

Partie IV

Les défauts.

I. Défauts ponctuels.

1. Présentations.

* nécessité thermodynamique :

- Les défauts créent du désordre $\Rightarrow S \uparrow$

- Mais ils coûtent de l'énergie $\Rightarrow H \uparrow$.

$\Rightarrow G = H - TS$ si $T \neq 0$, $\exists M_c$ (concentration en défaut).

$$t_f \quad \frac{\partial G}{\partial M_c} = 0 \Rightarrow M_c \neq 0$$

- Dès que $T \neq 0$, il y'a des défauts. Plus $T \uparrow$, plus $M_c \uparrow$.

$$* \quad M_c = N e^{-\frac{\Delta_r H}{kT}}$$

$\Delta_r H$: énergie formation du défaut.

N : nbre de site où le défaut peut se faire.

2. notations.

* substitution: 1 atome en remplace un autre sur un site cristallin.

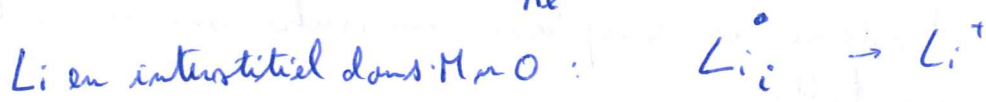
substitution isovalente si la valence reste inchangée.

substitution aliovalente si la valence change.

- * interstitiel : un atome se place sur un site interstitiel.
- * la cune : un atome manque le site cristallo.

3. Notation de Kroger-Vink.

- * Taille normal : symbol chimique de l'espèce impliquée.
- * la cune : V (risque de confusion avec vanadium)
ou \square .
- * indice : site cristallo où se fait le défaut.
 - * i = interstitiel
- * charge : relative à charge normale du site
 - * " ' " si la charge baisse (i.e. négative)
 - * " ° " si la charge augmente (i.e. positive)
 - * " x " pas de variation.
- * e' : notation pour $1 e^-$ libre.
- * h° : notation pour $1 h^+$ libre.
- * règles :
 1. le système doit rester neutre
 2. Conservation des sites \Rightarrow le rapport sites anioniques / sites cationiques doit respecter la composition.
 3. Conservation de la masse.

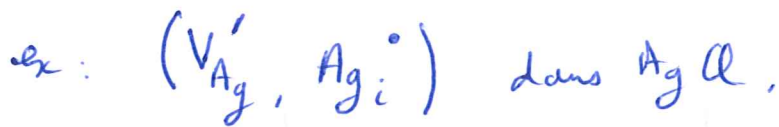


4. Défauts de Schottky et Frenkel :

* Schottky : association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique :

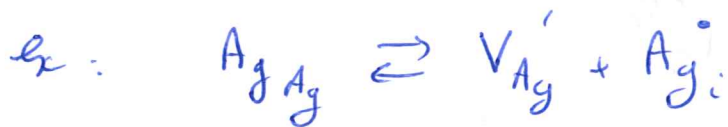


* Frenkel : un atome quitte sa position pour se mettre en interstitiel :



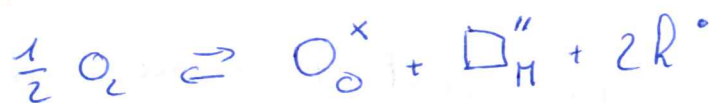
5. Loi d'action de masse.

* La formation d'un défaut est caractérisée par une équation bilan.



à l'équilibre, $K = \frac{a_{V_{Ag}^{\prime}} a_{Ag_i^{\bullet}}}{a_{AgAg} = 1} = [V_{Ag}^{\prime}] [Ag_i^{\bullet}]$

ex : Prenons un oxyde type MO (tg $M:O$) et regardons ce qui se passe si on l'oxyde :



$$K = \frac{a_{O_O^{\times}} a_{\square_H^{\prime\prime}} a_{h^{\bullet}}}{p_{O_2}^{1/2}} = \frac{[\square_H^{\prime\prime}] p^2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

$$\alpha \quad \rho = 2 [\sigma'_H] \quad (\text{neutralité du système})$$

$$\Rightarrow K = \frac{\rho^3 P_{O_2}^{-1/2}}{2} \Rightarrow \rho = \left(2K P_{O_2}^{1/2} \right)^{1/3}$$

$$\rho = (2K)^{1/3} P_{O_2}^{1/6}$$

$$\alpha \quad \sigma = \rho \mu b e \Rightarrow \sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$$

Si on trace $\sigma = f(P_{O_2})$, on peut trouver la nature des défauts formés.

* Imaginons qu'un h^* soit piégé sur une lacune :



$$K_2 = [\square'_H] \rho P_{O_2}^{-1/2} \quad [\square'_H] = \rho$$

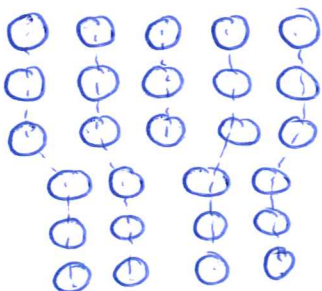
$$K_2 = \rho^2 P_{O_2}^{-1/2} \rightarrow \rho \propto P_{O_2}^{1/4}$$

\Rightarrow suivant la puissance pour P_{O_2} , on trouve le mécanisme.

II. Défauts 1D ; les dislocations.

1. introduction

Dislocation : discontinuité dans l'empilement d'atomes :



\rightarrow très important en mécanique de solide.

\rightarrow responsable de nombreuses propriétés de déformation.

Il y'a 2 types de dislocation.

* Les coins.

* Les vis \rightarrow \int folgy.

* La déformation plastique d'un matériau se fait par glissement de dislocation.

2. Le vecteur de Burgers.

Le vecteur de Burgers caractérise la dislocation.

Pour le trouver il faut procéder comme suit :

1. Dans le cristal parfait, loin de la dislocation, on construit un circuit assez grand pour pouvoir y mettre la dislocation.

2. On reproduit ce circuit autour de la dislocation. Le vecteur représentant le défaut de fermeture du circuit induit par la dislocation est le vecteur de Burgers \vec{b} .

3. Fin des dislocations.

Une dislocation ne se termine jamais dans le cristal parfait. Elle s'arrête à une surface, ou à une impureté. Elle peut aussi se refermer sur elle-même.

III Le défauts 2D.

liste: la surface, les marches, les joints de grain.

IV. Solutions solides et loi de Vegard.

1. Les solutions solides.

* Mélange à l'échelle atomique (au niveau des sites cristallins) de deux éléments: $A_x B_y$.

→ l'élément majoritaire est le solvant

→ l'élément minoritaire est le soluté.

* Possible si les deux éléments ont:

- des rayons similaires.

- des Z similaires

- des valences similaires

- des structures cristallines similaires.

* Parfois, la solution solide n'existe que sur une gamme définie de concentration.

* Possibilité de faire des solutions solides interstitielles si les atomes sont de taille très différents.

* Pour les solides ioniques MO_2 , possibilité de faire une solution solide sur l'un des sous-réseaux.

2. Loi de Vegard.

* Cette loi stipule que dans une solution solide, il existe une relation linéaire entre le paramètre de maille et la composition de mélange.

ex: C et $S_x S_{e1-x}$ sur le fcc.

* Si la loi de Vegard n'est pas respectée, c'est probablement qu'il existe plus que 1 phase dans l'échantillon.

3. Écart à la stoechiométrie.

* Beaucoup de composés ont une composition qui s'écarte de l'idéal \rightarrow écart à la stoechiométrie.

* solution solide de substitution: $A_x B_y \rightarrow A_{x-\epsilon} B_{y+\epsilon}$

* solution solide interstitiel: $A_x B_y \rightarrow A_x B_{y+\epsilon}$

* formation de lacune: $YBa_2 Cu_3 O_{7-\delta}$

