

## LC3 : Du cristal parfait au cristal réel

Élément imposé : Kroger Vink, Schottky, Frenkel

Biblio : BUP 658, Hprépa matériaux inorganiques, Fosset PCSI, Smart, Marucco

Niveau : L2

Prérequis : Cristallographie : mailles, motif, coordinence, compacité, sites Oh et Td (L2), Définition d'un cristal, étude du cristal parfait (L2), Thermochimie (enthalpie libre, enthalpie, entropie par le modèle statistique, constante d'équilibre, loi d'action des masses) L2

Intro pédagogique :

Module sur la description des solides

Avant : Etude du cristal parfait

Limitation : Défauts ponctuels et les propriétés qu'ils apportent au solide.

Difficultés : Pleins de définitions

TD : étude de FeO classique mais plus complexe (non stoechiométrique), Approche doc sur les défauts étendus

### Introduction

Cristal n'est jamais infini + Agitation thermique entraîne un certain nombre de défauts.

Présence des défauts : module propriétés physico-chimiques des solides

Différentes classes étendus/ponctuels. On verra ici que ponctuel

Défauts intrinsèques : défauts de la substance pure (explique : conduction ionique)

Défauts extrinsèques : présence d'impuretés (explique : influence conduction électronique)

### I. Les défauts dans un cristal

#### A. Défaut ponctuel

Défauts ponctuels : lorsque le désordre apparaît localement sur des sites repartis au hasard dans le cristal.

Cas solide stœchiométrique → Défaut intrinsèque Marucco p268

*Schottky* : Schéma ex NaCl BUP658

*Frenkel* : Schéma NaCl BUP658

Savoir qui prédomine : dépend des tailles des rayons. Si les rayons de l'anion et du cation sont comparables, on aura principalement des rayons de Schottky.

→ **Notation de Kroger-Vink** : Marucco p 273 + BUP658 Notation + règles d'écriture : Voir agrégat blanche de Vincent

#### B. Justification thermodynamique BUP 658+ HP +Marucco p 274

L'entropie : mesure du désordre que crée la présence de défaut, l'entropie d'un cristal réel toujours supérieure à celle du cristal parfait → les défauts abaissent le terme entropique de l'enthalpie libre.

Diagramme :  $G=f(\text{concentration des défauts})$  Marucco + Calculs fait dans le BUP

Mais création d'un défaut généralement endothermique → augmente G.

#### C. Composé non stœchiométrique

→ Défaut extrinsèque : Défauts engendrés par la présence d'impuretés

Exe:  $ZrO_{(2-x)}$  peut être dopée par introduction d'oxyde de calcium CaO. Fosset PCSI p703, Smart

→ Formalisme de Kroger-Vink → dopage de type n

Autres exemples : le dopage des semi-conducteurs. PUF p.278

### II. Propriétés des cristaux réels

#### A. Propriétés de conduction

→ Ionique : Retour cas  $ZrO_2$  : apparition de lacunes d'oxygène donc matériaux bon conducteur de  $O^{2-}$ . Smart p163. Application: oxygéno-mètre

(→ Electrique : Cas de FeO :  $Fe^{3+}$  porteurs de charges, valide le fait que la conductivité soit proportionnelle à  $Fe^{3+}$  GréCIAS jaune p.447 + BUP p.86)

#### B. Propriétés optiques

Halogénures d'alcalins centres colorés HP p.91 + Smart p.171

ex : NaCl :  $Na(vap) = Na^+ + e^-$ , électron sur site anionique. Couple cation et électron formés à la surface, puis ils diffusent vers le cristal. Fosset PCSI p703, centre F BUP658. Agrégat Vincent

### Conclusion

Ouverture : Défaut étendu