

Cristal réel: défauts

-Hprépa vert Chimie du solide

Bibliographie: - Chimie des solides, Narucco chap 6-7

- Solid state chemistry: an introduction, Smart chap 5 (illustrat)

- Intro to solid state; Kittel chap 20

- Cours de X 2^{ème} année, Botkin

Formalisme de Kroger-Vink \rightarrow [Wikipédia](#)

I) Défauts ponctuels dans les solides stoechiométriques Narucco chap 6
 les sites répartis au hasard

A) Défauts intrinsèques

= site où il manque un at. \Rightarrow lacunes (noté V_{\square})
 * Défauts de Schottky-Wagner

* Défauts de Frenkel

= déplacement d'un at. ds un site interstitiel

* Désordre d'interface: éch de 2 at. sur 2 sites voisins

* Défaut $e_{\bar{q}}$: format d'une paire $e^{-}; h^{+}$

B) Défauts neutres et chargés: charge effective

Charge effective: \neq \Rightarrow charge de l'entité occupant le site de cristal réel et ch. formelle de l'entité occupant ce site de cristal parfait.

' = charge effective \ominus • = charge effective \oplus

C) Règles pour écrire les réactions de défauts

* Conservation des sites

* Conservation de la masse

* Conservat de la charge

D) Nécessité thermodynamique des défauts et équilibres

cf Parucco p 274-276

E) Potentiel χ_f et loi d'action des masses

Parucco p 277-284

↳ Pot^l χ_f virtuel: $\chi_i = \chi_i^\circ + RT \ln(a_i)$

$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_i^\circ}$ de défaut

→ Appliqué au défaut de Schottky de AgCl.

Rq: activité des éléments de struct. normaux du réseau ≈ 1
↳ ions constitutifs et sites interstitiels

II) Défauts ponctuels dans les solides non-stoechiométriques Parucco chap 7

A) Composés non stoechiométriques

ex: FeO, FeS

Préparat: → en chauffant assez fort → réaction ac atom

* Composés déficitaires en anions → centre F (ou centre coloré) = associat lacune anion + e⁻

* Composés déficitaires en cations → (ex: FeO, NiO) → lacunes cation ou interstitiels anion

* Expression des concentrations cf Parucco p 303-305

B) Exemples d'oxydes non stoechiom.

* Oxydes déficitaires en oxygène: ex: TiO₂; Nb₂O₅; WO₃; oxydes supracond. Parucco p 310-312

* " " " cations: MnO, FeO Parucco p 322-331

III) Défauts étendus Smart chap 5.8 + Wikipédia

= défauts ordonnés

* dislocation coin ou vis → vect. de Burger

* défauts planaires: joint de grains, d'empilement, plan d'antip., macula.

* défaut Vy: surf; pores; précipité.