

B - Le solide réel Cours - TD

Voici un support de cours rapide sur les défauts, suivi d'exercices d'applications, en lien étroit avec le cours.

Le terme de défaut est un terme générique : il désigne tous les facteurs qui conduisent à la perte de la périodicité infinie d'un cristal. Cependant, ce sont les défauts qui caractérisent les propriétés importantes et intéressantes des solides, comme nous l'avons vu pour la conduction des semi-conducteurs.

Nous allons étudier séparément les défauts physiques (survolés !) et les défauts chimiques.

Première partie

Défauts physiques [Collongue, Kittel, Smart]

I Défauts délocalisés (ou défauts 3D)

1 Phonons

1.1 Description physique

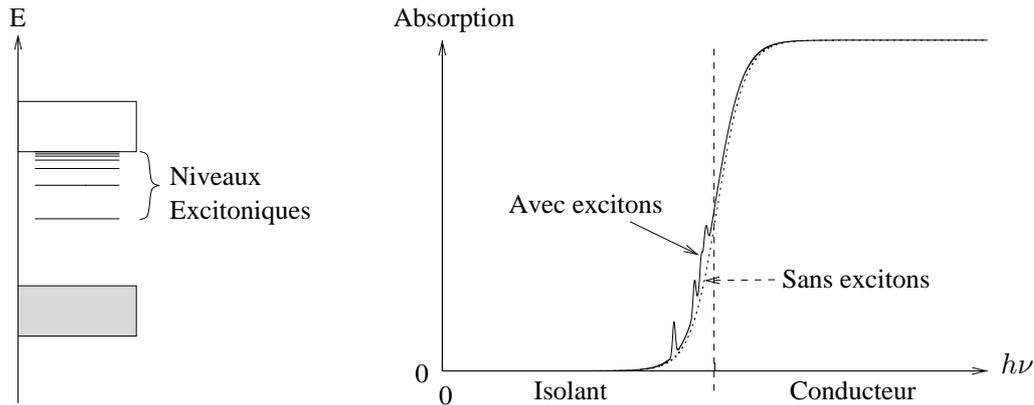
Les phonons correspondent aux vibrations collectives de tous les atomes constituant le cristal. Comme pour les électrons, ces vibrations s'organisent en bandes, que l'on appelle ici des *branches*. Dans le cas de composés, on distingue les branches acoustiques dans lesquelles les atomes de charges opposées vibrent ensemble, des branches optiques dans lesquelles les atomes de charges opposées vibrent presque en opposition de phase.

1.2 Applications

Il existe plusieurs modèles utilisant les phonons pour en déduire des propriétés du cristal comme l'estimation de la température de fusion.

2 Excitons

Les excitons proviennent de l'interaction coulombienne dans une paire électron/trou, pour former un système hydrogénoïde dont les niveaux d'énergie $E_n = -Ae^4/n^2$ sont situés sous la bande de conduction et constituent des niveaux supplémentaires d'absorption :



II Localisés

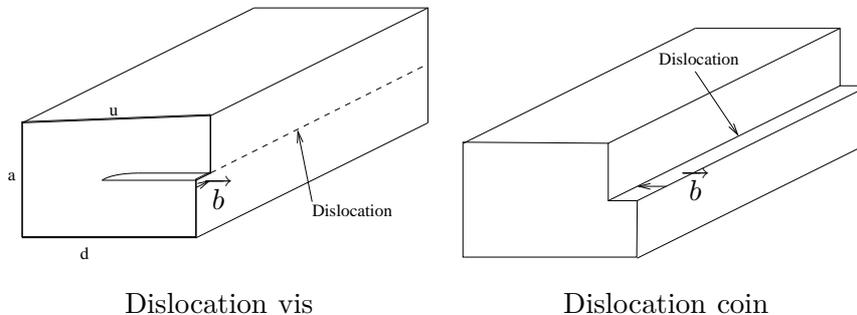
1 Défauts ponctuels (ou 0D)

Ces défauts seront décrits dans la partie sur les défauts chimiques.

2 Défauts linéaires (ou 1D)

2.1 Dislocations *coins* et *vis*

Une dislocation est un défaut 1D qui apparaît lors d'un glissement d'une partie du cristal. On caractérise une dislocation par le vecteur de glissement, appelé *vecteur de Burgers*, souvent noté \vec{b} . La portée d'une dislocation est typiquement de quelques mailles, environ 3 nm. On distingue deux cas : dans les **dislocations vis**, le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation, alors qu'il est perpendiculaire dans les **dislocations coin**. Ces deux cas sont représentés sur la figure ci-dessous :



Rq : L'origine de ces noms est plus facile à retenir si l'on remarque que dans une dislocation vis, le côté supérieur u du cristal semble tourner par rapport à d autour du côté a lors du glissement.

L'énergie associée à une dislocation est proportionnelle à $|\vec{b}|^2$. Ainsi, contrairement à la plupart des défauts, les dislocations ne sont pas stabilisantes et ne devraient pas exister dans un solide à l'équilibre. En fait, ces défauts sont souvent des précurseurs de problèmes plus profonds : c'est dans les dislocations que se logeront les impuretés ou que commencera la corrosion.

3 Défauts 2D

La grande majorité des matériaux solides (ex. : minéraux des roches, métaux) sont cristallisés et formés de grains (ou microcristaux) plus ou moins gros et contenant des im-

puretés.

3.1 Joints de grains

Les joints de grains représentent les interstices compris entre les microcristaux adjacents d'un matériau. La taille de ces microcristaux (ou grains) varie considérablement d'un échantillon à l'autre (souvent inférieure au micromètre, elle approche le mètre cube pour quelques cristaux de quartz ou de gypse (Muséum d'histoire naturelle de Paris), d'où le rôle souvent important de leurs zones de contact. On distingue deux cas :

Macles La zone de joints de grain est en fait nulle, les deux orientations sont images l'une de l'autre dans un miroir. Le miroir *est* le joint de grain.

Joints de faible désorientation L'orientation des plans se fait doucement. On peut voir cela comme un enchaînement de dislocations coins.

3.2 Plans de cisaillement

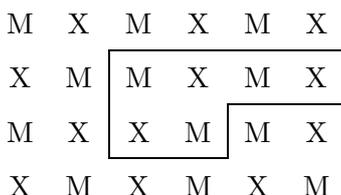
Si une dislocation s'étend sur une très grande distance, on observe un glissement de part et d'autre pour supprimer la dislocation. De telles perturbations, visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquentes dans les oxydes supérieurs des éléments de transition, le cisaillement provoquant une réduction partielle du degré d'oxydation du cation.

3.3 Fautes d'empilements

L'ordre des plans de la séquence est modifié ; par exemple : ...ABCACABCABC...
On peut voir la macle comme un défaut d'empilement : ...ABCABCACBACBA..., où A représente le miroir.

3.4 Parois d'antiphase

Ce défaut n'est présent que dans les composés :



Deuxième partie

Défauts Chimiques

III Ponctuels

Ces défauts sont, selon le cas, de type atomique (lacune, atome interstitiel, impureté), de type électronique (électrons, trous) ou leurs associations. Ces défauts, étudiés dans ce qui suit, s'avèrent de loin les plus importants tant en nombre que par leurs conséquences ; ils perturbent le réseau sur quelques distances interatomiques (de 200 à 600 pm).

On distingue souvent les défauts intrinsèques qui ne modifient pas la composition globale du composé, des défauts extrinsèques, créés par des atomes étrangers insérés dans le réseau.

1 Intrinsèques

Ce sont les défauts de Frenkel, Schotky, Anti-Schotky. Nous démontrerons sous peu que la présence de ces défaut est une nécessité thermodynamique.

La notation recommandée par l'IUPAC¹ est celle de Kröger-Vink. Les dernières recommandations de l'IUPAC, publiées en 2005 pour la chimie inorganique, sont rassemblées dans le « Red Book », disponible sur l'EPI. L'extrait concernant la notation de Kröger-Vink est fourni à la fin de ce polycopié. On peut résumer cette notation par : $A_{Y,x}^c$ où

A est la nature du défaut : le nom des atomes/ions, V pour les lacunes (Vacance),² e' pour les électrons libres et h• pour les trous positifs libres.

Y est la position : le nom de l'atome/ion qu'il remplace, i pour un site interstitiel. Lorsque plusieurs sites interstitiels sont possibles, on peut utiliser les symboles tet, oct et dod pour les sites respectivement tétraédriques, octaédriques et dodécaédriques.

Dans le cas des oxydes ou des sulfides, on peut réduire le nombre d'indices en désignant les sites tétraédriques par (), les sites octaédriques par [] et les sites dodécaédriques par {}.

Exemple : $Mg_{tet}Al_{oct,2}O_4$ ou $(Mg)[Al_2]O_4$ indique une spinelle normale, $Fe_{tet}Fe_{oct}Ni_{oct}O_4$ ou $(Fe)[FeNi]O_4$ correspond à la spinelle inverse $NiFe_2O_4$.

c est la charge du défaut. Conventionnellement, on ne considère que l'écart de leur charge à celle du cristal parfait, variation qui définit la **charge effective** du défaut. Elle se détermine en comparant la charge du défaut (souvent le degré d'oxydation du métal) au niveau de référence que constitue le cristal parfait.

Un défaut est neutre si, placé dans une position donnée, il possède strictement la charge électrique du cristal parfait en ce lieu. Sa charge effective est alors nulle.

- s'il y a eu oxydation en ce lieu par rapport au cristal parfait, le défaut dispose d'une charge effective positive égale au nombre d'électrons perdus par le site ;
- s'il y a eu réduction en ce lieu par rapport au cristal parfait, le défaut dispose d'une charge effective négative égale au nombre d'électrons gagnés par le site.

L'indication de la charge se représente en portant en exposant du symbole du site des points (•) si le site a perdu d'électrons, ou des primes (') s'il en a gagné. Pour les défauts neutres, on peut soit ne rien indiquer, soit utiliser \times .³

Exemples :

- $M^{n\bullet}$ ou $V^{n'}$. Si n=2, on peut aussi doubler les symboles : X'' .
- Pour un électron situé sur un site anionique (centre F par exemple), il n'y a pas de charge effective, on note donc e_{Cl}^{\times} .

Dans le cas où le cristal non perturbé contient un élément présentant plusieurs degrés d'oxydation, on peut aussi utiliser les charges formelles. Par exemple : $La_{La,1-3x}^{2+}La_{La,2+2x}^{3+}V_{La,x}(S^{2-})_4$.

Illustration de cette notation pour le composé AgCl, on a :

- Ag_{Ag} et Cl_{Cl} : les ions normaux ;
- Ag_i^{\bullet} , Cl_i' : des ions interstitiels ;
- Des défauts de Schottky : $(V'_{Ag}, V^{\bullet}_{Cl})^{\times}$. Dans ce cas, la formule complète du composé est $Ag_{Ag,1-x}V'_{Ag,x}Cl_{Cl,1-x}V^{\bullet}_{Cl,x}$;
- Des défauts de Frenkel : $(V^{\bullet}_{Cl}, Cl'_i)^{\times}$.

Pour conclure, des associations de défauts identiques sont également envisageables ; elles

¹et donc par le jury.

²Vous noterez l'italique, recommandation de l'IUPAC pour ne pas le confondre avec le symbol V du vanadium. L'IUPAC reconnaît aussi le symbole □ mais ne le recommande pas.

³Certains livres utilisent o à la place de • ou * à la place de ×. J'utilise ici la notation recommandée par l'IUPAC.

aboutissent à la formation de groupements atomiques (ou clusters) caractérisés par la présence soit de dilacunes, trilacunes, . . . , soit d'insertions multiples, dans des positions localisées de part et d'autre d'une même position normale.

2 Extrinsicèques

On peut introduire des lacunes ou des atomes/ions interstitiels par dopage. Par exemple, par chauffage d'un cristal de NaCl en présence d'une vapeur de métal alcalin, on formera des centres colorés. Un centre coloré, aussi appelé *centre F* est un électron piégé dans une lacune. Ce nom provient du mot allemand Farbe qui signifie couleur. Il se comporte comme un système hydrogénoïde dont la couleur ne dépend *que du système hôte*. La formation d'un centre F résulte d'un phénomène complexe, qui sera décrit dans le cadre de l'exercice I. Au final, on obtient un électron piégé dans une lacune anionique que l'on note e_{Cl} ou V_{Cl}^{\times} . Pour votre culture générale, un centre F est jaune pour NaCl, violet pour KCl et bleu-vert pour KBr.

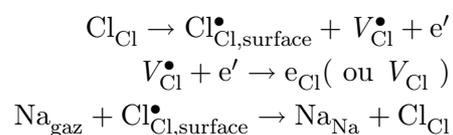
Exercice I⁴

3 Réactions faisant intervenir des défauts

Lorsque l'on veut écrire les réactions de formation ou d'associations des défauts, il faut respecter trois règles :

1. Conservation des sites, i.e. conservation du rapport entre le nombre de sites anioniques et cationiques ;
2. Conservation de la masse ;
3. Conservation de la charge.

Par exemple, l'équation de formation d'un centre F, s'écrit :



Il existe aussi d'autres centres, comme par exemple les centres H : $(\text{Cl}_2)_{\text{Cl}}$ dans un site anionique, qui proviennent de la réaction $\text{Cl}_{\text{Cl}}^{\bullet} + \text{Cl}_{\text{Cl}} \rightarrow (\text{Cl}_2)_{\text{Cl}}$.

4 Influence sur les paramètres de maille

La présence d'un défaut provoque toujours une distorsion locale du réseau, les atomes voisins se déplaçant quelque peu. Le volume de la maille élémentaire qui renferme le défaut varie par rapport à celui d'une maille de cristal parfait : il diminue de quelques pour cent, dans le cas de lacune, et augmente jusqu'à vingt pour cent, dans celui d'interstitiel.

De même, l'introduction d'une impureté I provoque, d'après la loi de Végard une variation du volume en relation directe avec la taille des espèces E et I. À cette réserve près, nous ne ferons aucune différence entre l'espèce E et l'impureté I.

La **loi de Végard** exprime le fait que les paramètres cristallins d'une solution solide de type A_{1-x}B_x varient linéairement avec le taux de substitution x de A par B.

⁴Par la suite, j'indiquerais les exercices concernés dans la marge

5 Défauts dans un composé stœchiométrique

Les structures de composés stœchiométriques impliquent l'existence en nombre égal de charges positives et négatives. Si un défaut ponctuel chargé se forme dans un composé stœchiométrique de composition nominale MX, il existe nécessairement un défaut de charge opposée pour maintenir la neutralité du réseau. Parmi tous les défauts de structure, susceptibles d'induire un désordre atomique interne dans un composé stœchiométrique, seuls deux d'entre eux, les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel, sont présents en quantité notable dans les halogénures alcalins et les oxydes bivalents des métaux de transition.

Exemple : Globalement, il existe six types de défauts de structure, susceptibles d'induire un désordre atomique interne dans un halogénure alcalin stœchiométrique MX :

- existence simultanée de lacunes cationiques et anioniques : $(V'_M, V''_X)^\times$
- ions de même nature absents et en position interstitielle : $(V'_M, M_i^\bullet)^\times$ ou $(V''_X, X_i^\bullet)^\times$
- permutation ionique : $(M_X^{\bullet\bullet}, X_M^{\prime\prime})^\times$
- lacunes et ions déplacés pour le même type d'ion : $(V'_M, M_X^{\bullet\bullet})^\bullet$ ou $(V''_X, X_M^{\prime\prime})'$
- ions interstitiels et déplacés : $(M_X^{2\bullet}, X_i^\bullet)^\bullet$
- cations et anions interstitiels : $(M_i^\bullet, X_i^\bullet)^\times$

5.1 Nécessité des défauts

La création de défauts ponctuels dans un réseau cristallin parfait provoque un désordre interne dans le cristal. L'entropie étant une mesure de ce désordre, l'entropie $S_{réel}$ d'un cristal présentant des défauts est toujours supérieure à celle du cristal parfait, de sorte que les défauts abaissent le terme entropique de l'enthalpie libre G. En revanche, la création d'un défaut est généralement endothermique, ce qui tend à augmenter G.

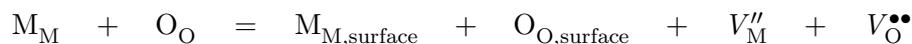
Comme toujours, les deux phénomènes se compensent partiellement en fonction de la concentration c_D en défauts et passant toujours par un minimum pour une valeur non nulle de c_D . Cette valeur représente la concentration d'équilibre vers laquelle évolue naturellement le cristal. Si la température augmente, ce minimum de l'enthalpie libre se déplace vers les valeurs croissantes de c_D .

Conclusion classique : Tout cristal a une tendance naturelle à acquérir des défauts ponctuels.

5.2 Défauts de Schottky

Les défauts de Schottky correspondent à la présence de lacunes cationiques V_M et/ou anioniques V_X au sein de l'édifice cristallin ou matrice. Leur création dans un composé de type AB requiert donc le transfert vers l'extérieur d'une paire cation-anion en position normale dans le réseau. En réalité, ces lacunes se forment à la surface du matériau, puis diffusent dans le cristal tout entier où elles sont finalement distribuées statistiquement.

En partant d'une paire cation-anion, il faut admettre que la formation de la paire de Schottky provoque la création de deux nouveaux sites. Pour un oxyde MO, l'équation globale est du type :



Puisque le cristal est supposé parfait en dehors du lieu de formation des lacunes, on ne peut pas distinguer les sites de surfaces des autres sites. En désignant par \underline{Q} le cristal parfait,

l'équation précédente devient :

$$\underline{Q} = V_M'' + V_O^{\bullet\bullet}$$

On note $\Delta_r H_S^0$ l'enthalpie standard de formation du défaut de Schottky. Un peu de mathématique conduit à la concentration en défauts de Schottky :

$$n_{Schottky} \approx N \exp - \left(\frac{\Delta_r H_S^0}{2kT} \right),$$

où N est le nombre de sites du réseau.

Ex. II

Exercice : Démontrer ce résultat en utilisant l'approximation de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$.

5.3 Défauts de Frenkel

Les défauts de Frenkel résultent de la présence simultanée d'une lacune d'une espèce donnée et de cette même espèce en position interstitielle. À la différence du défaut de Schottky, un défaut de Frenkel peut se former directement au sein du cristal, c'est-à-dire sans transfert d'espèce hors de la matrice.

Dans une structure où existent des défauts de Frenkel, les défauts prédominants peuvent théoriquement être d'origine cationique ou anionique ; l'expérience montre qu'en réalité, les anions, du fait de leur taille importante, s'avèrent peu sensibles à ces processus.

Ainsi, au cours de la formation d'une paire de Frenkel, un cation M^{n+} transite d'un site normal en site interstitiel. Si lui-même et la lacune correspondante sont chargés identiquement, l'équation de formation s'écrit alors, pour un oxyde MO :



Un cristal qui présente un désordre de Frenkel pour un type d'atome doit cependant en conserver le nombre total constant. Il contient donc une concentration identique en lacunes et en ions interstitiels, ce qui qualifie ces défauts de symétriques. En notant $\Delta_r H_F^0$ l'enthalpie standard de formation du défaut de Frenkel, on trouve que la concentration en défauts est :

$$n_{Frenkel} \approx \sqrt{NN_i} \exp - \left(\frac{\Delta_r H_F^0}{2kT} \right),$$

où N est le nombre de sites du réseau et N_i le nombre de sites interstitiels.

Ex. II

Exercice : Démontrer ce résultat en utilisant l'approximation de Stirling.

En conclusion, les défauts de Schottky et Frenkel peuvent être simultanément présents dans un composé stœchiométrique, même si l'un d'entre eux prédomine le plus souvent. Une bonne approximation consiste à admettre que la présence de défauts de Schottky est favorisée dans les cristaux lorsque cations et anions ont des tailles comparables, alors que celle de défauts de Frenkel se satisfait de tailles atomiques différentes. Un accroissement de température favorise également la création de défauts de Schottky.

Applications : conduction ionique, centres colorés, germination ... et photographie ! En effet, dans le bromure d'argent, quelques ions Ag^+ quittent leur site octaédrique normal pour aller occuper des sites tétraédriques du réseau CFC des ions bromure Br^- . C'est l'existence des défauts de Frenkel qui confère au bromure d'argent ses propriétés fort utiles en photographie : il suffit que le cristal contienne quelques p.p.m. d'ions Ag^+ en position interstitielle (Ag_{tet}^+ pour être rigoureux) pour que ceux-ci puissent favoriser les réactions rédox qui conditionnent le développement photographique en provoquant la création d'une image latente.

IV Non-Stœchiométrie

Ex. V-III

Le phénomène de non-stœchiométrie est un phénomène naturel. Il est très souvent présent. On peut voir les composés non-stœchiométriques comme une généralisation des composés définis : au lieu d'avoir une seule composition x_{def} stable, on peut varier leur composition sur une plage plus grande.⁵ La non-stœchiométrie est équivalente à la présence de défauts ponctuels, l'écart à la stœchiométrie étant une mesure directe de la concentration de ceux-ci.

1 Plusieurs types

On peut distinguer trois mécanismes pour former un composé non-stœchiométrique :

– Par substitution : formation d'une solution solide de substitution SSS. Formule $A_{1+x}B_{1-x}$
Ce cas est généralement rencontré lorsque A et B cristallisent dans des réseaux très proches, comme c'est souvent le cas des métaux.

– Par insertion : formation d'une solution solide d'insertion SSI. Un exemple est donné par la comparaison des composés AB que le nickel donne avec les éléments de la colonne 15 :

– l'arséniure de nickel (ou nickeline) NiAs est un composé défini de fraction molaire $x_{Ni} = 0,50$. Dans cette structure, les atomes de nickel occupent tous les sites octaédriques O d'un réseau hexagonal H d'atomes d'arsenic.

– l'antimoniure de nickel NiSb cristallise avec une structure voisine, mais cette fois la fraction molaire varie ($x_{Ni} \in [0,50; 0,54]$, à 300 K). C'est donc une solution solide.

L'explication de cette différence de comportement tient en la taille relative de l'arsenic ($R_{As} = 139$ pm) et de l'antimoine ($R_{Sb} = 159$ pm). Il en résulte alors une occupation différente par le nickel ($R_{Ni} = 125$ pm) des sites cristallographiques d'un réseau hexagonal compact ($Z=2$) du non-métal :

– dans NiAs, le nickel ne peut occuper que des sites octaédriques (O=2) du réseau, les saturant d'ailleurs complètement ;

– dans NiSb, il peut en outre pénétrer dans les sites tétraédriques (T=4) du réseau, sites normalement inoccupés dans la structure de type nickeline. Le nickel excédentaire se place donc en position interstitielle, d'où le nom de S.S.I. donné à de telles phases.

Dans une S.S.I., il est donc important de bien connaître la quantité d'atomes en position interstitielle. Pour un composé de type AB, cette quantité se visualise facilement en écrivant la formulation du composé AB_{1+x} où x représente l'écart à la stœchiométrie.

– Par soustraction : formation d'une solution solide lacunaire SSL.

L'exemple le plus connu est celui de la wüstite, oxyde de fer (II) de structure NaCl. De formule théorique FeO, elle n'existe que pour des fractions molaires $x_{Fe} \in [0,45; 0,49]$, soit des formules réelles allant de $Fe_{0,83}O$ à $Fe_{0,96}O$. Nous y reviendrons en TD.

La formulation d'une S.S.L. doit à la fois rappeler celle de la structure cristalline avec laquelle elle cristallise et préciser le taux d'occupation statistique de chaque site. Dans ce type de solutions solides, l'un des constituants, A par exemple, se trouve à des concentrations égales ou inférieures à celle correspondant au composé stœchiométrique, d'où la formule $A_{1-x}B$.

En pratique, les SSI et SSL sont juste appelées phases non-stœchiométriques.

⁵Si la plage s'étant de 0 à 1, alors on a une solution solide traduisant la miscibilité totale des deux éléments du composé.

2 Règles de Hume-Rothery (2^e lecture)

Dans le cas où A et B sont des métaux partiellement miscibles, il existe une série de phases appelées *phases intermétalliques*, de structures particulières et qui se retrouvent pour de nombreux systèmes. Les conditions générales de ces phases ont été rationalisées par Hume-Rothery, qui a montré que chacune d'elles se développe autour de la composition A_mB_n . Le type de structure est donnée par :

$$C_e = \frac{am + bn}{m + n}$$

où a et b sont les nombres d'électrons de valence de A et B, sauf pour la colonne du Fer où on considère $a = 0$. On distingue trois phases particulièrement fréquentes :

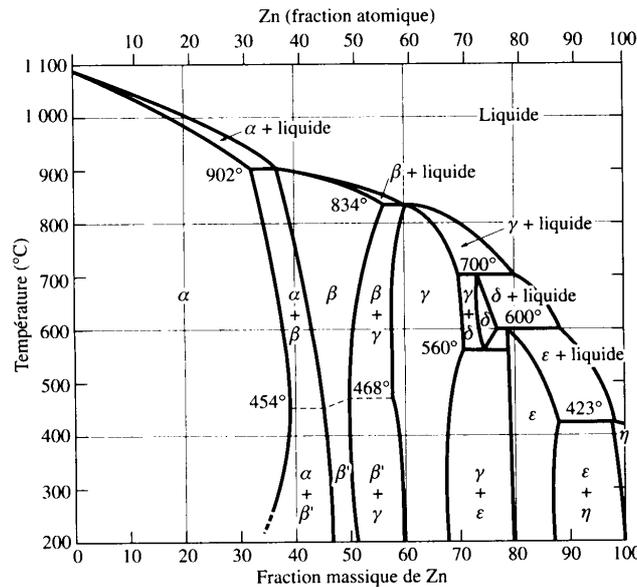
phase β : Solution solide désordonnée de structure cubique centrée (CC), caractérisée par $C_e = \frac{21}{14} = 1,5$. Désordonnée signifie qu'un site est occupée aléatoirement par un atome A ou un atome B.

À basse température, il peut arriver qu'on observe une transition vers une phase β' qui est une phase CC ordonnée : la plupart des atomes A occupent un réseau Cubique Simple et la plupart des atomes B occupent un réseau Cubique Simple en alternance avec celui de A.

phase γ : Structure cubique à face centrée, caractérisée par une maille géante à 52 atomes au lieu des 4 habituels. Adoptée lorsque $C_e \approx \frac{21}{13}$.

phase ϵ : Structure de type hexagonal compact. Adoptée lorsque $C_e \approx \frac{21}{12}$.

Ci-dessous, une petite illustration de ces règles pour le diagramme binaire Cu/Zn :



Ces règles s'expliquent (presque) simplement par la théorie des bandes des électrons quasi-libres. Ceci est décrit dans le chapitre *Alliages* du Kittel. En deux mots : la transition de phase est observée lorsque la sphère de Fermi devient tangente à la zone de Brillouin. En effet, dans ces cas là, rajouter des électrons coûte cher et il est plus favorable de passer à une phase moins compacte pour laquelle la zone de Brillouin correspond à un C_e plus grand. La tangence entre la sphère de Fermi et la zone de Brillouin se fait pour $n \approx 1,36$ pour un réseau CFC, $n \approx 1,48$ pour un réseau CC, $n \approx 1,54$ pour la phase γ et $n \approx 1,69$ pour un réseau HC.

3 Distinction entre les différents types

Expérimentalement, on utilise des mesures de la densité pour identifier le type de composés non-stœchiométrique. On compare la variation de la densité mesurée avec celle prédite théoriquement en utilisant la Loi de Végard : dans tous les cas, on observe une variation continue des paramètres de mailles en fonction de la composition.

$$\text{SSS } A_{1-t}B_{1+t}. \quad x_B = \frac{1+t}{2} \text{ et } \rho_S = \rho_0 + k_1(2x_B - 1)$$

$$\text{SSI } AB_{1+u}. \quad x_B = \frac{1+u}{1-u} \text{ et } \rho_I = \rho_0 + k_2 \frac{2x_B - 1}{1 - x_B}$$

$$\text{SSL } A_{1-v}B. \quad \rho_L = \rho_0 - k_3 \frac{2x_B - 1}{x_B}$$

L'identification du type de non-stœchiométrique permet ensuite de proposer le type de défauts majoritaires, et donc de mieux comprendre la structure du cristal.

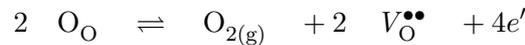
4 Les oxydes des métaux de transition

Les composés non-stœchiométriques, comportant par exemple un métal M et un non-métal X, se regroupent en deux catégories selon leur place par rapport à la composition stœchiométrique. Ces catégories sont souvent identifiées par référence au non-métal :

- les composés sous-stœchiométriques, quand $u' < u$, déficitaires en non-métal X (lacunes anioniques) ou excédentaires en métal M (insertion cationique). On rencontre ce cas surtout lorsque le métal peut être facilement réduit comme pour CeO_2 ;
- les composés sur-stœchiométriques, quand $u' > u$, excédentaires en non-métal X (insertion anionique) ou déficitaires en métal M (lacunes cationiques). On rencontre ce cas lorsque le métal peut être facilement oxydé comme FeO .

4.1 Les oxydes sous-stœchiométriques MO_{n-x}

Ces oxydes sont déficitaires en oxygènes : soit V_O , soit M_i ou les deux. Le plus souvent V_O :



En appliquant la loi d'action de masse, on obtient : $K = \frac{P_{\text{O}_2} n^6}{P^0 \frac{n^6}{4}}$ soit $n \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$

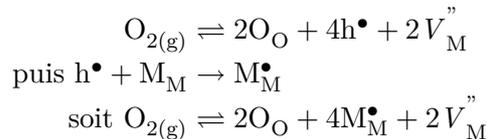
Exercice : Démontrer ce résultat. On justifiera que l'on puisse écrire $a(\text{O}_O) = 1$.

Ex. V

Ce mécanisme est, par exemple, celui de l'oxyde de zirconium, ou zircon, lacunaire en oxygène ZrO_{2-x} ; sa formulation électronique s'écrit $\text{Zr}_{\text{Zr},2x}^{3+} \text{Zr}_{\text{Zr},1-2x}^{4+} \text{O}_{\text{O},2-x} \text{V}_x^{2\bullet}$. Nous y reviendrons en TD.

4.2 Les oxyde sur-stœchiométriques M_{1-x}O_n

Le plus souvent lacune en M :



d'où $p \propto P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}}$.

Ex. VI

Ce mécanisme est, par exemple, celui de l'oxyde de nickel Ni_{1-x}O lacunaire en nickel. Sa formulation électronique s'écrit $\text{Ni}_{\text{Ni},1-3x}^{2+} \text{Ni}_{\text{Ni},2x}^{3+} V_{\text{Ni},x}'' \text{O}$.

Ce mécanisme décrit parfaitement la non-stœchiométrie de tous les oxydes MO de type NaCl sauf la wüstite FeO où le problème est plus complexe . . . comme nous le verrons en TD !

4.3 Influence du champ cristallin

Ex. IV

Puisque l'on crée des sites qui interagissent avec leur environnement, le calcul de la stabilisation due au champ cristallin permet de prévoir la location des défauts.

4.4 Le cas du monoxyde de fer FeO

Ex. III

Vous aurez sûrement déjà remarqué le rôle prépondérant des oxydes de fer dans la chimie du solide : la wüstite FeO comme prototype de la non-stœchiométrie, et la magnétite Fe₃O₄ comme prototype de la spinelle inverse magnétique.

L'exercice III montre qu'une écriture de Fe_{1-x}O est (Fe_z³⁺)_{Td} [Fe_{1-3x}²⁺ (Fe³⁺)'_{2x-z} (V''_{Fe})_x]_{Oh} {O}.
Si on associe Fe³⁺_{Td} + Fe³⁺_{Oh} + Fe²⁺_{Oh}, on retrouve une composition proche de la spinelle Fe₃O₄ : on a un changement local de la structure, on parle de *micro-domaine*.

Troisième partie

Exercices autour des défauts

I Centres colorés dans les halogénures alcalins

Si on irradie des cristaux d'halogénures alcalins avec des photons d'énergie suffisante (par exemple des rayons X ou γ), ils se colorent. La raison de cette coloration est la suivante : un photon est capable d'éjecter un anion de son site, laissant à la place un site inoccupé appelé lacune. Cette lacune anionique, entourée d'ions positifs est très électronégative : elle tend à piéger un électron (ce qui restitue localement l'électronneutralité du cristal). Un tel électron piégé est susceptible d'occuper divers états entre lesquels il peut transiter. Il peut être excité à partir de son état fondamental, donc absorber la lumière. D'où la coloration du cristal. L'ensemble (lacune + électron) est appelé centre F.

On donne ci-dessous les énergies d'absorption ϵ expérimentales des centres F (en eV) et les paramètres de maille a (en pm) des halogénures alcalins

	LiF	NaF	KF	
ϵ	5,0	3,6	2,7	
a	402	463	535	
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
ϵ	3,1	2,7	2,2	2,0
a	514	564	629	658
	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
ϵ	2,7	2,3	2,0	1,8
a	550	598	660	689

1. Citer une autre façon d'obtenir des centres F.
2. Citer d'autres défauts similaires aux centres F.

3. Analyse des mesures expérimentales.

a désigne le paramètre cristallin, c'est à dire la taille de l'arête du cube élémentaire dans la structure du type NaCl. La distance entre deux ions de signe opposé est $a/2$.

Montrer que l'énergie de première excitation ϵ peut se mettre sous la forme très générale : $\epsilon = K \cdot a^n$.

Déterminer la valeur de n et la valeur numérique de la constante K si ϵ est exprimé en électron volt et a en picomètre. Cette loi s'appelle la loi de Mollwo-Ivey. Cette loi suggère aussitôt un modèle : on observe que l'énergie des transitions ne dépend que de la nature du cristal que par l'intermédiaire de la taille de la maille cristalline. La structure du centre F doit donc être la même pour tous les halogénures alcalins.

4. Modèle simple

Le modèle le plus simple d'un centre F consiste à assimiler le potentiel créé par les cations entourant l'électron du centre F à une 'boîte cubique à murs verticaux', c'est à dire une boîte où règne un potentiel constant, pris par exemple égal à zéro, tandis que le potentiel est infini à l'extérieur de la boîte. Dans un premier temps, l'arête de la boîte sera celle de la maille cristalline. En prenant l'origine des coordonnées sur un sommet du cube, le potentiel est donc :

$$\begin{aligned} V &= 0 && \text{pour } 0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a \\ V &= \infty && \text{pour } x < 0, y < 0, z < 0, x > a, y > a, z > a \end{aligned}$$

4.1. Écrire l'équation de Schrödinger décrivant le comportement d'un électron dans ce potentiel.

4.2. Résoudre cette équation en posant $\Psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$ (séparation des variables) et montrer que :

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{p\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{q\pi}{a}z\right) && \text{avec } n, p, q \text{ entiers} \\ E(n, p, q) &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n^2 + p^2 + q^2) \end{aligned}$$

On rappelle que Ψ est continue et que $\int \Psi^2 d\tau = 1$ sur tout le domaine. Donner l'expression des fonctions propres de l'énergie de l'état fondamental et du premier état excité.

4.3. Donner les énergies E_1 et E_2 respectivement de l'état fondamental et de l'état excité.

4.4. En admettant que l'absorption lumineuse est due à la transition $E_1 \rightarrow E_2$ des électrons des centres F, exprimer l'énergie ϵ du pic d'absorption en fonction du paramètre cristallin a . Montrer que l'on retrouve la loi de Mollwo-Ivey. Conclusions ?

II Oxyde de Calcium 1998C-III

Données :

\ln : logarithme népérien

Formule de Stirling : $\ln(N!) = N \ln(N) - N$ pour N grand devant 1.

Constante de Boltzmann : $k = 1,387 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(\text{O}) = 15,99$; $M(\text{Zr}) = 91,22$; $M(\text{Ca}) = 40,08$

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Rayons ioniques : $R(\text{Ca}^{2+}) = 114 \text{ pm}$; $R(\text{Zr}^{4+}) = 98 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 126 \text{ pm}$

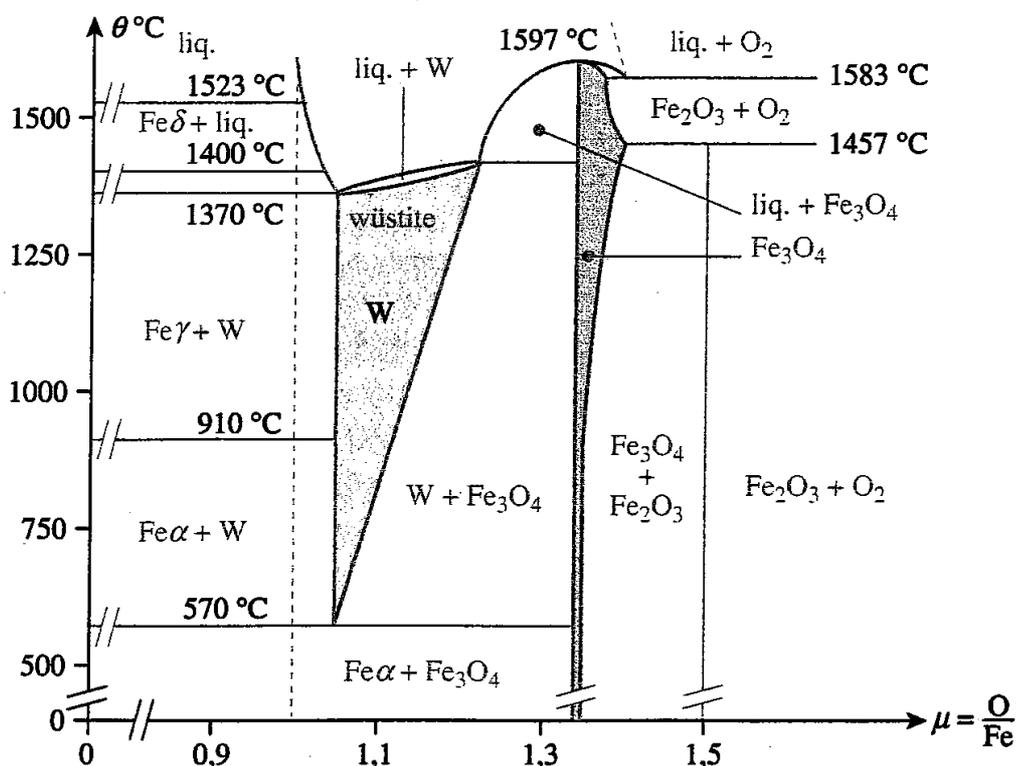
L'oxyde de calcium est un oxyde stœchiométrique de type NaCl.

1. Représenter schématiquement une maille cristalline de cette structure.
2. Quels sont les deux principaux défauts ponctuels prévisibles ? Les décrire brièvement. Compte tenu de la valeur des rayons ioniques, lequel sera prédominant ?
3. Nous allons admettre qu'il ne se forme effectivement qu'un seul type de défauts et qu'ils n'interfèrent pas entre eux. Soit $\Delta_f H^0$ l'enthalpie de formation standard d'une mole de défauts, n le nombre de défauts par unité de volume à la température T et N le nombre de sites cationiques (ou anioniques) par unité de volume.
 - 3.1. Quel est le nombre de façons Ω de distribuer aléatoirement ces n défauts dans le cristal réel ?
 - 3.2. La présence de ces défauts a une influence sur l'entropie du système. Laquelle ? Montrer, en utilisant la formule de Stirling, que ΔS , variation d'entropie entre le cristal parfait sans défaut et le cristal réel, peut se mettre sous la forme :

$$\Delta S = 2k [N \ln(N) - (N - n) \ln(N - n) - n \ln(n)]$$
 - 3.3. Donner l'expression de la variation d'enthalpie libre du système entre le cristal parfait sans défaut et le cristal réel. Sachant que pour un cristal évoluant à P et T fixés, le nombre n de défauts par unité de volume minimise l'enthalpie libre du système, donner la relation liant n à $\Delta_f H^0$.
 - 3.4. Calculer le nombre n de défauts pour un cristal de 0,8 g à 298 K, 500 K et 1000 K. Conclusion ? On donne : $\Delta_f H^0 = 294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

III Le monoxyde de fer

1. Quelle est la structure de l'oxyde de fer FeO parfait ?
2. La figure ci-dessous donne le diagramme binaire fer-oxygène sous pression de 1 atmosphère. x désigne le rapport du nombre d'atomes d'oxygène et de fer.



- 2.1. Le monoxyde de fer stœchiométrique peut-il exister ?
- 2.2. Ecrire les équations de réaction des équilibres isothermes aux frontières du domaine de la wüstite, correspondant à la formule notée FeO_x, déterminées par des valeurs x_1 et x_2 du paramètre x .
3. Un échantillon de wüstite, placé à 700°C au contact de l'air présente les caractéristiques suivantes :
 - pourcentage massique en fer : 76,57%
 - paramètre de la maille cristalline de type NaCl : $a = 0,4307$ nm
 Données : $M_{Fe} = 55,847$ g mol⁻¹ et $M_O = 15,999$ g mol⁻¹.
 - 3.1. La formule FeO convient-elle rigoureusement pour cet échantillon ?
 - 3.2. Donner (en les justifiant) les trois formules générales non stœchiométriques pouvant a priori rendre compte du défaut observé.
 - 3.3. Calculer les masses volumiques de l'échantillon associées à chacune de ces formules.
 - 3.4. La masse volumique obtenue expérimentalement est de 5700 kg·m⁻³.
 - 3.4.1. Montrer que l'une des trois formules précédentes peut être immédiatement écartée.
 - 3.4.2. Compte tenu de la très faible incertitude sur les résultats expérimentaux, identifier sans ambiguïté la formule de cet échantillon et donner sa formule exacte.
 - 3.4.3. Conclure sur la nature réelle du défaut dans la wüstite.
4. La neutralité électrique de la wüstite est expliquée par la présence d'ions fer(III). On peut représenter la wüstite par une formule (Fe α ²⁺Fe β ³⁺□ γ)O.
 - 4.1. Expliciter le symbole □ et exprimer α , β et γ en fonction de y dans la formule Fe_{1-y}O.

- 4.2. Application numérique dans le cas de l'échantillon traité précédemment. Calculer le rapport β/γ .
5. Relier, à l'équilibre, la concentration en impuretés Fe^{3+} à la pression partielle en dioxygène au contact de l'échantillon.
6. La structure de la wüstite fait encore l'objet de débats. Il semble cependant qu'elle contienne différents types de clusters de défauts distribués à travers le cristal. Une possibilité est le *cluster de Koch-Cohen* dont la formule brute globale est $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$. Le nombre de lacunes octaédriques présentes dans ce cluster est de 13.
- 6.1. Représenter ce cluster par la formule $(\text{Fe}_\alpha^{2+}\text{Fe}_\beta^{3+}\square_\gamma)\text{O}$. Calculer le rapport β/γ .
- 6.2. Quel type de défaut non considéré jusqu'à présent peut expliquer la différence entre le rapport β/γ du cluster et celui de la wüstite calculé au 4.2 ?
- 6.3. On peut améliorer la formule $(\text{Fe}_\alpha^{2+}\text{Fe}_\beta^{3+}\square_\gamma)\text{O}$ de ce cluster en spécifiant les différents sites interstitiels occupés par les atomes de fer (octaédriques ou tétraédriques), qui devient alors : $(\text{Fe}_z^{3+})_{\text{Td}}(\text{Fe}_\alpha^{2+}\text{Fe}_\beta^{3+}\square_\gamma)_{\text{Oh}}\text{O}$. Exprimer α , β et γ en fonction de z et de y dans la formule Fe_{1-y}O . Application numérique pour ce cluster.

IV Le tétraoxyde de trifer ou oxyde magnétique

1. Décrire la structure spinelle des oxydes de type AB_2O_4 en termes d'assemblage d'ions oxyde et de sites occupés dans cet assemblage par les cations A^{2+} et B^{3+} en précisant à l'aide de schéma les positions et le nombre de sites octaédriques et tétraédriques pour une maille conventionnelle de l'assemblage des ions oxyde.
2. Distinguer la structure spinelle normale (exemple : Mn_3O_4) et la structure spinelle inverse (NiFe_2O_4). Donner les notations usuelles pour ces oxydes précisant la nature du remplissage des sites.
3. On suppose que l'ion oxyde se comporte dans ces exemples comme un ligand à champ faible. On note respectivement Δ_o et Δ_t les différences d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g du fer pour un environnement octaédrique et tétraédrique, et P l'énergie nécessaire pour appairer deux électrons.
- 3.1. Pour les cations des métaux de transition de configuration électronique d^4 à d^6 , déterminer, en fonction de Δ_o , Δ_t et P , les énergies de stabilisation dues au champ cristallin : W_o pour un environnement octaédrique et W_t pour un environnement tétraédrique.
- 3.2. En considérant que $|\Delta_t| = 4/9|\Delta_o|$, calculer la différence $W_o - W_t$ en fonction de Δ_o . Justifier la structure spinelle (normale ou inverse) de Mn_3O_4 et de Fe_3O_4 (magnétite).
4. Propriétés de ces oxydes
- 4.1. Quelles sont les propriétés électriques et magnétiques de la magnétite ?
- 4.2. Qu'appelle-t-on ferrites ? Citer quelques applications pratiques des ferrites.

V L'oxyde de zirconium 1998C-III

1. L'oxyde de zirconium, ou zircone, cristallise avec une structure de type fluorine.
- 1.1. Décrire la structure de la zircone en prenant un ion zirconium comme origine.
- 1.2. Quel est le nombre de motifs ZrO_2 par maille ?

- 1.3. Déterminer le paramètre de maille.
- 1.4. Calculer la masse volumique.
- 1.5. Quelle est la coordinence anion : cation ?
2. Expérimentalement la zirconne est un oxyde non stœchiométrique.
 - 2.1. Analyse théorique : nous supposons ici qu'elle peut présenter des lacunes cationiques ou anioniques.
 - 2.1.1. En utilisant la notation de Kröger-Vink, écrire l'équilibre de formation des lacunes anioniques, des lacunes cationiques.
 - 2.1.2. Donner l'expression de la loi d'action des masses associée à chaque équilibre.
 - 2.1.3. En déduire les relations donnant la concentration en électrons puis en trous en fonction de la pression en dioxygène.
 - 2.1.4. Quelle est, dans ces conditions, l'expression de la conductivité électrique ? de la zirconne ? (On admet que la mobilité ionique est négligeable).
 - 2.2. Analyse expérimentale : les valeurs des mesures de conductivité électrique effectuées à 1000°C pour différentes pressions en dioxygène sont données dans le tableau suivant :

P_{O_2} (Pa)	$1,00.10^5$	$8,28.10^3$	$7,64.10^2$	$1,21.10^2$	$1,00.10^1$	$1,18.10^{-1}$	$1,31.10^{-5}$
σ (S·m ⁻¹)	$8,91.10^{-3}$	$5,01.10^{-3}$	$2,82.10^{-3}$	$2,14.10^{-3}$	$1,26.10^{-3}$	$5,75.10^{-4}$	$3,98.10^{-4}$
P_{O_2} (Pa)	$1,81.10^{-9}$	$2,73.10^{-12}$	$1,51.10^{-14}$	$7,50.10^{-16}$	$1,78.10^{-17}$	$4,22.10^{-19}$	
σ (S·m ⁻¹)	$3,16.10^{-4}$	$3,02.10^{-4}$	$3,23.10^{-4}$	$3,63.10^{-4}$	$4,57.10^{-4}$	$6,31.10^{-4}$	

- 2.2.1. Tracer $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(P_{O_2})$.
- 2.2.2. Indiquer dans quels domaines de pression les hypothèses précédentes sont justifiées.
- 2.2.3. En déduire la pression $P_{O_2})_{eq}$ correspondant à la stœchiométrie de la zirconne.

VI L'oxyde de Nickel

L'oxyde de Nickel NiO, de type NaCl, est vert lorsqu'il est stœchiométrique ; il prend une coloration noire et devient non-stœchiométrique par chauffage à l'air. Exprimée sous la forme NiO_u, cette non-stœchiométrie peut *a priori* résulter aussi bien pour l'un ou l'autre des deux ions, de la création de lacunes ou d'une insertion.

1. Établir les quatre équations de formation de défauts possibles.
2. L'oxyde de nickel non-stœchiométrique est semi-conducteur de type p.
 - 2.1. Montrer que cette indication suffit pour éliminer certaines hypothèses.
 - 2.2. Proposer une méthode permettant alors de trancher en faveur du mécanisme réel.
 - 2.3. Écrire la formule cristallographique mettant en évidence les degrés d'oxydation des différents ions, les défauts dominants étant des lacunes d'ions métalliques.