

Les défauts ponctuels dans les cristaux

par Philippe FLEURY
Lycée Saint-Louis - 75006 Paris
nph.fleury@wanadoo.fr

Dans le cadre de l'année de la cristallographie (IYCr 2014), nous publierons des articles déjà parus dans Le Bup et qui ont conservé tout leur intérêt scientifique. L'article ci-dessous est paru dans le bulletin n° 658 (1) de novembre 1983.

Gérard DUPUIS

L'AUTEUR concentre son attention sur les défauts ponctuels dans les cristaux et explique au moyen d'un calcul thermodynamique simple en quoi la présence de ceux-ci stabilise le cristal. Le cas des oxydes est étudié plus en détail puis la théorie simplifiée de Wagner-Schottky est exposée de façon concise.

INTRODUCTION

Le *Petit Larousse illustré* définit un cristal comme « un corps solide pouvant affecter une forme géométrique bien définie et caractérisée 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 (cf. figure 1, page ci-après).

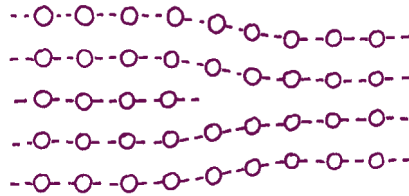


Figure 1 - Exemple de défaut bidimensionnel.

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.

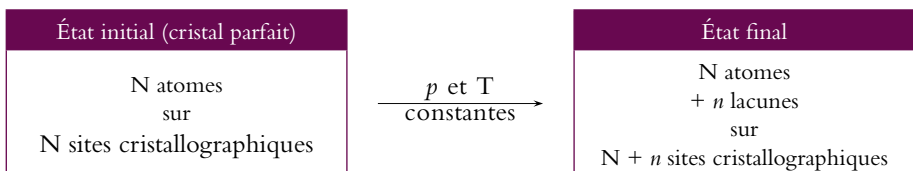
1. L'EXISTENCE DE DÉFAUTS PONCTUELS EST UNE NÉCESSITÉ THERMIQUE

1.1. Étude 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 :



Estimation de la variation d'enthalpie

Soit Δh_i 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 :

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

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 :

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

ω_i est le nombre de complexions d'un état (ω_1 état initial, ω_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 $\omega_i = 1$. 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 :

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

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 :

$$\Delta S = k_B \cdot \left[(N+n) \cdot \ln(N+n) - N \cdot \ln N - n \cdot \ln(n) \right]$$

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

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

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

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

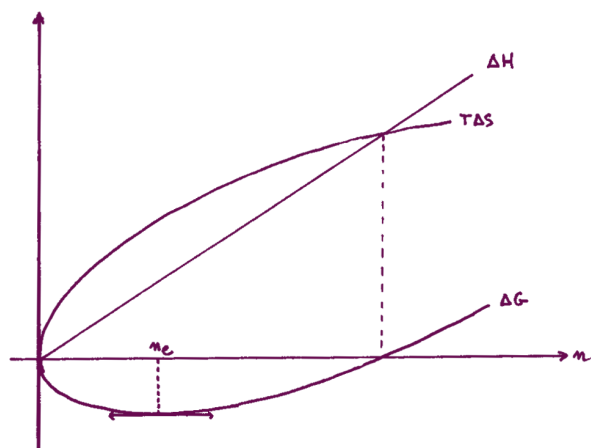


Figure 2

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 :

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

Soit, pour conclure :

$$\frac{n_e}{N} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\Delta h_l}{k_B T} \right) - 1} \simeq \exp \left(- \frac{\Delta h_l}{k_B T} \right).$$

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

1.2. Étude 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 Ω , 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 :

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

Éliminant 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 Δh_l en étudiant la variation de résistivité du métal. Soit ρ_0 la résistivité normale du matériau, chaque lacune augmente cette valeur d'une quantité ρ_l . La résistivité du matériau comportant n lacunes par unité de volume devient :

$$\rho = \rho_0 + n \cdot \rho_l.$$

On sait bien que ρ_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 deux lacunes – deux 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. À température ordinaire, les cristaux métalliques ont une teneur en lacunes tout à fait négligeable.

2. DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES HALOGÉNURES ; 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).

2.1. 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. Évidemment, 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 (cf. figure 3).

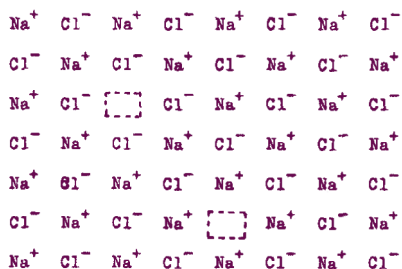


Figure 3 - Défaut de Schottky dans un cristal de NaCl.

Un calcul semblable à celui conduit sur le cristal métallique indique que le cristal,

dans son état stable, comporte nécessairement des défauts de Schottky.

À 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.

2.2. Défauts de Frenkel

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

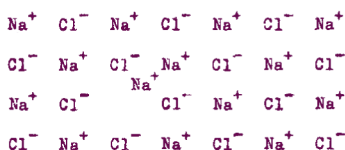


Figure 4 - Défaut de Frenkel dans un cristal de NaCl.

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 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 Michèle Dubusc et coll., (voir *Le Bup* n° 619 (1), décembre 1979, pp. 285-305).

2.3. 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⁽¹⁾. On a pu montrer, notamment en étudiant les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) que cette coloration était due à un électron piégé entre six cations 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

(1) *NDLR* : F vient de l'allemand Farbe, couleur.

disparition d'un défaut de Schottky ; l'atome s'ionise ; l'ion Na^+ vient occuper une lacune cationique ; l'électron une lacune anionique (cf. figure 5).

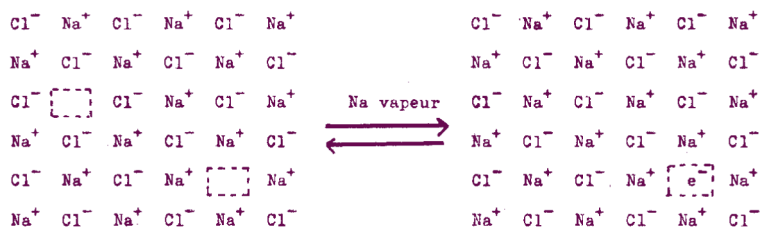


Figure 5 - Création d'un centre-F dans un cristal de NaCl.

Remarques

- ◆ Ce phénomène ressemble à l'apparition de la couleur bleu 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.
- ◆ L'existence de ces électrons, évidemment très mobiles, fait des cristaux d'halogénures des semi-conducteurs de type n .
- ◆ 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 différent, 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 Cl_2^- qui occupe deux sites anioniques voisins (cf. figure 6).

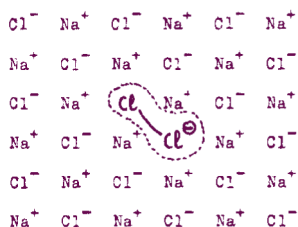


Figure 6 - Création d'un centre-V dans un cristal de NaCl.

Il peut arriver, dans les mêmes conditions, que l'ion Cl_2^- occupe qu'un seul site anionique. C'est ce qu'on appelle un centre-H⁽²⁾.

(2) *NDLR* : 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.

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, ZnO.

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, ZnO formé est jaune. Cet oxyde coloré est non stœchiométrique ; 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 Zn^+) avec création d'électrons libres.

3. LES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES OXYDES ; L'OXYDE DE FER II FeO

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

3.1. L'oxyde FeO, oxyde non stœchiométrique

Étudions le diagramme des phases des systèmes fer-oxygène ; nous portons en abscisse le rapport 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 FeO correspondant au rapport O/Fe = 1.

Sur ce diagramme (cf. figure 7, page ci-après), nous constatons :

- que le domaine d'existence de l'oxyde se trouve au-dessus de la température 570 °C (résultat bien connu depuis les travaux de Chaudron) ;
- qu'un cristal stœchiométrique FeO n'existe pour aucune température ;
- qu'il existe une phase cristalline homogène dans une région O/Fe légèrement supérieure à 1 ; par exemple, pour la température $t = 1200$ °C, le rapport O/Fe peut varier entre les valeurs comprises entre 1,02 et 1,08.

3.2. 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 ...).

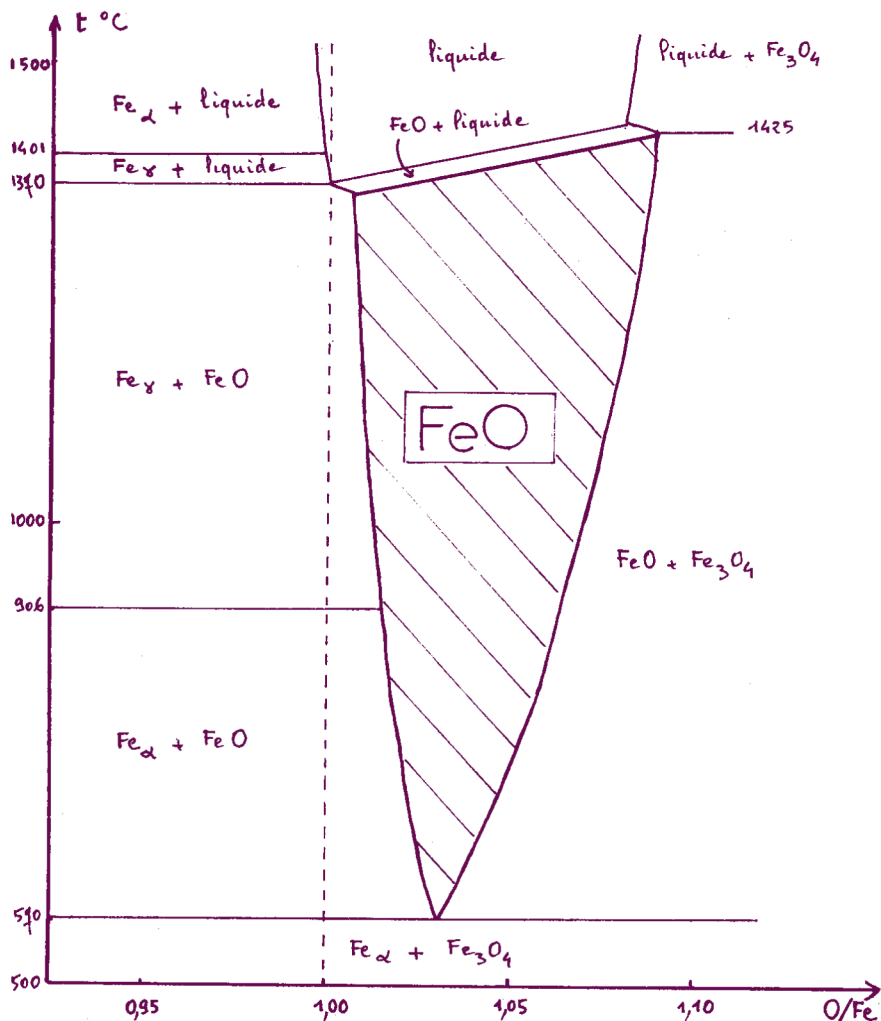


Figure 7 - Diagramme des phases des systèmes Fer-Oxygène.

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 $\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{1+z}$.

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 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 stœchiométrie est important. Nous pouvons ainsi suivre en fonction du paramètre O/Fe l'évolution d'un certain nombre de grandeurs physicochimiques.

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

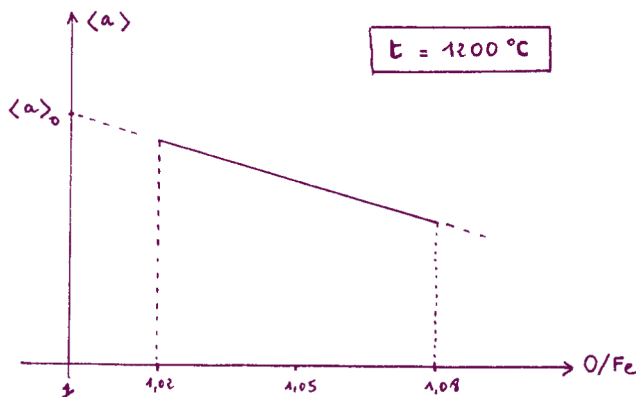


Figure 8

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.

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

- ♦ *hypothèse 1* : Fe_{1-x}O

$$M_1 = 56(1-x) + 16 ;$$

♦ *hypothèse 2* : FeO_{1+y}

$$M_2 = 56 + 16(1 + y) ;$$

♦ *hypothèse 3* : $\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{1+z}$

$$M_3 = 56(1 - z) + 16(1 + z).$$

On a tracé sur la figure 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.

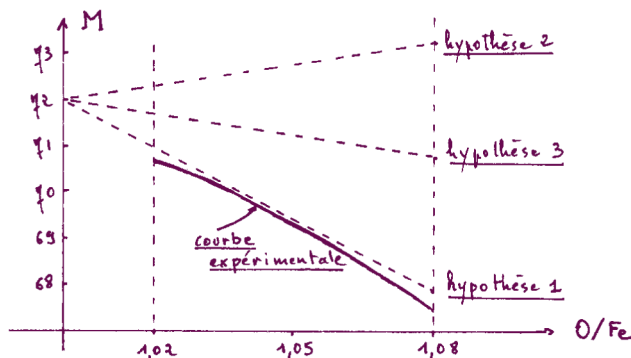
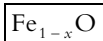


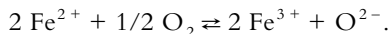
Figure 9

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

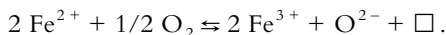


3.3. Théorie simplifiée de Wagner - Schottky

Nous avons vu que l'augmentation de la pression d'oxygène en équilibre avec le cristal Fe_{1-x}O faisait augmenter x , écart à la stœchiométrie. Wagner et Schottky ont émis l'hypothèse que l'oxygène oxydait les ions Fe^{2+} en ions 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 ΔH de création de lacunes et de par l'effet de désordre, les lacunes se partageant au hasard les sites cationiques avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , il existe aussi une variation d'entropie due à la création des lacunes.

Nous remarquons que les ions Fe^{2+} et 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 stœchiométrie 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_{O_2} . La conductivité de l'oxyde est essentiellement due à la migration des ions Fe^{3+} . Cette migration s'effectue par échange d'un électron entre un ion Fe^{2+} et un ion Fe^{3+} (cf. figure 10).



Figure 10 - Schéma de migration d'un ion positif, Fe^{3+} .

NOTATION DES DÉFAUTS 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 ;
- $\bullet$ si la charge du défaut est la charge normale *plus une* charge élémentaire ;
- $\bullet\bullet$ si la charge du défaut est la charge normale *plus deux* charges élémentaires ;
- $'$ si la charge du défaut est la charge normale *moins une* charge élémentaire ;
- $''$ si la charge du défaut est la charge normale *moins deux* charges élémentaires.

Exemples simples tirés de l'étude de NaCl

- les ions normaux seront notés : Na_{Na}^x , Cl_{Cl}^x ;
- un défaut de Schottky est constitué de deux défauts : V_{Na}' et V_{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 Ca^{2+} remplace un ion Na^+ , on note : $\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet}$;
- un défaut de Frenkel sera noté $\text{Na}_i^{\bullet}$;

Exemples simples tirés de l'étude de FeO

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

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



Figure 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 Fe^{3+} .

On a pu effectivement vérifier que λ était proportionnelle à la puissance 1/6 de la pression d'oxygène, tout au moins pour les petites valeurs de x , écart à la stœchiométrie. C'est un bon test de la validité de notre modèle.

3.4. Les défauts ponctuels simples dans les oxydes

Grâce à l'exemple de 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 (cf. encadré page ci-contre).

Supposons que le réseau des ions oxydes de FeO est parfait.

On appelle *lacune neutre* un défaut obtenu en supprimant un ion 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_{Fe}^x . On peut représenter la création de ce défaut par le schéma suivant (cf. figure 12), en imaginant que l'excès de charge est localisé sur deux ions Fe^{2+} voisins de la lacune et qui sont ainsi devenus Fe^{3+} .

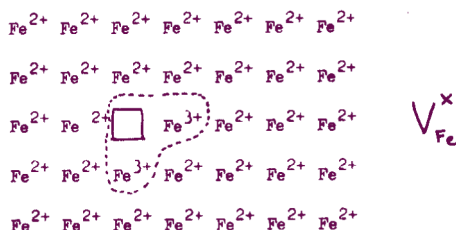
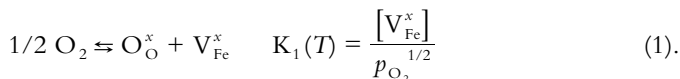


Figure 12 - Une lacune neutre V_{Fe}^x , dans le réseau des cations de FeO .

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



Remarques

- ♦ Comme plus haut, nous avons considéré que $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$, le « solvant », a une activité 1.
- ♦ 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).
- ♦ On doit bien voir que ce défaut concerne en fait trois sites, les deux ions 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 $\text{V}_{\text{Fe}}^{\times}$ peut capter un électron venant d'un Fe^{2+} éloigné de la lacune, puis un second. On a alors *ionisation de la lacune* : formation de lacunes ionisées V_{Fe}' puis V_{Fe}'' que l'on peut représenter par les schémas suivants (cf. figure 13).

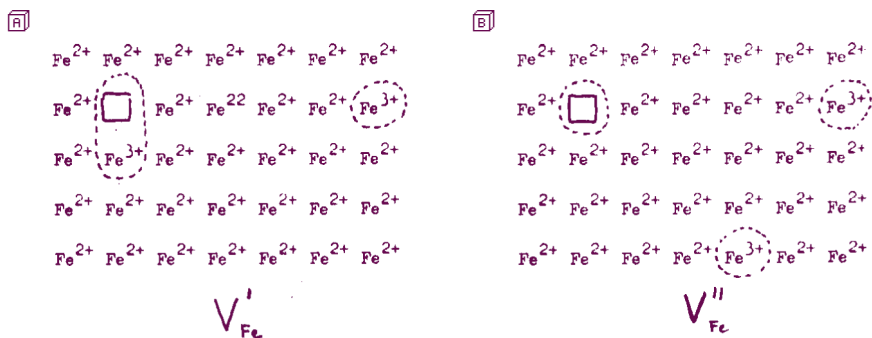
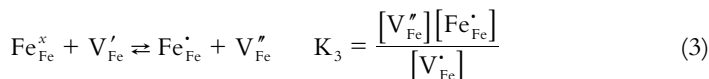
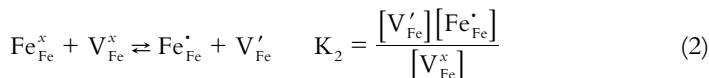


Figure 13 - Lacunes ionisées dans le réseau des cations de FeO

(A) lacune une fois ionisée - (B) lacune deux fois ionisée.

Les deux réactions correspondantes sont les suivantes :



L'équation de neutralité électrique s'écrit :

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

Grâce aux constantes des lois d'action de masse, on peut exprimer $[\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}]$ en fonction de la température et de p_{O_2} :

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

On peut dire que l'exemple de FeO est mal choisi pour cette étude. En effet, considérer les lacunes neutres V_{Fe}^x et une fois ionisée V_{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 $K_3/[\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}] \gg 1$. Le défaut dominant est toujours la lacune deux fois ionisée V_{Fe}'' . On a donc :

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

On retrouve les résultats du paragraphe précédent (cf. encadré, page ci-après).

3.5. 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.

À 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 (cf. figure 14).

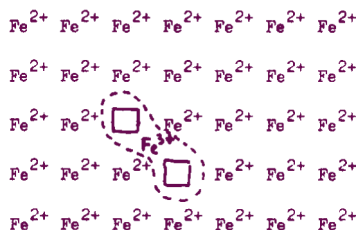


Figure 14 - Défaut complexe, $(\text{V}_{\text{Fe}}\text{Fe}_i\text{V}_{\text{Fe}})'$

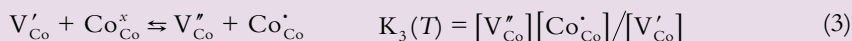
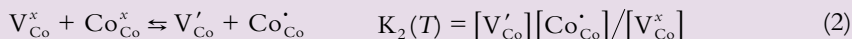
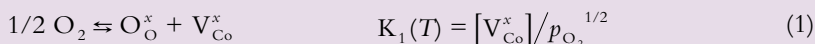
(en fait, l'ion interstitiel n'est pas dans le même plan que les ions normaux).

DIGRESSION : ÉTUDE DE CoO

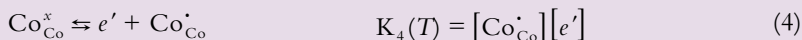
Si nous avons choisi comme exemple l'oxyde de cobalt II, CoO, de même structure que FeO, nous aurions pu expliquer les phénomènes suivants, soit λ la conductivité électrique de CoO, si p_{O_2} est grande $\lambda \propto p_{O_2}^{1/6}$; si p_{O_2} est moyenne $\lambda \propto p_{O_2}^{1/4}$; si p_{O_2} est petite $\lambda = \text{constante}$.

♦ ♦ ♦

On assiste pour cet oxyde à la création des lacunes V_{Co}^x , V'_{Co} , V''_{Co} selon :



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).



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 : $M_M^x \rightleftharpoons e' + h^{\cdot}$. 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 :

$$[Co_{Co}^{\cdot}] = [e'] + [V'_{Co}] + 2[V''_{Co}]$$

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

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

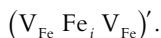
$$[V''_{Co}] \gg [V'_{Co}] \gg [e'] \quad \text{donc} \quad [h^{\cdot}] = (2 K_1 K_2 K_3)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}.$$

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

$$[V'_{Co}] \gg [V''_{Co}], [e'] \quad \text{donc} \quad [h^{\cdot}] = (K_1 K_2 K_3)^{1/2} p_{O_2}^{1/4}.$$

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 $K_4^{1/2}$.

Ce défaut comportant deux 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 :

$$\text{V}_{\text{Fe}}' \rightleftharpoons (\text{V}_{\text{Fe}} \text{Fe}_i \text{V}_{\text{Fe}})' \quad K_5(T) = \frac{[(\text{V}_{\text{Fe}} \text{Fe}_i \text{V}_{\text{Fe}})']}{[\text{V}_{\text{Fe}}']} \quad (5).$$

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+} .

$$\text{V}_{\text{Fe}}'' + h' \rightleftharpoons (\text{V}_{\text{Fe}} \text{Fe}_i \text{V}_{\text{Fe}})' \quad K_5'(T) = \frac{[(\text{V}_{\text{Fe}} \text{Fe}_i \text{V}_{\text{Fe}})']}{[\text{V}_{\text{Fe}}''] [h']} \quad (5')$$

(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 seize lacunes cationiques et de cinq Fe^{3+} interstitiels.

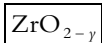
Lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente, la proportion de défauts complexes augmente. C'est pour cette raison que la loi de variation de la conductibilité électrique en $p_{\text{O}_2}^{1/6}$ n'est valable qu'aux petites valeurs de cet écart.

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+} , 2Fe^{3+} , 4O^{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.

3.6. 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.

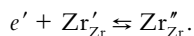
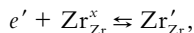
En multipliant les exemples, on aurait pu trouver des lacunes sur des sites anioniques. Je n'en citerai qu'un seul, la zircone, oxyde de zirconium-IV. Sa formule théorique est ZrO_2 et sa structure est la même que celle de la fluorine (CaF_2). Pratiquement, c'est un oxyde non stœchiométrique avec défaut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

- ◆ M. Dubusc, M. Soulié, J. Rey et N. De Beaune, « Oxydoréduction en photographie », *Bull. Un. Phys.*, vol. 74, n° 619 (1), pp. 285-305, décembre 1979.
- ◆ Y. Jeannin, « Qu'est-ce que la non-stœchiométrie ? », *Unichimie*, n° 3.

Livres en langue française

- ◆ R. Collongues, *Le solide cristallin*, PUF collection SUP (très bonne introduction à ces questions).
- ◆ *Défauts ponctuels dans les solides*, les Éditions de Physique (compte-rendu de l'école d'été de Confolant ; fait le point sur les connaissances en chimie du solide), Confolant 1977.

Livres en langue anglaise

- ◆ W.J. Moore, W.-A. Benjamin Inc., *Seven Solide States* (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.



Philippe FLEURY

Professeur retraité
Lycée Saint-Louis
Paris