

## Les défauts ponctuels dans les cristaux

par Ph. FLEURY,

*Lycée Saint-Louis*

44, boulevard Saint-Michel, 75006 Paris.

---

### I. INTRODUCTION.

Le Petit Larousse Illustré définit un cristal comme « un corps solide pouvant affecter une forme géométrique bien définie et caractérisé par une répartition régulière et périodique des atomes ». Cette définition satisfait parfaitement le cristallographe qui la résume en disant qu'un cristal est un réseau tridimensionnel.

Quand on y regarde de plus près, on s'aperçoit que ces solides sont moins réguliers qu'on le laisse croire. Le réseau est loin d'être parfait.

Un cristal contient d'abord des impuretés. Si nous explorions un cristal de chlorure de sodium, il nous arriverait de découvrir de temps en temps un ion magnésium ou un ion calcium remplaçant un ion sodium. Les impuretés sont très difficiles à éliminer ; leur disparition complète est impossible, mais les chimistes ont mis au point des techniques permettant d'obtenir des matériaux de très haute pureté. Dans la suite, nous négligerons ce type de défaut ; nous supposerons que nous possédons des corps rigoureusement purs.

La belle ordonnance des plans réticulaires que l'on décrit toujours souffre également de quelques anomalies. Par exemple, il peut arriver qu'un plan réticulaire se termine brusquement, les deux plans de même type qui l'entourent se resserrant (fig. 1).

Nous ne parlerons pas non plus de ce type de défauts, dits défauts bidimensionnels. Ils sont cependant très importants, leur présence ayant une influence considérable sur les propriétés mécaniques des cristaux ; des cristaux métalliques par exemple.

Dans cet article, nous considérerons que le réseau cristallin est géométriquement parfait et nous nous intéresserons uniquement à ce qu'on appelle *les défauts ponctuels*. Ils sont ainsi appelés car leur présence n'affecte qu'un volume très petit autour d'un nœud du réseau, quelques rayons atomiques ou ioniques.

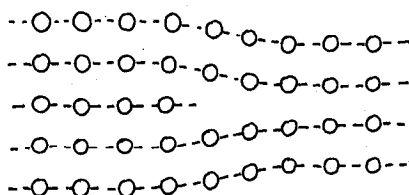


Fig. 1. — Exemple de défaut bidimensionnel.

## II. L'EXISTENCE DE DÉFAUTS PONCTUELS EST UNE NECESSITE THERMIQUE.

### 1. Etude théorique.

Nous voudrions d'abord montrer que, non seulement il existe des défauts ponctuels, mais que leur présence augmente la stabilité du cristal ; pour parler en thermodynamicien, *la création de défauts ponctuels à température et pression constantes diminue l'enthalpie libre du système.*

Prenons un cristal le plus simple possible : un cristal métallique. Nous disons que c'est le plus simple car il ne comporte qu'un seul type d'individus, des atomes, empilés selon un motif simple. Supposons que cet empilement soit compact : cubique faces centrées ou hexagonal compact.

Quel défaut peut-on imaginer dans ce cas ? Le seul type possible est ce qu'on appelle une lacune (défaut de Schottky). Un atome quitte un nœud du réseau qui reste inoccupé, pour se placer à la surface du cristal. On peut remarquer que cet atome est trop gros pour se loger dans les interstices octaédriques (et *a fortiori* tétraédriques) des réseaux compacts.

Imaginons donc la transformation suivante sur un cristal comportant  $N$  atomes :

| Etat initial (cristal parfait)                     |                                                    | Etat final                                                                 |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $N$ atomes<br>sur<br>$N$ sites cristallographiques | $\xrightarrow[p \text{ et } T]{\text{constantes}}$ | $N$ atomes<br>+<br>$n$ lacunes<br>sur<br>$N + n$ sites cristallographiques |

ESTIMATION DE LA VARIATION D'ENTHALPIE : Soit  $\Delta h_l$  l'énergie nécessaire à la création d'une lacune (à  $T$  et  $p$  constantes). Si l'on suppose que le nombre total de lacunes,  $n$ , reste petit devant  $N$ , on peut dire que :

$$\Delta H = n \cdot \Delta h_l.$$

En effet, dans ce cas, les lacunes créées au hasard restent toujours assez éloignées les unes des autres. Il n'en serait pas de même si  $n$  devenait trop grand car il est sûr qu'enlever deux atomes voisins (lacune double) ne demande pas deux fois l'énergie nécessaire pour créer une lacune simple.

**ESTIMATION DE LA VARIATION D'ENTROPIE :** Nous savons qu'en thermodynamique statistique, on calcule la variation d'entropie d'un système entre deux états par la relation :

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

$\omega_i$  est le nombre de complexions d'un état ( $\omega_1$  état initial,  $\omega_2$  état final). Nombre de complexions signifie nombre de manières de réaliser l'état d'équilibre considéré.

Combien y a-t-il de manières de placer  $N$  atomes indiscernables sur  $N$  sites cristallographiques ? Réponse : 1 ; donc  $\omega_1 = 1$ .

Combien y a-t-il de manières de placer  $N$  atomes indiscernables sur  $N + n$  sites cristallographiques ? Réponse : le nombre de combinaisons de  $N + n$  objets pris  $N$  à  $N$ .

$$\omega_2 = C_{N+n}^N = \frac{(N+n)!}{N! n!}.$$

Donc :

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{(N+n)!}{N! n!}.$$

$N$  et  $n$  sont des nombres très grands. Par exemple, si nous prenons 1 g d'un métal,  $N$  est de l'ordre de  $10^{22}$  et nous verrons que  $n$  est  $10^3$  à  $10^5$  fois plus petit. L'utilisation de l'approximation de Stirling pour calculer les fonctions factorielles est donc tout à fait justifiée.

$$\ln(N!) = N \cdot \ln(N) - N.$$

La variation d'entropie est donc :

$$\Delta S = k \cdot [(N+n) \cdot \ln(N+n) - N \cdot \ln N - n \cdot \ln(n)]$$

Calculons tout de suite la dérivée de cette grandeur par rapport à  $n$  :

$$\frac{d}{dn} \Delta S = k \cdot \left[ \ln(N+n) + \frac{N+n}{N+n} - \ln(n) - \frac{n}{n} \right] = k \cdot \ln \frac{N+n}{n}$$

(nous remarquons que cette dérivée tend vers l'infini quand  $n$  tend vers 0).

Traçons, en fonction de  $n$ , les graphes des fonctions :  $\Delta H$ ,  $T \cdot \Delta S$  et  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  (fig. 2).

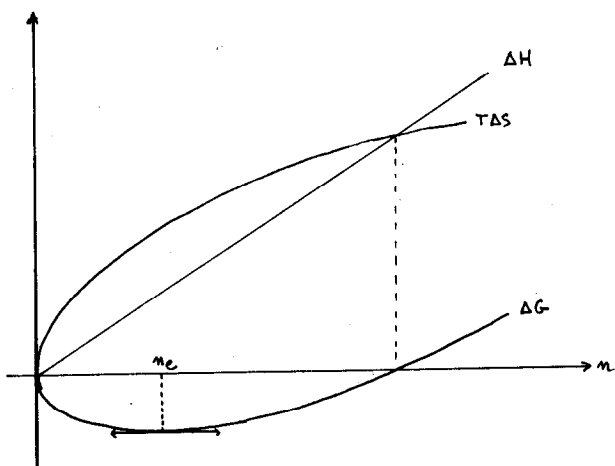


Fig. 2.

Nous voyons donc que le graphe de la fonction  $\Delta G(n)$  comporte un minimum. Or, un minimum de cette fonction correspond à un état d'équilibre. Tout système va donc évoluer spontanément (à  $T$  et  $p$  constantes) vers un état d'équilibre comportant  $n_e$  lacunes tel que :

$$\left( \frac{\partial (\Delta G)}{\partial n} \right)_{T, p} = 0,$$

soit :

$$\Delta h_l - kT \cdot \ln \left( 1 + \frac{N}{n_e} \right) = 0.$$

Soit, pour conclure :

$$\frac{n_e}{N} = \frac{1}{\exp(\Delta h_l/kT) - 1} \simeq \exp(-\Delta h_l/kT).$$

Remarquons que cette fonction est une fonction croissante de la température.

## 2. Etude expérimentale.

Différentes techniques expérimentales permettent d'atteindre le nombre de lacunes. La plus simple à comprendre, sinon à mettre en œuvre est la suivante : on mesure la longueur,  $l$ , d'une

barre métallique et, par radiocristallographie, le paramètre  $a$  de la maille cristalline. On s'aperçoit que les courbes  $\Delta l/l$  et  $\Delta a/a$  en fonction de la température ne sont plus confondues quand on s'approche du point de fusion du métal. L'augmentation de la longueur  $l$  n'est donc pas due uniquement à la dilatation mais aussi à la création des lacunes.

### Exemple de calcul

Supposons qu'un atome occupe un volume  $\Omega$ , et qu'une lacune occupe le volume  $f \cdot \Omega$  :

— le volume du barreau sans lacune est  $V_0 = kN\Omega$ ,

— le volume du barreau à l'équilibre est

$$V = k \cdot (N\Omega + nf\Omega)$$

$k$  est un facteur qui dépend du système cristallin.

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l}{l} = \frac{nf}{N}} \quad (1)$$

— le volume moyen d'une maille cristalline quand le cristal est dépourvu de lacunes est :  $v_0 = k'V_0/N = kk'\Omega$ ,

$k'$  est un facteur qui ne dépend que du système cristallin,

— si le barreau contient des lacunes, le volume moyen de la maille devient :

$$v = k' \frac{V}{N+n} = kk' \frac{N\Omega + nf\Omega}{N+n}.$$

D'où la valeur relative :

$$\boxed{\frac{\Delta v}{v} = 3 \cdot \frac{\Delta a}{a} = \frac{N+nf}{N+n} - 1 = \frac{n(f-1)}{N+n}} \quad (2)$$

Eliminant  $f$  (inconnu) entre (1) et (2), on trouve :

$$\frac{n}{N+n} \left[ \frac{3\Delta l}{l} \cdot \frac{N}{n} - 1 \right] = \frac{3\Delta a}{a}.$$

Considérant que  $n$  est petit devant  $N$ , on obtient :

$$\frac{n}{N} = 3 \left[ \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right]$$

Pour l'aluminium, à 650°C, on a trouvé :  $\Delta l/l = 1,86 \cdot 10^{-2}$  et  $\Delta a/a = 1,83 \cdot 10^{-2}$ ; on a donc  $n/N = 9 \cdot 10^{-4}$ .

On peut également atteindre le nombre de lacunes et  $\Delta h_l$  en étudiant la variation de résistivité du métal. Soit  $\varrho_0$  la résistivité normale du matériau, chaque lacune augmente cette valeur d'une quantité  $\varrho_l$ . La résistivité du matériau comportant  $n$  lacunes par unité de volume devient :

$$\varrho = \varrho_0 + n \cdot \varrho_l.$$

On sait bien que  $\varrho_0$  dépend de la température. Le nombre de lacunes est obtenu en comparant la résistivité d'un échantillon en équilibre à basse température  $T_0$  avec la résistivité du même échantillon porté à haute température  $T$  puis rapidement ramené (trempé) à température  $T_0$ .

On peut également VOIR les lacunes grâce à la microscopie électronique. On a même réussi à les dénombrer. Par exemple, SEIDMANN et Coll., étudiant un échantillon de platine chauffé à 1700°C puis trempé, ont exploré sous microscope 593 794 sites et ont dénombré 157 monolacunes et 9 bilacunes (association de 2 lacunes - 2 sites cristallographiques voisins et vides).

#### **Remarque pour rassurer ceux qui ont horreur du vide.**

Nous voyons, à travers les quelques exemples numériques cités que, pour que la proportion de lacunes soit notable, il faut se placer à température assez élevée, voisine du point de fusion du métal. A température ordinaire, les cristaux métalliques ont une teneur en lacunes tout à fait négligeable.

### **III. DEFAUTS PONCTUELS DANS LES HALOGENURES ; EXEMPLE : NaCl.**

Considérons les réseaux cristallins bien connus du type NaCl. Les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées et les cations tous les interstices octaédriques de ce réseau (milieux des arêtes et centre du cube).

#### **1. Défauts de Schottky.**

Il existe d'abord dans un tel cristal des défauts ponctuels semblables à ceux des réseaux métalliques appelés défauts de Schottky. Il s'agit de nœuds du réseau non occupés. Evidemment, le cristal étant neutre, il y a autant de lacunes cationiques que de lacunes anioniques. Un tel défaut peut être schématisé de la manière suivante (fig. 3).

Un calcul semblable à celui conduit sur le cristal métallique indique que le cristal, dans son état stable, comporte nécessairement des défauts de Schottky.

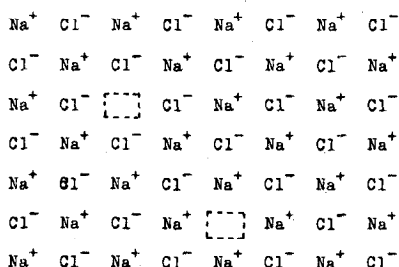


Fig. 3. — Défaut de Schottky dans un cristal de NaCl.

A 1000 K par exemple, on a montré qu'un cristal de NaCl comportait une fraction molaire de lacunes de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$ . Le fait que cette valeur soit si petite nous laisse deviner la difficulté des mesures nécessaires. D'autres cristaux du même type ont heureusement une proportion plus importante de lacunes, par exemple le bromure de sodium NaBr.

## 2. Défauts de Frenkel.

Il existe également un autre type de défauts, appelés défauts de Frenkel, dans lequel un ion  $\text{Na}^+$  quittant son site normal se place en position interstitielle. Ce défaut est représenté sur la fig. 4 :

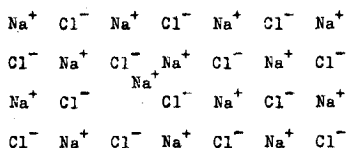


Fig. 4. — Défaut de Frenkel dans un cristal de NaCl.

Ces défauts sont, dans NaCl, encore plus rares que les défauts de Schottky car le cristal est très compact. On n'a pas décrit pour ce cristal de défauts de Frenkel constitué par un ion chlorure  $\text{Cl}^-$  en position interstitielle ; ceci se comprend bien puisque l'ion chlorure est plus gros que l'ion sodium.

La création de défauts de Frenkel dans les halogénures d'argent joue un rôle considérable en photographie ; voir à ce sujet l'article de M. DUBUSC et Coll., B.U.P. n° 619, décembre 1979, page 285.

## 3. Centres colorés.

Chauffé dans une atmosphère contenant des vapeurs de sodium, un cristal de NaCl devient jaune (KCl chauffé dans la vapeur de potassium devient rouge violacé).

L'apparition de cette coloration est due à un nouveau type de défaut appelé centre-F(\*). On a pu montrer, notamment en étudiant les spectres de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) que cette coloration était due à un électron piégé entre six cations  $\text{Na}^+$  dans ce qui était une lacune anionique (cet électron est évidemment non apparié).

Le passage d'un atome de sodium de la phase vapeur au cristal implique donc la disparition d'un défaut de Schottky ; l'atome s'ionise ; l'ion  $\text{Na}^+$  vient occuper une lacune cationique ; l'électron une lacune anionique (fig. 5).

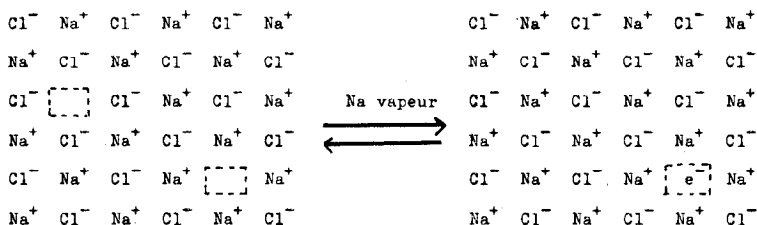


Fig. 5. — Création d'un centre-F dans un cristal de NaCl.

### Remarque 1.

Ce phénomène ressemble à l'apparition de la couleur bleue intense que l'on obtient en mettant un métal alcalin en solution dans l'ammoniac liquide. Dans ce cas également, on obtient des électrons non appariés ; ils sont encagés dans le solvant entre des molécules d'ammoniac.

### Remarque 2.

L'existence de ces électrons, évidemment très mobiles, fait des cristaux d'halogénures des semi-conducteurs de type *n*.

### Remarque 3.

Une autre manière de créer des centres-F consiste à irradier le cristal avec des rayons X. Les électrons arrachés aux ions normaux du réseau sont piégés par les lacunes anioniques. Dans ce cas, le spectre d'absorption, donc la couleur du cristal, est différente car on obtient par irradiation prolongée de nombreux électrons non appariés et ceux-ci ne sont plus indépendants.

Il existe un autre type de centre coloré, appelé centre-V, obtenu en chauffant un cristal, de NaCl par exemple, dans une atmosphère de chlore. L'espèce responsable de cette coloration est un ion  $\text{Cl}_2^-$  qui occupe deux sites anioniques voisins (fig. 6) :

(\*) *N.D.L.R.* : (F vient de l'allemand Farbe, couleur).

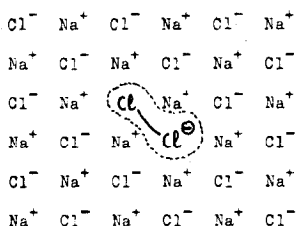


Fig. 6. — Création d'un centre-V dans un cristal de NaCl.

Il peut arriver, dans les mêmes conditions, que l'ion  $\text{Cl}_2^-$  n'occupe qu'un seul site anionique. C'est ce qu'on appelle un centre-H (\*).

L'apparition de ces centres colorés est difficile à mettre en évidence dans le cas des halogénures alcalins. Il est hors de question de réaliser ces expériences dans nos lycées. Par contre, nous pouvons faire une expérience du même type avec l'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ .

$\text{ZnO}$  est un cristal blanc ; il sert à la confection de peintures (blanc de Chine). Quand on oxyde le zinc liquide à l'air, il suffit pour cela d'un bec Mecker,  $\text{ZnO}$  formé est jaune. Cet oxyde coloré est non stoechiométrique ; il a environ 0,03 % d'atome de zinc en plus ( $\text{Zn}_{1,0003}\text{O}$ ). Dans ce cas, les défauts essentiels sont constitués par des atomes de zinc qui se placent en positions interstitielles et qui peuvent s'ioniser (passage à  $\text{Zn}^+$ ) avec création d'électrons libres.

#### IV. LES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES OXYDES ; L'OXYDE DE FER II, $\text{FeO}$ .

L'étude des défauts ponctuels dans les oxydes peut être illustrée par l'exemple de l'oxyde de fer II,  $\text{FeO}$ . Nous n'en ferons pas une étude complète mais il nous fournira la matière pour une bonne introduction.

##### 1. L'oxyde $\text{FeO}$ , oxyde non stoechiométrique.

Étudions le diagramme des phases des systèmes fer-oxygène ; nous portons en abscisse le rapport  $\text{O/Fe}$  c'est-à-dire le rapport du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de fer dans un système. Nous attendons l'existence d'un composé défini  $\text{FeO}$  correspondant au rapport  $\text{O/Fe} = 1$ .

Sur ce diagramme, nous constatons :

- que le domaine d'existence de l'oxyde se trouve au-dessus de la température  $570^\circ\text{C}$  (résultat bien connu depuis les travaux de Chaudron) ;

(\*) *N.D.L.R.* : Ce défaut est l'exact complémentaire du centre F. Si un H et un F se rapprochent, ils interagissent et peuvent reformer le cristal parfait.

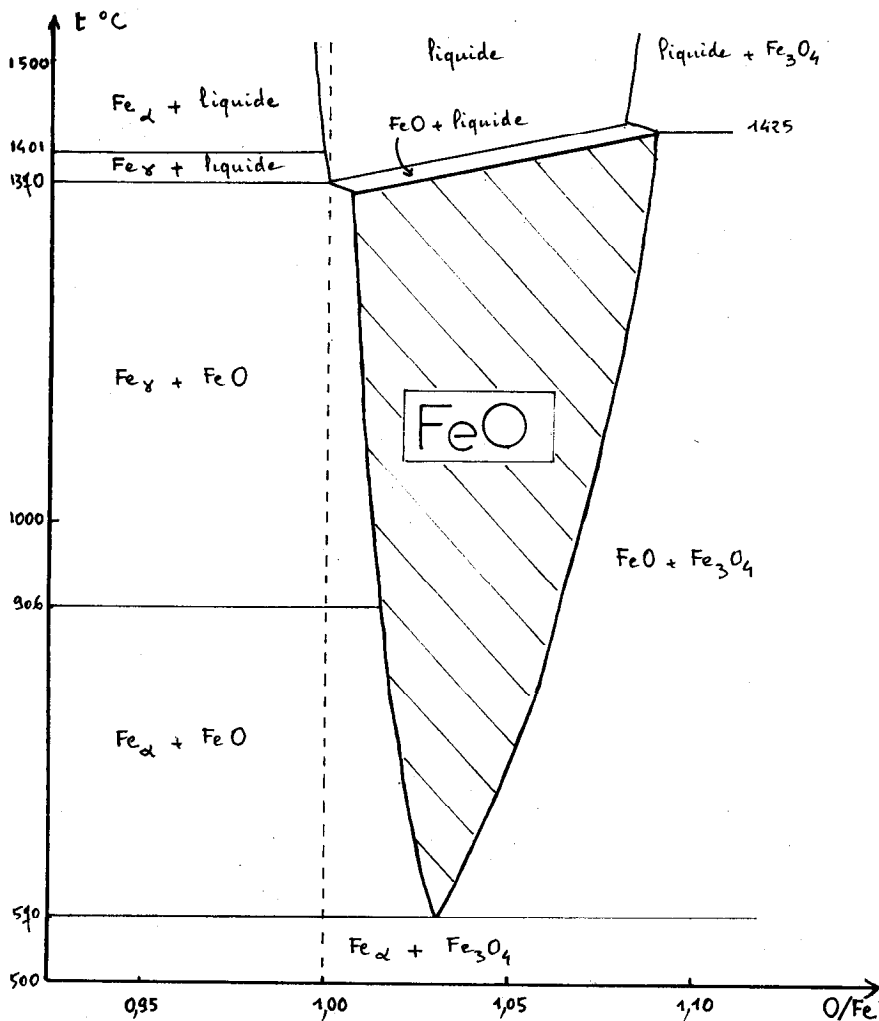


Fig. 7. — Diagramme des phases des systèmes Fer-Oxygène.

- qu'un cristal stoechiométrique  $\text{FeO}$  n'existe pour aucune température ;
- qu'il existe une phase cristalline homogène dans une région  $\text{O/Fe}$  légèrement supérieure à 1 ; par exemple, pour la température  $t = 1200^{\circ}\text{C}$ , le rapport  $\text{O/Fe}$  peut varier entre les valeurs comprises entre 1,02 et 1,08.

## 2. Excès d'oxygène ou défaut de fer ?

L'étude cristallographique des cristaux de cet oxyde, par exemple par diffraction des rayons X, montre qu'il a la structure de NaCl. Les rayons ioniques des ions oxydes  $O^{2-}$  (1,40 Å) et des ions du fer II  $Fe^{2+}$  (0,76 Å) permettent l'existence d'une telle structure dans laquelle les ions ont la coordinence 6.

Cette structure de type NaCl est très commune pour les oxydes de formule  $MeO$  ; c'est le cas des oxydes des métaux de la colonne II ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ) et de nombreux oxydes des métaux de transition ( $VO$ ,  $MnO$ ,  $CoO$ ,  $NiO...$ ).

L'existence dans le cristal d'oxyde de fer II d'un rapport O/Fe supérieur à 1, constaté expérimentalement, nous permet de formuler trois hypothèses :

- *hypothèse 1* : il manque des atomes de fer, des sites cationiques sont donc vides ; nous pouvons proposer la formule  $Fe_{1-x}O$  ;
- *hypothèse 2* : il y a des atomes d'oxygène en trop ; des atomes d'oxygène pourraient se placer en position interstitielle ; d'où la formule  $FeO_{1+y}$  ;
- *hypothèse 3* : des atomes d'oxygène ont remplacé des atomes de fer ; d'où la formule  $Fe_{1-z}O_{1+z}$ .

Il s'agit d'hypothèses limites ; on peut évidemment envisager des combinaisons de plusieurs types de défauts. Nous allons confronter ces hypothèses avec l'expérience.

Disons d'abord que les deux dernières hypothèses sont assez improbables car on sait que les atomes d'oxygène qui devraient se placer en position interstitielle (hypothèse 2) ou sur les sites cationiques à la place du fer (hypothèse 3) sont plus gros que les ions du fer ; il est peu probable qu'ils puissent trouver place.

Voyons les choses d'un peu plus près. Il est possible, en plaçant le cristal au contact de l'oxygène et en en contrôlant la pression, de faire varier le rapport O/Fe, à température constante, sur tout le domaine possible ; plus la pression de l'oxygène est grande, plus l'écart à la stoechiométrie est important. Nous pouvons ainsi suivre en fonction du paramètre O/Fe l'évolution d'un certain nombre de grandeurs physicochimiques.

Etudions, par exemple, la grandeur  $\langle a \rangle$ , valeur moyenne de l'arête de la maille cristalline cubique (fig. 8).

Le fait que  $\langle a \rangle$  décroisse quand O/Fe augmente permet d'écarter définitivement les hypothèses 2 et 3. En effet, des atomes en position interstitielle ou la substitution d'individus petits par des plus gros devraient augmenter  $\langle a \rangle$ . Par contre, la formation des lacunes cationiques amène évidemment en moyenne une contraction de l'arête de la maille.

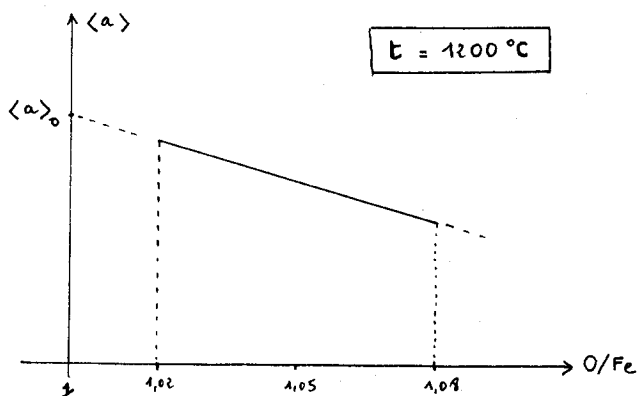


Fig. 8.

On peut également suivre l'évolution de la « masse molaire » du cristal toujours en fonction du paramètre O/Fe :

- hypothèse 1 :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$        $M_1 = 56(1-x) + 16$
- hypothèse 2 :  $\text{FeO}_{1+y}$        $M_2 = 56 + (1+y)16$
- hypothèse 3 :  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{1+z}$        $M_3 = 56(1-z) + 16(1+z)$ .

On a tracé sur la fig. 9 les trois variations théoriques de  $M$  en fonction de O/Fe selon les trois hypothèses (les graphes sont des fonctions homographiques mais, dans le domaine étudié, ils se confondent avec des droites). La courbe expérimentale correspond pratiquement avec la courbe théorique de l'hypothèse 1 ; cela nous permet d'éliminer les autres hypothèses.

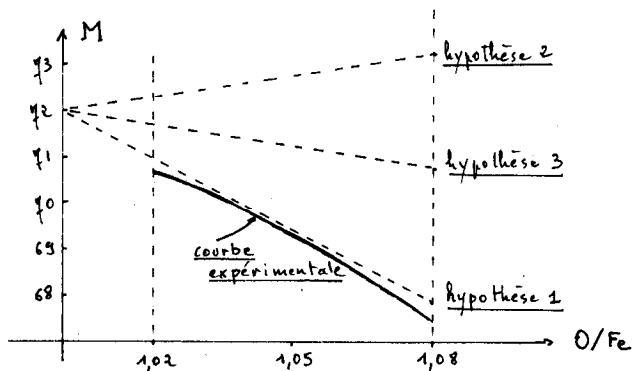


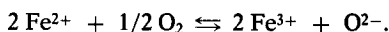
Fig. 9.

Nous concluons donc que l'oxyde de fer II possède des lacunes de fer et nous adoptons la notation :

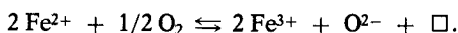


### 3. Théorie simplifiée de Wagner - Schottky.

Nous avons vu que l'augmentation de la pression d'oxygène en équilibre avec le cristal  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  faisait augmenter  $x$ , écart à la stoechiométrie. Wagner et Schottky ont émis l'hypothèse que l'oxygène oxydait les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ , selon la réaction :



Nous voyons, d'après cette équation, que chaque atome d'oxygène devenant un ion oxyde va occuper un site anionique. Comme dans un cristal de type NaCl, le nombre des sites anioniques est égal au nombre des sites cationiques, il va se former une lacune cationique que nous noterons provisoirement  $\square$ . L'écriture correcte de l'équilibre précédent est donc :



Comme tous les équilibres, celui-ci se traduit par une loi d'action de masse : il existe une fonction de la température  $K(T)$  telle que, quel que soit le système :

$$K(T) = \frac{(\text{Fe}^{3+})^2 (\text{O}^{2-}) (\square)}{(\text{Fe}^{2+})^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Il ne faut pas s'étonner de voir figurer une activité des lacunes,  $(\square)$ . En effet, créer une lacune demande de l'énergie, d'où un  $\Delta H$  de création de lacunes et de par l'effet de désordre, les lacunes se partageant au hasard les sites cationiques avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , il existe aussi une variation d'entropie due à la création des lacunes.

Nous remarquons que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  jouent le rôle, pour ce système solide, des molécules de solvant pour les solutions. Si l'on suppose que l'écart à la stoechiométrie reste petit, leur activité peut être confondue avec l'unité. Dans le cadre de cette même approximation, on peut confondre les activités des défauts avec leur concentration. La loi d'action de masse s'écrit donc :

$$K(T) = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\square]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

L'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$2 [\text{O}^{2-}] = 2 [\text{Fe}^{2+}] + 3 [\text{Fe}^{3+}].$$

L'équation de conservation du nombre des sites cristallographiques qui traduit, pour ce cristal de type NaCl, l'égalité du nombre des sites cationiques d'une part, anioniques d'autre part, s'écrit :

$$[\text{O}^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\square].$$

La combinaison de ces deux équations donne :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2[\square]$$

(cette relation était du reste évidente après l'écriture de la réaction chimique).

On aboutit finalement à la loi suivante :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [2 \cdot K(T)]^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6}.$$

La concentration en ions ferriques est proportionnelle à la puissance 1/6 de la pression d'oxygène en équilibre avec le cristal.

Il faut évidemment tester ce modèle. Ceci peut être fait en étudiant la conductivité électrique de l'oxyde à T donnée en fonction de  $p_{\text{O}_2}$ . La conductivité de l'oxyde est essentiellement due à la migration des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette migration s'effectue par échange d'un électron entre un ion  $\text{Fe}^{2+}$  et un ion  $\text{Fe}^{3+}$  (voir la fig. 10).

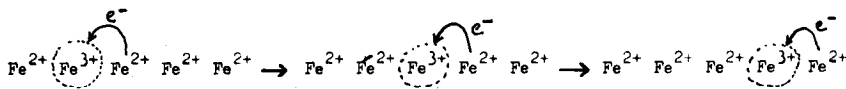


Fig. 10. — Schéma de migration d'un ion positif,  $\text{Fe}^{3+}$ .

La migration des lacunes existe aussi selon un processus schématisé par la fig. 11, mais la mobilité de ces porteurs de charge est évidemment plus petite et pourra être négligée.

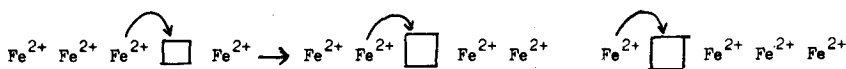


Fig. 11. — Schéma de migration d'une lacune.

La conductivité électrique d'un matériau est donnée par la loi :

$$\lambda = \sum u_i z_i c_i \simeq 3 u_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}].$$

La somme est étendue à tous les porteurs de charge ;  $u_i$  est leur mobilité (vitesse dans un champ unité),  $z_i$  le nombre de charge,  $c_i$  leur concentration. D'après ce qu'on a vu, le terme prépondérant est celui qui se rapporte aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

On a pu effectivement vérifier que  $\lambda$  était proportionnelle à la puissance 1/6 de la pression d'oxygène, tout au moins pour les

petites valeurs de  $x$ , écart à la stoechiométrie. C'est un bon test de la validité de notre modèle.

#### 4) Les défauts ponctuels simples dans les oxydes.

Grâce à l'exemple de  $\text{FeO}$ , nous allons préciser la nature des défauts ponctuels dans le cas d'un oxyde qui présente un déficit en atomes métalliques.

Auparavant, nous introduisons les notations habituelles à cette partie de la chimie.

### NOTATION DES DEFAUTS PONCTUELS

#### Trois règles

##### Règle 1 :

Les espèces chimiques gardent leur symbole habituel ; V de l'anglais Vacancy, représentera une lacune ; (je ne sais pas comment on s'en tire avec les composés du vanadium).

##### Règle 2 :

On indique, en indice, le site sur lequel se trouve l'espèce :

- par le symbole de l'élément qui devrait l'occuper dans le cristal idéal ;
- par l'indice  $i$  s'il se trouve en position interstitielle.

##### Règle 3 :

On indique, en exposant l'excès de charge par rapport à la charge normale du site :

- $x$  si la charge du défaut est la charge normale du site ;
- $\cdot$  si la charge du défaut est la charge normale *moins* une charge élémentaire ;
- $\cdot\cdot$  si la charge du défaut est la charge normale *plus* deux charges élémentaires ;
- $\cdot$  si la charge du défaut est la charge normale *moins* une charge élémentaire ;
- $\cdot\cdot$  si la charge du défaut est la charge normale *moins* deux charges élémentaires.

#### Exemples simples

##### tirés de l'étude de $\text{NaCl}$ :

- les ions normaux seront notés :  $\text{Na}_{\text{Na}}^x$ ,  $\text{Cl}_{\text{Cl}}^x$  ;
- un défaut de Schottky est constitué de deux défauts :  $\text{V}_{\text{Na}}$  et  $\text{V}_{\text{Cl}}$  car s'il manque un ion sodium, le cristal

présente à cet endroit un déficit d'une charge élémentaire et s'il manque un ion chlorure, le cristal présente, à cet endroit, un excès d'une charge élémentaire ;

- si un ion  $\text{Ca}^{2+}$  remplace un ion  $\text{Na}^+$ , on note :  $\text{Ca}_{\text{Na}}$  ;
- un défaut de Frenkel sera noté  $\text{Na}_i$  ;

#### tirés de l'étude de $\text{FeO}$ :

- les ions normaux,  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^x$ ,  $\text{O}_{\text{O}}^x$  ;
- un ion  $\text{Fe}^{3+}$  qui remplace un ion  $\text{Fe}^{2+}$  sera noté  $\text{Fe}_{\text{Fe}}$  (ou parfois  $h$ , c'est le trou positif de l'étude des semi-conducteurs).

Supposons que le réseau des ions oxydes de  $\text{FeO}$  est parfait.

On appelle *lacune neutre* un défaut obtenu en supprimant un ion  $\text{Fe}^{2+}$  du réseau des cations mais en gardant la charge (2 +) localisée au voisinage immédiat de cette lacune. Ce défaut, d'après ce qui précède sera noté  $V_{\text{Fe}}^x$ . On peut représenter la création de ce défaut par le schéma suivant (fig. 12), en imaginant que l'excès de charge est localisé sur deux ions  $\text{Fe}^{2+}$  voisins de la lacune et qui sont ainsi devenus  $\text{Fe}^{3+}$ .

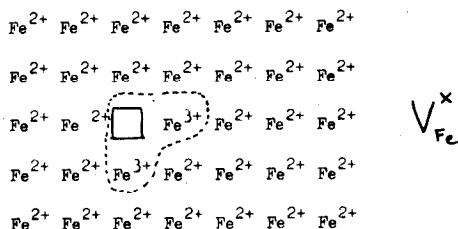
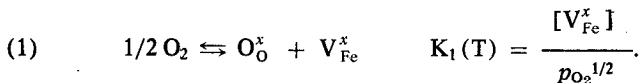


Fig. 12. — Une lacune neutre  $V_{\text{Fe}}^x$  dans le réseau des cations de  $\text{FeO}$ .

La création de ce défaut se traduit par l'équilibre :



#### Remarque 1.

Comme plus haut, nous avons considéré que  $\text{O}_{\text{O}}^x$ , le « solvant », a une activité 1.

#### Remarque 2.

Comme il est habituel dans l'écriture des réactions chimiques, ce symbolisme rend compte :

- de la conservation de la matière (1 atome d'oxygène à l'état initial, 1 à l'état final);
- de la conservation de la charge (0 à droite, 0 à gauche).

### Remarque 3.

On doit bien voir que ce défaut concerne en fait *trois sites*, les deux ions  $\text{Fe}^{3+}$  restant fixés au voisinage immédiat de la lacune. La charge sur les trois sites est bien normale; effectivement, on a  $0 + 3 + 3 = 6$  alors que, dans le cristal idéal, on aurait  $2 + 2 + 2 = 6$ .

Cette lacune neutre  $V_{\text{Fe}}^x$  peut capter un électron venant d'un  $\text{Fe}^{2+}$  éloigné de la lacune, puis un second. On a alors *ionisation de la lacune*: formation de lacunes ionisées  $V_{\text{Fe}}'$  puis  $V_{\text{Fe}}''$  que l'on peut représenter par les schémas suivants (fig. 13):

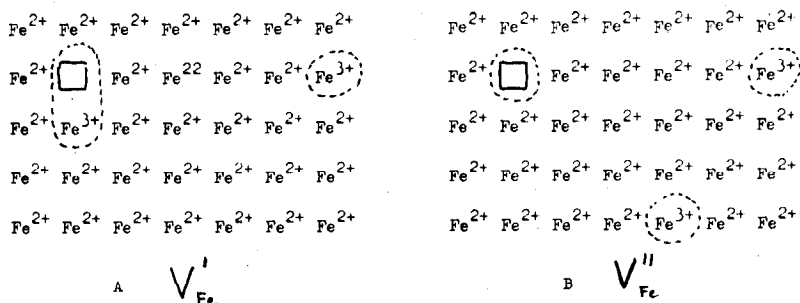
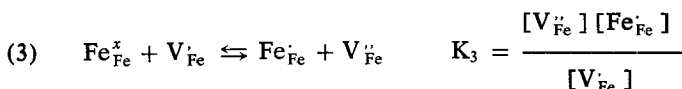
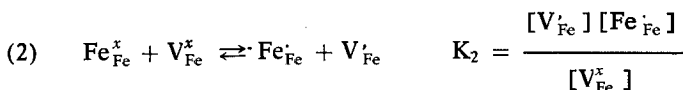


Fig. 13. — Lacunes ionisées dans le réseau des cations de  $\text{FeO}$  (A, lacune une fois ionisée, B, lacune deux fois ionisée).

Les deux réactions correspondantes sont les suivantes :



L'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$\underbrace{[\text{Fe}_{\text{Fe}}']}_{\text{excès positif de charge}} = \underbrace{[\text{V}_{\text{Fe}}'] + 2[\text{V}_{\text{Fe}}'']}_{\text{excès négatif de charge}}$$

Grâce aux constantes des lois d'action de masse, on peut exprimer  $[\text{Fe}'_{\text{Fe}}]$  en fonction de la température et de  $p_{\text{O}_2}$  :

$$[\text{Fe}'_{\text{Fe}}] = [\text{V}'_{\text{Fe}}] \left( 1 + \frac{2 [\text{V}''_{\text{Fe}}]}{[\text{V}'_{\text{Fe}}]} \right) = \frac{K_1 K_2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{Fe}'_{\text{Fe}}]} \left( 1 + \frac{2 K_3}{[\text{Fe}'_{\text{Fe}}]} \right)$$

On peut dire que l'exemple de FeO est mal choisi pour cette étude. En effet, considérer les lacunes neutres  $\text{V}'_{\text{Fe}}$  et une fois ionisée  $\text{V}'_{\text{Fe}}$  ne sert à rien. Il se trouve que, pour cet oxyde, la constante  $K_3$  est très grande dans tout le domaine de température si bien que  $K_3/[\text{Fe}'_{\text{Fe}}] \gg 1$ . Le défaut dominant est toujours la lacune deux fois ionisée  $\text{V}''_{\text{Fe}}$ . On a donc :

$$[\text{Fe}'_{\text{Fe}}] = [h\cdot] = (2 K_1 K_2 K_3)^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6}.$$

On retrouve les résultats du paragraphe précédent.

#### DIGRESSION : ETUDE DE CoO

Si nous avons choisi comme exemple l'oxyde de cobalt II, CoO, de même structure que FeO, nous aurions pu expliquer les phénomènes suivants, soit  $\lambda$  la conductivité électrique de CoO,

- si  $p_{\text{O}_2}$  est grande  $\lambda \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$
- si  $p_{\text{O}_2}$  est moyenne  $\lambda \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$
- si  $p_{\text{O}_2}$  est petite  $\lambda = \text{constante}.$

On assiste pour cet oxyde à la création des lacunes  $\text{V}^x_{\text{Co}}$ ,  $\text{V}'_{\text{Co}}$ ,  $\text{V}''_{\text{Co}}$  selon :

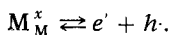
- (1)  $1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}^x_{\text{O}} + \text{V}^x_{\text{Co}} \quad K_1(T) = [\text{V}^x_{\text{Co}}]/p_{\text{O}_2}^{1/2}$
- (2)  $\text{V}^x_{\text{Co}} + \text{Co}^x_{\text{Co}} \rightleftharpoons \text{V}'_{\text{Co}} + \text{Co}'_{\text{Co}} \quad K_2(T) = [\text{V}'_{\text{Co}}][\text{Co}'_{\text{Co}}]/[\text{V}^x_{\text{Co}}]$
- (3)  $\text{V}'_{\text{Co}} + \text{Co}^x_{\text{Co}} \rightleftharpoons \text{V}''_{\text{Co}} + \text{Co}'_{\text{Co}} \quad K_3(T) = [\text{V}''_{\text{Co}}][\text{Co}'_{\text{Co}}]/[\text{V}'_{\text{Co}}].$

De plus, il se superpose à ces trois équilibres déjà vus, un équilibre de formation d'électrons libres dans le cristal (électron libre veut dire, électron vagabond non lié à un site cristallographique particulier).

- (4)  $\text{Co}^x_{\text{Co}} \rightleftharpoons e' + \text{Co}'_{\text{Co}} \quad K_4(T) = [\text{Co}'_{\text{Co}}][e'].$

**Remarque.**

Cette réaction qui conduit à la présence d'électrons libres dans le cristal (ils ont quitté la bande de valence pour gagner la bande de conduction) est l'équilibre que l'on retrouve dans l'étude des semi-conducteurs intrinsèques :



On obtient les deux porteurs de charge habituels : électron libre et trou positif. Cette réaction a lieu, et est importante, dans de nombreux matériaux ; il semble qu'elle puisse être négligée dans le cas de FeO sans doute parce que l'écart énergétique entre bande de valence et bande de conduction est très grand.

Dans l'oxyde CoO réel comportant les cinq défauts étudiés, l'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$[Co_{\dot{Co}}] = [e'] + [V_{\dot{Co}}] + 2[V_{\ddot{Co}}]$$

$$[Co_{\dot{Co}}] = [h\cdot] = \frac{K_4}{[h\cdot]} + \frac{K_1 K_2 p_{O_2}^{1/2}}{[h\cdot]} + \frac{2 K_1 K_2 K_3 p_{O_2}^{1/2}}{[h\cdot]}.$$

Si  $p_{O_2}$  est grande, les défauts dominants sont les lacunes deux fois ionisées (comme dans FeO) :

$$[V_{\ddot{Co}}] \gg [V_{\dot{Co}}] \gg [e'] \quad \text{donc} \quad [h\cdot] = (2 K_1 K_2 K_3)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}.$$

Si  $p_{O_2}$  est moyenne, les défauts dominants sont les lacunes une fois ionisées :

$$[V_{\dot{Co}}] \gg [V_{\ddot{Co}}], [e'] \quad \text{donc} \quad [h\cdot] = (K_1 K_2)^{1/2} p_{O_2}^{1/4}.$$

Si  $p_{O_2}$  est faible, il ne reste pratiquement que les électrons libres comme défauts négatifs et  $h\cdot$  est constant, il est égal à  $K_4^{1/2}$ .

**5) Association de défauts ponctuels simples ; défauts complexes.**

Si nous avons choisi FeO comme exemple de base, c'est qu'il va nous permettre d'aller un peu plus loin.

Il se trouve que, pour des raisons de taille (l'ion  $Fe^{3+}$  a un rayon de 0,64 Å contre 0,76 Å pour l'ion  $Fe^{2+}$ ) et pour des raisons énergétiques que nous ne détaillerons pas (théorie du champ cristallin), l'ion  $Fe^{3+}$  peut se placer sur des sites nouveaux, en position interstitielle par rapport aux positions normales du réseau NaCl, c'est-à-dire sur des sites tétraédriques.

A partir d'une lacune une fois ionisée  $V_{Fe}^+$ , l'ion  $Fe^{3+}$  peut se placer en position tétraédrique et libérer un nouveau site octaédrique (voir fig. 14).

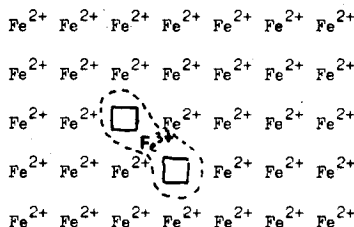
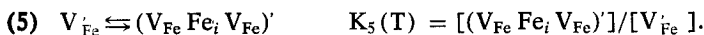


Fig. 14. — Défaut complexe,  $(V_{Fe} Fe_i V_{Fe})'$  (en fait l'ion interstitiel n'est pas dans le même plan que les ions normaux).

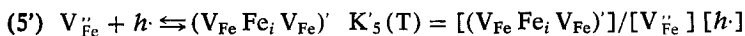
Ce défaut comportant 2 lacunes octaédriques et un ion  $Fe^{3+}$  interstitiel tétraédrique donc avec nos conventions,  $Fe_i''$  peut être noté :



On peut écrire sa formation de la manière suivante :



En fait, puisqu'il n'existe pratiquement pas de lacune une fois ionisée dans le cristal de  $FeO$ , il vaut mieux écrire un équilibre entre les lacunes deux fois ionisées et les ions  $Fe^{3+}$ .



(On remarque que  $K'_5 = K_5/K_3$ ).

Les choses se compliquent encore, car ces défauts complexes s'associent pour former des ensembles ordonnés. On a décrit en particulier des associations de 16 lacunes cationiques et de 5  $Fe^{3+}$  interstitiels.

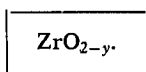
Lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente, la proportion de défauts complexes augmente. C'est pour cette raison que la loi de variation de la conductibilité électrique en  $p_{O_2}^{1/6}$  n'est valable qu'aux petites valeurs de cet écart.

On a pu dire ainsi que, dans le cristal  $FeO$  existaient des microdomaines ressemblant à la magnétite  $Fe_3O_4$ . On sait en effet que, dans la magnétite que l'on peut encore noter  $Fe^{2+}$ ,  $2 Fe^{3+}$ ,  $4 O^{2-}$ , les ions oxydes sont aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées, que la moitié des sites octaédriques sont vides et que la moitié des ions  $Fe^{3+}$  sont en position tétraédrique.

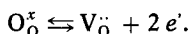
### 6) Remarque : défauts ponctuels du réseau des anions.

La lecture de ce qui précède pourrait laisser croire que le réseau des ions oxydes est toujours parfait. Ce n'est pas vrai mais il se trouve que pour les deux oxydes étudiés, FeO et CoO, c'est une bonne approximation.

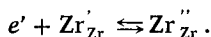
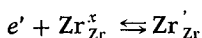
En multipliant les exemples, on aurait pu trouver des lacunes sur des sites anioniques. Je n'en citerai qu'un seul, la zirconite, oxyde de zirconium-IV. Sa formule théorique est  $ZrO_2$  et sa structure est la même que celle de la fluorine ( $CaF_2$ ). Pratiquement, c'est un oxyde non stoechiométrique avec défaut en oxygène :



On trouve dans cet oxyde des lacunes d'oxygène formées par :



Les électrons libres,  $e'$ , pouvant s'associer aux cations  $Zr^{4+}$  :



Il y a donc dans ce cristal des ions  $Zr^{3+}$  et  $Zr^{2+}$ .

---

## BIBLIOGRAPHIE SUR LA CHIMIE DU SOLIDE

---

### ARTICLES DE REVUES :

B.U.P. n° 619, décembre 1979, Michèle DUBUSC et Coll. : *Oxydo-réduction en photographie*.

Unichimie n° 3, Yves JEANNIN : *Qu'est-ce que la non-stoechiométrie ?*

### LIVRES EN LANGUE FRANÇAISE :

*Le solide cristallin*, Robert COLLONGUES, P.U.F. collection S.U.P. (très bonne introduction à ces questions).

*Défauts ponctuels dans les solides*, Confolant 1977, les Éditions de Physique (compte rendu de l'école d'été de Confolant ; fait le point sur les connaissances en chimie du solide).

### LIVRES EN LANGUE ANGLAISE :

*Seven Solide States*, Walter J. MOORE, W.-A. Benjamin Inc (présente, à partir de sept monographies, l'essentiel de ces questions ; un livre remarquable).

*Non Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, KOFSTAD, Wiley Interscience.

---