

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

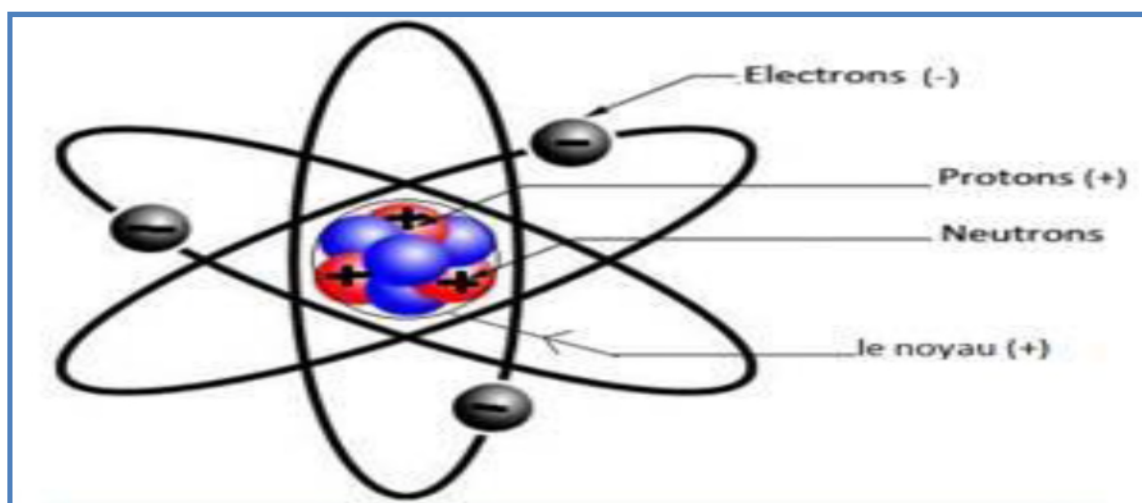
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université Mohamed khider – Biskra - Algérie**  
**Sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie**  
**Département des sciences de la matière**

**Polycopié de Cours**

**Non stœchiométrie dans les solides**



***Cours***

*Cours destinés aux étudiants de 2ème année Master chimie des matériaux*

**Dr. Nadia MADOU**

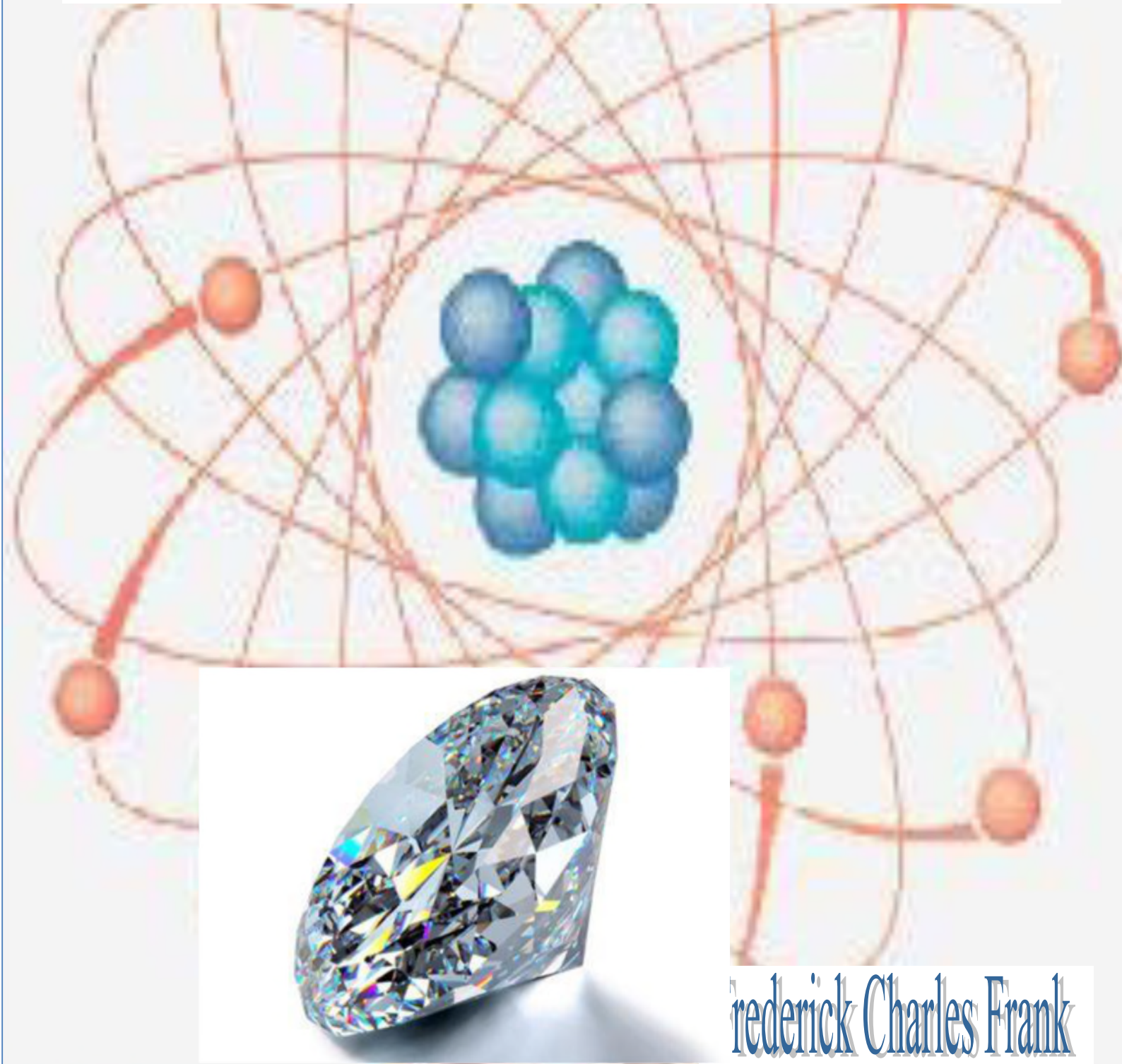
**Laboratoire de Chimie Moléculaire et environnement**

**Courriel : [nadia.madoui@univ-biskra.dz](mailto:nadia.madoui@univ-biskra.dz)**

**2021/2022**

« Les cristaux sont comme les humains...

...Ce sont leurs défauts qui les rendent intéressants.



Proton



Neutron



Electron

*Introduction générale* 1

**CHAPITRE I. Structure cristalline des métaux et des alliages**

*I.2. Introduction* 2  
*I.2. Liaisons interatomiques* 2  
*I.3. Cristallographie géométrique* 3  
*I.4. Structure cristalline des métaux et alliages* 4  
    *I.4.1. Métaux purs* 4  
    *I.4.2. Structure cubique centrée* 5  
    *I.4.3. Structure cubique faces centrées* 5  
    *I.4.4. Structure hexagonale compacte* 7  
*I.5. Alliages métalliques* 7  
    *I.5.1. Solutions solides de substitution primaire* 7  
    *I.5.2. Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires* 7  
    *I.5.3. Solutions solides d'insertion* 8

**CHAPITRE II. IMPERFECTION DES CRISTAUX REELS**

*II.1 Cristal parfait* 10  
*II.2. Différents types de défauts* 11  
*II.3. Dimensionnalité des défauts* 13  
    *II.3.1. Défauts de dimension 0 : Défauts ponctuels* 13  
    *II.3.2. Défauts de dimension 1: défauts linéaires* 13  
    *II.3.3. Défauts de dimension 2: défauts surfaciques* 15  
        *II.3.3.1. Défauts Planaire (Dimension 2)* 15  
        *II.3.3.2. Joint de grain* 16  
    *II.3.4. Défaut de dimension 3. Défauts volumiques* 16  
        *II.3.4.1. Différents types de défauts volumiques* 17  
*II.4. Défauts ponctuels dans les métaux* 18  
    *II.4.1. Défauts de Frenkel* 18  
    *II.4.2. Défaut de Schottky* 18

<b>II. 5. Défauts et thermodynamique</b>	<b>19</b>
<b>II.5.1. Défauts naturels et défauts provoqués</b>	<b>21</b>
<b>II.5.2. Défaut naturel ou intrinsèque</b>	<b>21</b>
<b>II.5.3. Défaut provoqué ou extrinsèque</b>	<b>21</b>
<b>II.6. Défauts et non stœchiométrie dans une solution solide</b>	<b>21</b>
<b>II.6.1. Défauts volontairement introduits</b>	<b>21</b>
<b>II.6.1.1. Solutions Solides de Substitution</b>	<b>21</b>
<b>II.6.1.2. Solutions solides d'insertion (ou interstitielles)</b>	<b>23</b>
<b>II.7. Différence fondamentale dans les deux types de solution solide</b>	<b>24</b>
<b>II.8. Solution solide est une phase homogène</b>	<b>25</b>
<b>II.8.1. Solution solide primaire de substitution</b>	<b>25</b>
<b>II.8.1.2. Solution solide intermédiaire de substitution</b>	<b>26</b>
<b>II.8.1.3. Solution solide d'insertion primaire</b>	<b>26</b>
<b>II.9. Solutions solides primaires de substitution à une phase non stœchiométrique</b>	<b>27</b>
<b>II.9.1. Formule d'une solution solide de substitution primaire</b>	<b>28</b>
<b>II.9.2. Caractéristiques structurales.</b>	<b>28</b>
<b>II.9.3. Loi de Vegard</b>	<b>31</b>
<b>II.9.4. Masse volumique</b>	<b>32</b>
<b>II.9.5. Facteur limitant l'étendue d'une solution solide primaire de substitution</b>	<b>33</b>
<b>II.9.5.1. Solution solide primaire totale et solution solide primaire limitée</b>	<b>33</b>
<b>II.9.5.1.1. Solution solide Totale</b>	<b>33</b>
<b>II.9.5.1.2. Solution solide limitée</b>	<b>34</b>

### **CHAPITRE III. DIAGRAMMES DES ALLIAGES BINAIRES**

<b>III.1. Alliage</b>	<b>35</b>
<b>III.2. Constituants de l'alliage</b>	<b>35</b>
<b>III.3. Solution solide et composé</b>	<b>36</b>
<b>III.4. Caractérisation de la phase</b>	<b>36</b>
<b>III.4.1. Règle des phases de Gibbs</b>	<b>37</b>
<b>III.4.2. Règles d'utilisation des différentes phases</b>	<b>38</b>
<b>III.4.2.1. Règle de l'horizontale</b>	<b>38</b>



<i>III.4.3. Solidification d'un métal pur et d'un alliage binaire</i>	38
<i>III.4.3.1. Solidification d'un métal pur</i>	38
<i>III.4.3.2. Solidification d'un alliage binaire à solution solide unique</i>	39
<i>III.4.4. Diagramme à un seul fuseau de solidification</i>	39
<i>III.4.5. Diagramme à deux fuseaux de solidification</i>	41
<i>III.4.6. Alliage à deux solutions solides distinctes : Cas du diagramme à réaction eutectique</i>	42
<i>III.4.7. Analyse du diagramme</i>	42
<i>III.4.8. Comportement à la solidification de familles d'alliages</i>	44
<i>III.4.9. Triangle de Tamman</i>	46
<i>III.4.10. Facteurs limitant la solubilité d'un métal B dans un métal A</i>	47
<i>III.4.10.1. La structure du corps simple</i>	48
<i>III.4.10.2. Facteur stérique : différence des rayons des atomes de deux métaux structuraux</i>	48
<i>III.4.10.3. Structure</i>	49
<i>III.4.10.4. Phénomène d'ordre-désordre et température</i>	50
<i>III.4.10.5. Phase ordonnée n'est pas un composé défini.</i>	52
<i>III.4.10.6. Sur structure</i>	53
<i>III.4.10.7. Surstructure et diffractogrammes X</i>	54
<i>III.4.10.8. Surstructure et symétrie</i>	54
<i>III.4.10.9. Une sur structure implique toujours un changement de réseau.</i>	54
<i>III.4.10.10. Substructure et masse volumique</i>	55
<i>III.4.10.11. Appartenance des métaux a un même bloc</i>	56
<i>III.4.10.12. Solutions solides intermédiaires de substitution</i>	57
<i>III.4.10.12.1. Phases intermétalliques et composés intermétalliques</i>	57
<i>III.4.10.12.2. Solution solide intermédiaire</i>	57
<i>III.4.10.12.3. Caractérisation structurales</i>	58
<i>III.4.10.12.4. Facteur intervenant dans l'étendue d'une phase intermétallique</i>	58
<i>III.4.10.12.5. Effet de taille: facteur stérique. Phases de Laves</i>	59
<i>III.4.10.12.6. Effet électronique. Phases de Hume-Rothery</i>	59
<i>III.4.10.12.7. Phase de Hume –Rothery</i>	59

<i>III.4.10.12.8. Observation de Hume – Rothery</i>	59
<i>III.4.10.12.9. Solutions solides</i>	60
<i>III.4.10.12.10. Valence Relative</i>	61
<i>III.4.10.12.11. Éléments du bloc p (métaux des groupes 13, 14, ou 15)</i>	62
<i>III.4.10.12.12. Elément du bloc d (métaux des groupes)</i>	62
<i>III.4.10.12.12.1 Concentration Electronique et (composé électronique)</i>	63
<i>III.4.10.12.12.2. Concentration électronique</i>	63
<i>III.4.10.12.12.3 .Caractéristique structurales et ordre – désordre dans les phases de hume – rothery</i>	64

**CHAPITRE IV. NON STOECHIOMETRIE DANS LES SOLIDES BINAIRES  
IONOCOVALENTS ET IONOMETALIQUE**

<i>IV.1. Historique de la non stœchiométrie</i>	66
<i>IV.2. Non-stœchiométrie dans les solides binaires ions covalents et ion métalliques</i>	67
<i>IV.3. Historique de la non-stœchiométrie dans les solides ions covalents</i>	67
<i>IV.4. Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques</i>	70
<i>IV.4.1. Défauts ponctuels</i>	71
<i>IV.4.2. Défauts ponctuels dans les composés ioniques</i>	71
<i>IV.4.3.. Notation des défauts ponctuels</i>	72
<i>IV.5. Notation de Rees</i>	72
<i>IV.5.1. Notation de kroger - Vink</i>	72
<i>IV.5.2. Défauts intrinsèques</i>	73
<i>IV.5.2.1. Désordre de Schottky-Wagner. Lacunes</i>	73
<i>IV.5.2.2. Désordre de Frenkel. Interstitiels</i>	74
<i>IV.5.2.3. Désordre d'anti structure</i>	74
<i>IV.6. Défauts électroniques</i>	75
<i>IV.6.1. Défauts neutres et Charge effective</i>	76
<i>IV.6.2. Règles pour écrire les réactions de défauts</i>	78
<i>IV.6.2.1. Conservation des sites</i>	78
<i>IV.6.2.2. Conservation de la masse</i>	78
<i>IV.6.2.3. Conservation de la charge. Electroneutralité</i>	78

<i>IV.6.3. L'application aux désordres intrinsèques</i>	79
<i>IV.6.4. Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts</i>	79
<i>IV.6.5. Défauts ponctuels dans les composés non-stœchiométriques</i>	80

## CHAPITRE V. DEFAUTS ET PROPRIETES PHYSIQUE

<i>V.8. Définition du défaut</i>	82
<i>V.8.1. Dimensionnalité des défauts</i>	82
<i>V.8.2. Quelques définitions sur les défauts</i>	82
<i>V.9. Description des populations de défauts ponctuels</i>	83
<i>V.9.1. Différents types de défauts atomiques et actions de formation</i>	83
<i>V.9.2. Equilibres entre les défauts ponctuels d'un oxyde – diagramme des Brouwer</i>	85
<i>V. 9. 3. Association des défauts, défauts étendus</i>	89
<i>V. 9.4. Occurrence des défauts et influence de l'ionicité et de lion covalence de la liaison</i>	90
<i>V.9.5. Définition du non - stœchiométrie</i>	91
<i>V.9.6. Rôle de l'électronégativité. Ionocovalence</i>	91
<i>V.9.7. Non-stœchiométrie et électro neutralité</i>	92
<i>V.9.7.1. Non-sociométrie naturel ou intrinsèque</i>	92
<i>V. 9.7.2. Non-stœchiométrie provoquée ou extrinsèque</i>	92
<i>V.10. Existence de défauts ponctuels est une nécessité thermique</i>	92
<i>V.11. Défauts ponctuels dans les oxydes, l'oxyde de fer II FeO</i>	93
<i>V.11.1. Oxyde FeO non stœchiométrique</i>	93
<i>V.11.2. Excès d'oxygène ou défaut de fer</i>	95
<i>V.11.3. Propriétés physique associées à la non stœchiométrie</i>	97
<i>V.11.3.1. Non stœchiométrie ioniques des éléments de transition</i>	98
<i>V.11.3.2. Oxydes sur-stœchiométriques</i>	100
<i>V.11.3.3. Oxydes sous stœchiométriques</i>	100
<i>V.11.3.4. Influence du champ cristallin</i>	101
<i>V.11.3.5. Centres colorés dans les cristaux ioniques</i>	101
<i>V.11.3.6. Obtention d'un centre coloré</i>	103

<i>V.11.3.6.1. Etapes d'obtention d'un centre coloré</i>	<i>104</i>
<i>V.11.3.6.2. Spectres d'absorption des halogénures alcalins présentant des centres F</i>	<i>105</i>
<i>V.11.4. Conductivité électrique</i>	<i>106</i>
<i>V.11.4.1. Bandes d'énergie dans les cristaux réels</i>	<i>106</i>
<i>V.11.4.2. Présence d'impuretés</i>	<i>107</i>
<i>V.11.4.2.1. Semi-conducteurs de type P (trous) et de type N (électrons)</i>	<i>108</i>
<i>V.11.4.2.2. Conduction ionique dans un cristal réel</i>	<i>109</i>
<i>V.11.4.2.2. 1. Mécanisme par saut (ou lacune)</i>	<i>110</i>
<i>V.11.4.2.2. 2. Application au chlorure de sodium NaCl</i>	<i>110</i>
<i>V.11.4. 3. Valeurs de conductivités électriques</i>	<i>111</i>
<i>Référence</i>	<i>112</i>



Les métaux purs sont très rarement utilisés dans les constructions industrielles car ils présentent souvent des caractéristiques mécaniques très limitées. La plupart des matériaux de construction sont constitués de différents éléments : on parle alors d'alliages. Lorsque ces éléments ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de plusieurs phases de structures cristallines et de compositions différentes. Il en résulte une influence très importante sur les caractéristiques mécaniques du matériau et son comportement. L'étude de la microstructure du matériau consiste à déterminer la nature des différentes phases en présence, leur proportion et leur constitution. Cette analyse se fait à partir des diagrammes d'équilibre de phases qui traduisent les états d'équilibre entre les différentes phases. Elle peut être complétée par une observation métallographique. Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs métaux bien que la plupart du temps il s'agisse en fait d'alliages.

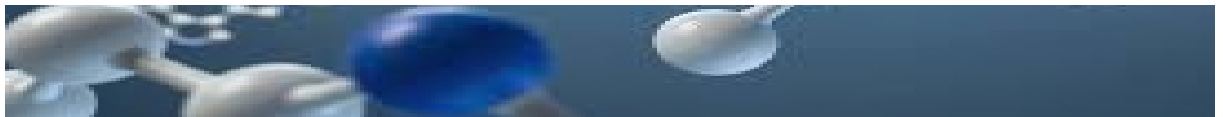
La notion de caractère métallique est liée à un certain nombre de propriétés facilement perceptibles comme l'éclat métallique, l'opacité, la bonne conductibilité thermique et électrique, l'élasticité, ou la plasticité. On pourrait, à partir de ces propriétés, élaborer une définition de l'état métallique. Toutefois, cette définition ne serait pas très scientifique et surtout non discriminante, car il est difficile de trouver une propriété qui soit commune à tous les métaux sans être partagée par aucun autre corps non métallique. Il est probable que la basicité de leurs oxydes et l'augmentation de leur résistivité électrique avec la température soient les caractéristiques les plus spécifiques aux éléments métalliques.

L'étude des matériaux métalliques passe par l'étude de leurs propriétés intrinsèques qui sont bien souvent aussi des propriétés d'utilisation. En particulier, la compréhension du comportement des métaux et de leurs alliages vis à vis des différentes formes de corrosion, et en particulier de la corrosion sous contrainte, suppose la connaissance de quelques bases fondamentales sur la structure cristalline des métaux, les diagrammes d'équilibre des alliages et les traitements thermiques qui en découlent, ainsi que sur les mécanismes divers de déformation plastique en fonction de la structure cristalline et de la température.



## ***CHAPITRE I***

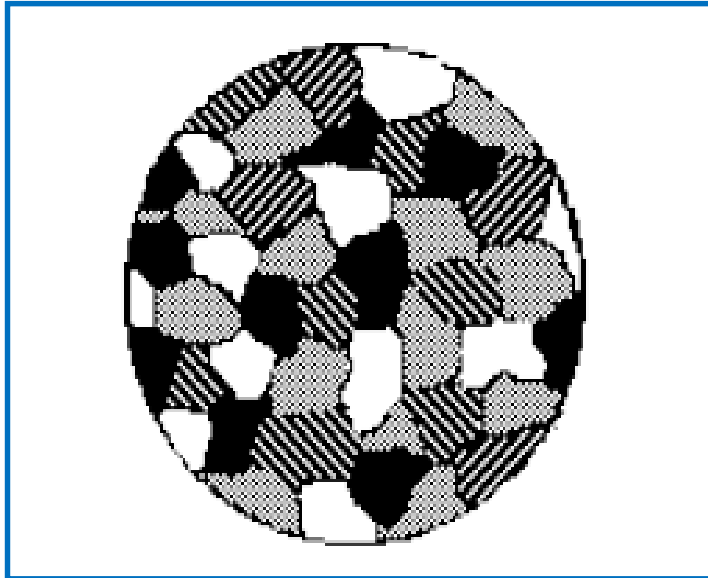
### ***Structure cristalline des métaux et des alliages***



### *1.1. Introduction*

Un métal est formé d'une multitude de petits volumes polyédriques appelés grains dont la taille varie en général de 2 à 20  $\mu\text{m}$ , et qui sont limités par des surfaces appelées joints de grains. Chaque grain est en fait un monocristal, c'est-à-dire un empilement régulier d'ions métalliques dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons.

L'orientation du réseau cristallin propre à chaque grain est différente et le matériau est dit poly cristallin. Dans le cas très particulier où le matériau n'est constitué que d'un seul grain, il est dit monocristallin. Dans les cas les plus simples (métaux purs, solutions solides) tous les cristaux ont une structure et une composition identiques : le matériau est monophasé. Mais en général le matériau est polyphasé, chaque ensemble de cristaux de mêmes structure et composition formant une phase distincte (voir figure I.1). Les propriétés macroscopiques d'un matériau métallique sont en relation directe avec sa structure à l'échelle cristalline.



*Figure I.1: Polycristal polyphasé*

### *1.2. Liaisons interatomiques*

On peut considérer le métal comme un empilement d'ions positifs entouré par un nuage d'électrons libres. Ces électrons libres expliquent par exemple les propriétés de conductivité thermique et électrique des métaux. De plus, dans le cas des métaux cet empilement d'ions est d'une forte compacité.

### I.3. Cristallographie géométrique

Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Pour décrire cet arrangement, on définit un réseau cristallin par un ensemble de nœuds obtenus à partir d'une maille élémentaire qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire (voir figure. I.2).

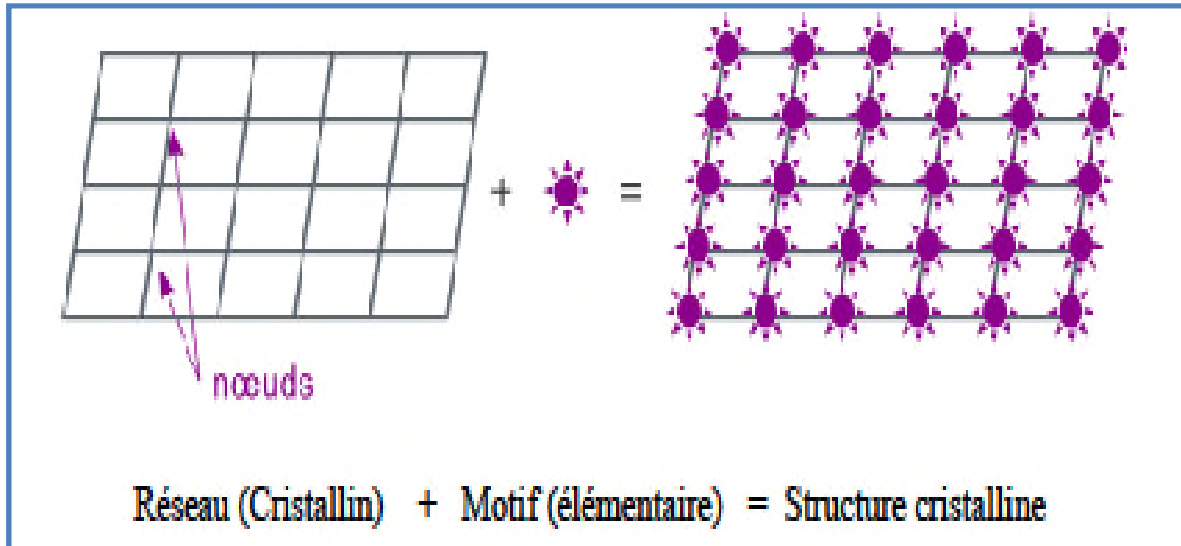


Figure. I.2: Structure cristalline

La maille élémentaire est définie par trois vecteurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (figure I.3). Après avoir choisi une origine des axes, la position d'un quelconque des nœuds du réseau est donnée par le vecteur :

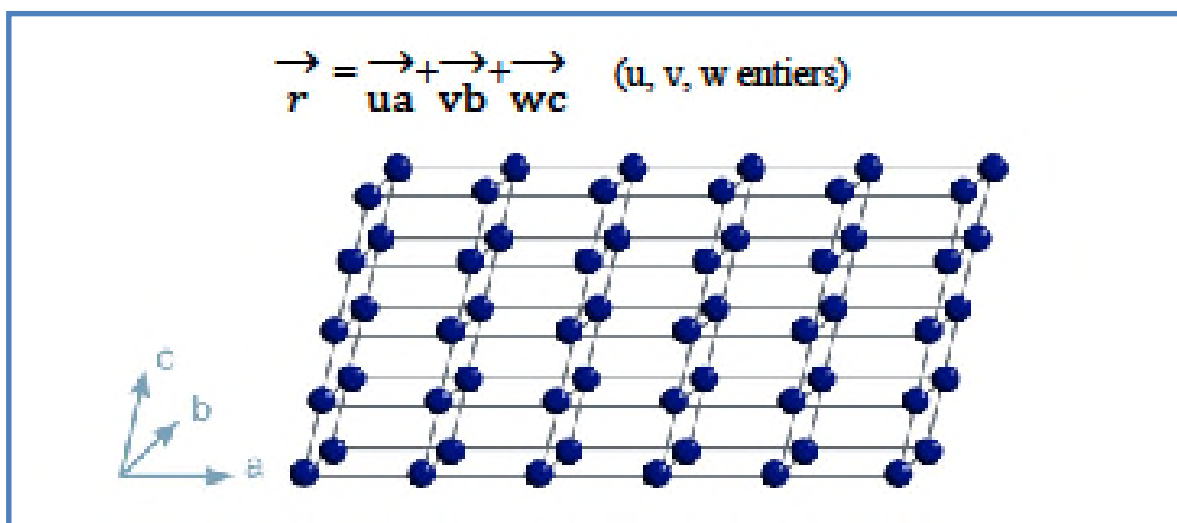


Figure I.3: Réseau cristallin

Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent les 7 systèmes cristallins décrits dans le tableau suivant.

**Tableau 1.1 : Les 7 systèmes cristallins**

SYSTEME	$\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}$	EXEMPLES
Triclinique	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma = \frac{\pi}{2}$	
Monoclinique	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$	
Orthorhombique	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$U\alpha, Fe_3C$
Quadratique	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	Martensite (aciers) (steels)
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2\pi}{3}$	Zn, Mg, Be
Rhomboédrique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	As, Sb, Bi
Cubique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	Fe, Cu, Al, Ni

Une structure cristalline est donc parfaitement définie par la connaissance du réseau Cristallin ( $a \rightarrow, b \rightarrow, c \rightarrow$ ) et du motif élémentaire ( $X_i, Y_i, Z_i$ ), variant de 1 à N.

#### ***1.4. Structure cristalline des métaux et alliages***

##### ***1.4.1 Métaux purs***

Le caractère essentiel de la structure cristalline des métaux est le mode d'empilement des atomes qui offre une compacité optimale. Cette dernière est définie par la coordinence  $N_c$  du réseau cristallin qui s'exprime par le nombre d'atomes tangents à un atome donné. Parmi l'ensemble des structures cristallines, seuls trois types de réseaux répondent à ce critère de compacité. Ce sont le réseau cubique centré (cc), cubique à faces centrées (cfc), et hexagonal compact (hc).

### I.4.2. Structure cubique centrée

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" (appelée paramètre du réseau), ainsi qu'au centre du cube, le diamètre des atomes étant tel que l'atome central soit tangent aux 8 atomes des sommets (figure I.4), ce qui donne  $N_c = 8$

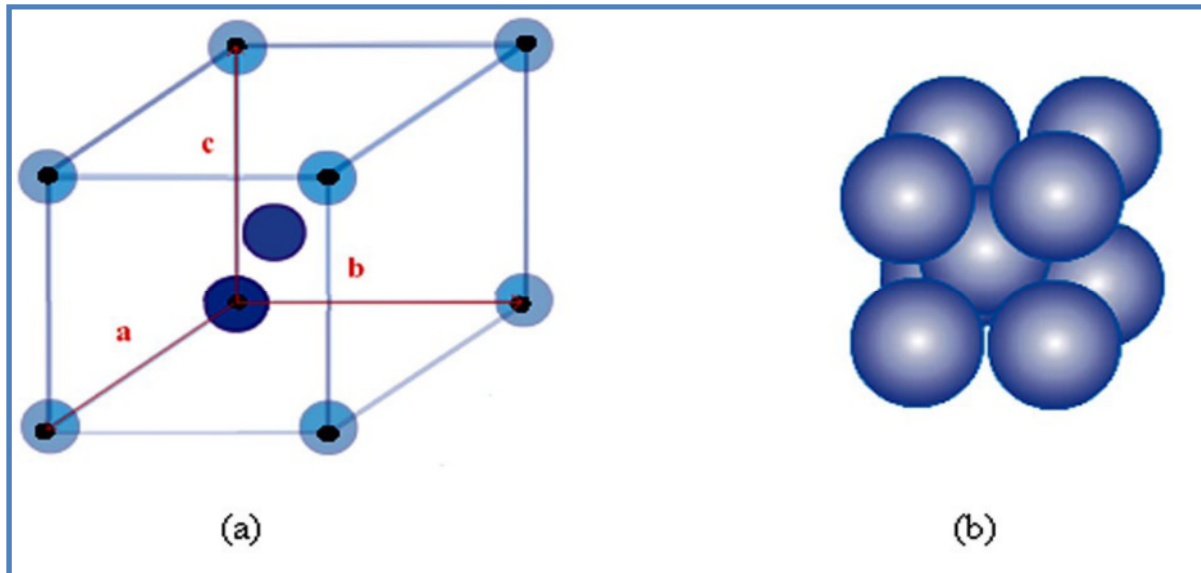


Figure I. 4: Représentations schématiques du réseau cubique centré

Si l'on admet comme à la Figure I.4 de représenter les atomes par des sphères de rayon  $r$  (rayon atomique), on en déduit que le paramètre de maille "a" d'un métal cubique centré est donné par  $a = 4 r / \sqrt{3}$ . Le nombre  $n$  d'atomes par maille élémentaire de la structure cubique centrée est égal à 2 ( $8 / 8 + 1$ ) car chaque atome occupant un des sommets du cube est commun à 8 cubes voisins. On peut donc, à partir d'une seule maille, calculer la masse volumique  $\rho$  d'un métal cubique centré au moyen de la relation  $\rho = 2 A / (N a^3)$ , ou  $A$  est la masse atomique de l'élément métallique et  $N$  le nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )

### I.4.3. Structure cubique faces centrées

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" ainsi qu'au centre des 6 faces du cube. Chaque atome situé à un sommet est tangent aux atomes occupant le centre des faces passant par ce sommet. Ces faces se répartissent en 4 faces verticales au-dessus et 4 faces verticales au-dessous appartenant aux 4 cubes supérieurs et aux 4 cubes inférieurs dont il constitue le sommet commun, et 4 faces horizontales dans le plan séparant ces deux séries de 4 cubes.



On obtient donc pour le réseau cubique faces centrées une valeur de  $N_c$  égale à 12. Le réseau cubique faces centrées a donc un arrangement d'atomes plus dense que le réseau cubique centré, ce que confirme le nombre d'atomes par maille égal à  $8 / 8 + 6 / 2 = 4$ , ce qui donne pour la masse volumique  $\rho = 4 A / (N a^3)$ . La diagonale d'une face du cube correspond à 4 rayons atomiques soit pour le paramètre de maille (figure I.5) :  $a = 4 r \sqrt{2}$

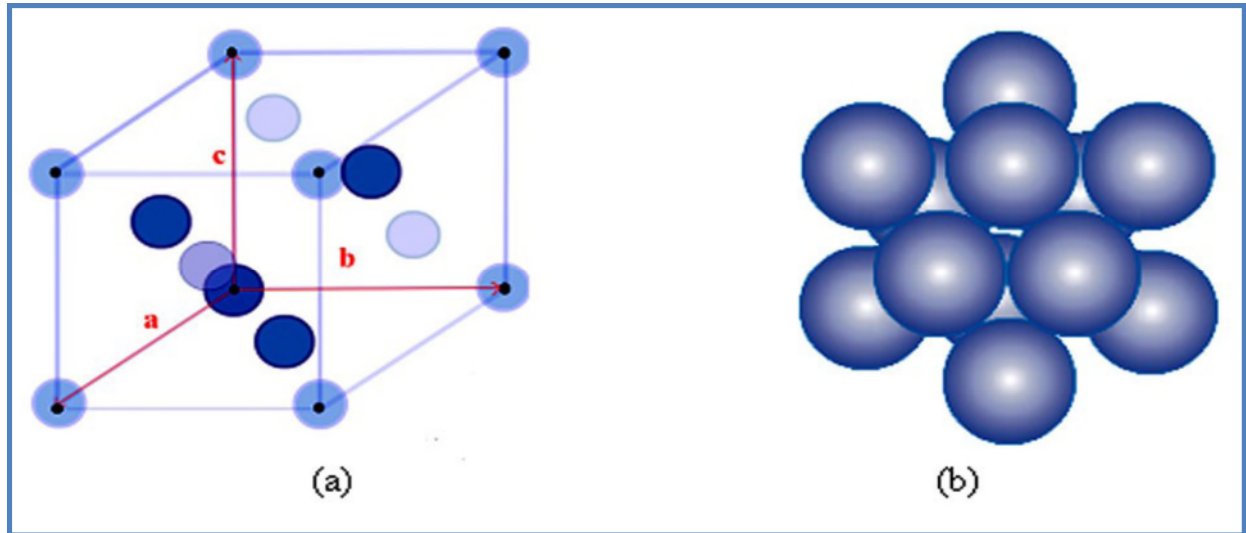


Figure. I.5: Représentations schématiques du réseau cubique faces centrées

#### I.4.4. Structure hexagonale compacte

Les atomes sont situés aux 12 sommets d'un prisme droit à base hexagonale, aux centres des deux plans de base, et sur un plan intermédiaire entre les deux plans de base sur lequel se trouvent trois atomes décalés de telle sorte qu'ils soient au contact des atomes des plans de base (figure I .6) .

Chaque atome situé sur un plan de base a pour voisins immédiats les 6 atomes situés aux sommets de l'hexagone formant ce plan, et les 2 fois 3 atomes des 2 plans intermédiaires situés au-dessus et au-dessous du plan de base considéré. Ces derniers contacts avec les atomes des plans intermédiaires ne sont possibles que si le rapport  $c/a$  de la hauteur "c" du prisme au paramètre de maille "a" (coté de l'hexagone) est égal à  $1.633 (\sqrt{8/3})$ . Il existe en fait deux types de métaux à structure hexagonale compacte, ceux pour lesquels  $c/a = 1,633$  et donc  $N_c = 12$ , et ceux pour lesquels  $c / a > 1,633$  et donc  $N_c = 6$ .

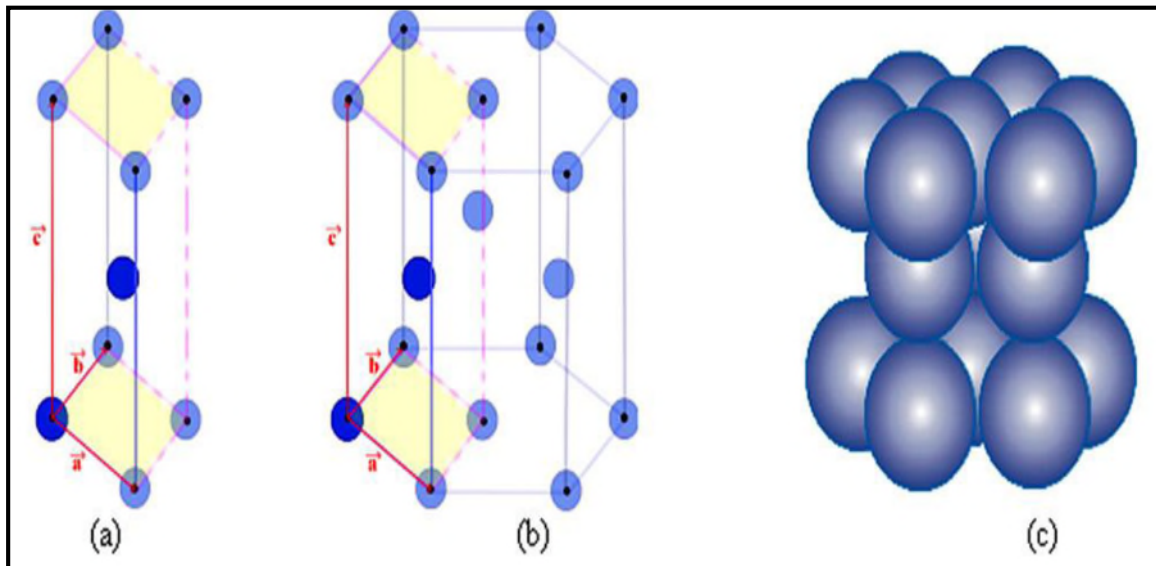


Figure. I.6: Représentations schématiques du réseau hexagonal compact

### 1.5. Alliages métalliques

Du point de vue de leur structure cristalline, on peut répartir les alliages métalliques selon quatre types :

#### 1.5.1. Solutions solides de substitution primaire

Lorsque les rayons atomiques du "solvant" et du "soluté" sont peu différents l'un de l'autre, en pratique  $\Delta r / r \text{ solvant} < 15\%$  (1<sup>ère</sup> règle de Hume-Rotery), les atomes du soluté "B" remplacent un par un les atomes du solvant "A" sur son réseau propre. Si de plus les deux réseaux cristallins sont les mêmes, la substitution peut être totale. Il y a alors solubilité mutuelle complète avec variation continue du paramètre de maille en fonction de la teneur croissante en "B". Cette variation est souvent quasiment linéaire (loi de Vegard).

#### 1.5.2. Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires

Le réseau cristallin de ces alliages est en général différent de celui des éléments purs "A" et "B", et leur domaine d'existence en composition se situe autour d'une valeur correspondant à un alliage de composition stœchiométrique tel qu' $AB$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $A_2B_3$ , ou  $A_3B_2$ . Par exemple, dans le cas des alliages légers tels Al-Cu ou Al-Mg, les phases responsables du "durcissement structural" sont respectivement  $Al_2Cu$  et  $Al_3Mg_2$ . Contrairement aux composés définis, ces alliages peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie relativement importante.

### I.5.3. Solutions solides d'insertion

Malgré la grande compacité des réseaux cristallins que nous venons de décrire, il existe des vides entre les sphères représentant les atomes. A condition que leur rayon atomique soit plus faible que celui des atomes constituant le réseau initial, des atomes supplémentaires peuvent venir occuper ces vides.

Il existe deux types d'insertion possibles (figure I - 7 et figure I - 8), l'insertion en *site* tétraédrique où l'atome inséré occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par des atomes du solvant métallique, et l'insertion en site octaédrique où les atomes insérés occupent le centre d'un octaèdre.

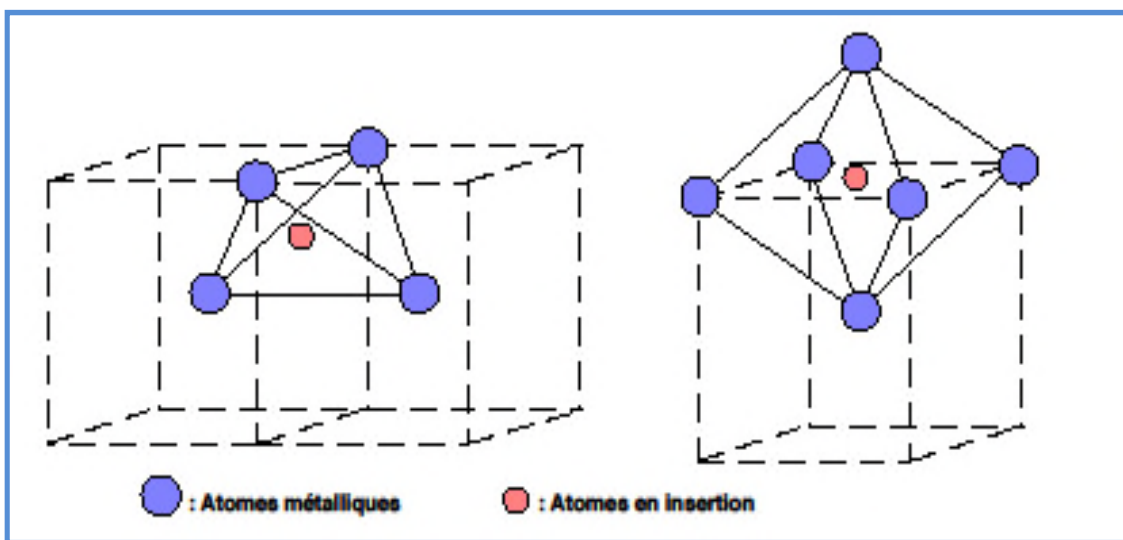


Figure. I.7: Insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique centré

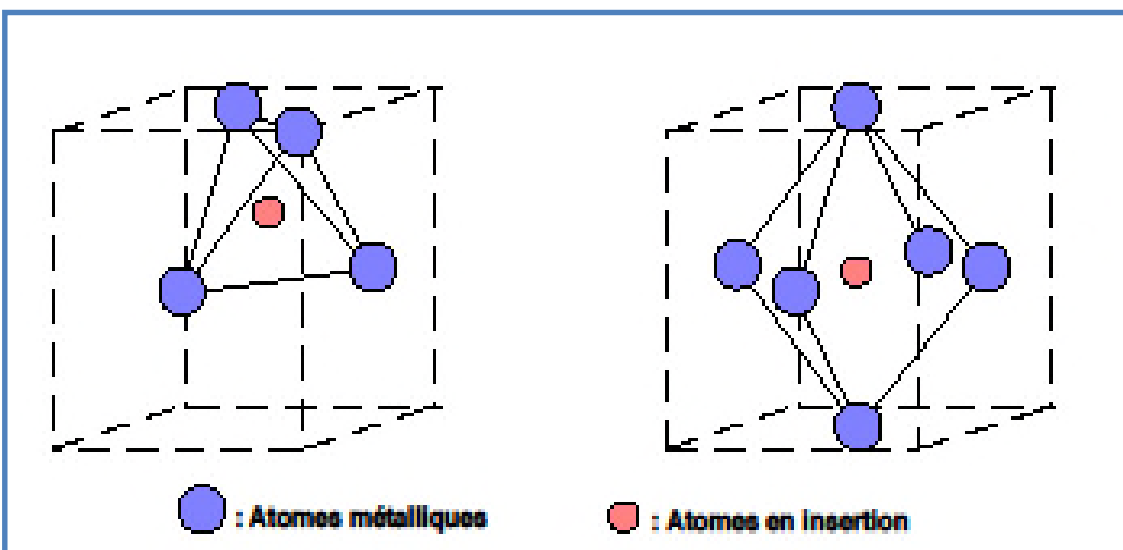
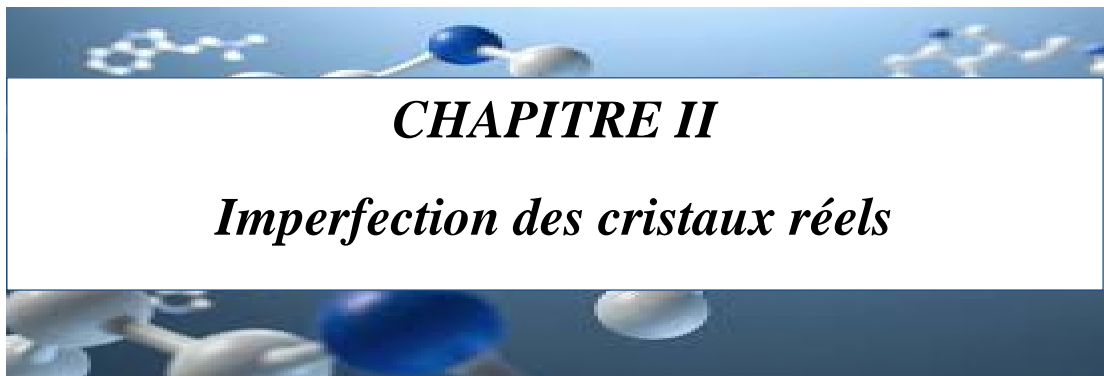


Figure. I.8: Insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique faces centrées

Seuls 4 éléments ont des rayons atomiques inférieurs à celui des atomes métalliques et sont donc susceptibles de s'insérer dans ces sites. Ce sont respectivement l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote. Ces quatre éléments jouent en particulier un rôle prépondérant, même à des teneurs très faibles, dans les aciers inoxydables comme dans les aciers ordinaires.



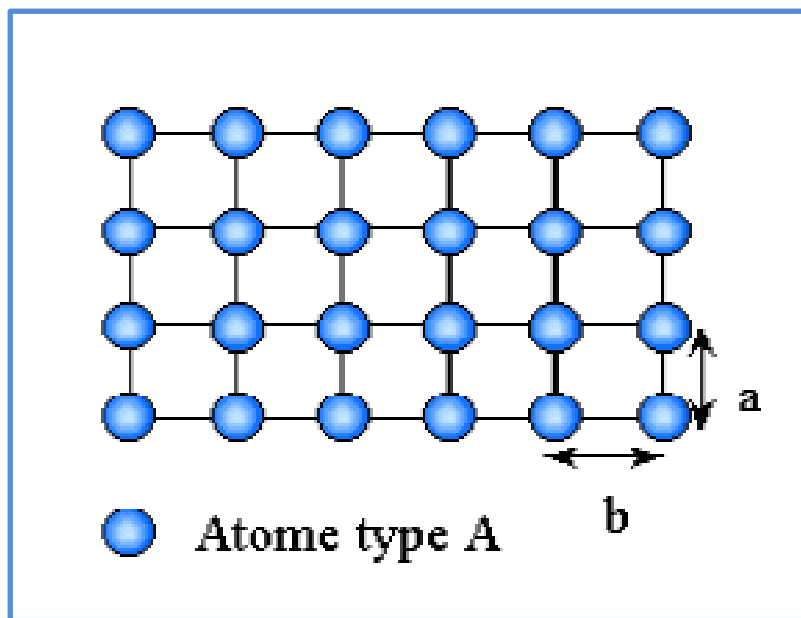
## ***CHAPITRE II***

### ***Imperfection des cristaux réels***

**II.1. Cristal parfait**

Un cristal parfait est caractérisé par une répartition périodique des atomes (ou ions) dans une structure géométrique rigide et bien définie, appelée réseau cristallin. Les forces interatomiques d'attraction et de répulsion (liaisons ioniques et covalentes) retiennent les constituants des solides dans des sites bien définis. Dans cette configuration, les atomes n'effectuent que des mouvements de vibration autour de ces positions. Par conséquent, le réseau cristallin peut être identifié par la maille cristalline. Celle-ci est une partie du réseau qui, par simple translation suivant les trois axes, reproduit la totalité du réseau.

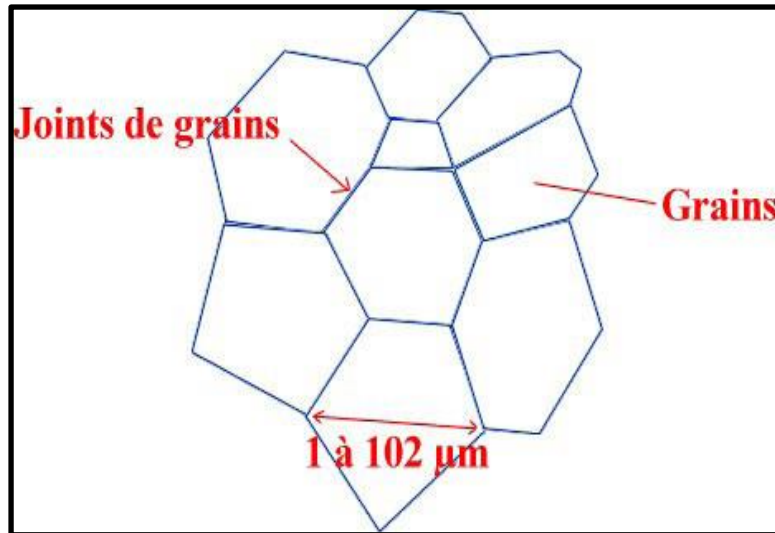
Dans un cristal parfait, tous les atomes devraient occuper leurs positions idéales dans le réseau mais une telle situation ne peut exister qu'à la température du zéro absolu, 0 K. Au-dessus, la structure comporte des défauts. Ce peuvent être des défauts étendus tels les dislocations et les joints de grains qui influent beaucoup sur la résistance mécanique du matériau, leur étude concerne la science des matériaux. Le cristal idéal ou parfait (le cristal réel diffère mais peu) est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini (figure II.1).



*Figure .II.1: Vue simplifiée d'un cristal de maille rectangulaire de côtés a et b*



A notre échelle, on a des microcristaux caractérisés par leur aspect géométrique caractéristique : faces planes, arêtes vives, angles entre les faces bien déterminés (figure. II.2). Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique, le *réseau*, et d'un contenu matériel, le *motif*. « L'assemblage » constitue le cristal.



*Figure. II.2: Représentation schématique de la structure des macros cristaux d'un métal*

### **II.2. Différents types de défauts**

Les ruptures de périodicité de ce réseau cristallin parfait constituent des défauts et altèrent les propriétés du cristal. Ainsi, le cristal imparfait (ou cristal réel) peut être regardé comme une matrice de base (cristal parfait) dans laquelle un certain nombre de défauts est présent. Dans la pratique, on distingue deux grandes catégories de défauts, suivant leurs dimensions : les défauts étendus (surfaces, dislocations) et les défauts ponctuels (défauts qui ne s'étendent que sur quelques sites du réseau). Dans le cadre de cette étude, nous ne nous intéressons qu'aux défauts ponctuels parmi lesquels nous distinguerons (liste non exhaustive) :

#### **Les défauts électroniques:**

- ❖ Électrons et trous quasi libres
- ❖ Excitons (paires électron-trou liées)

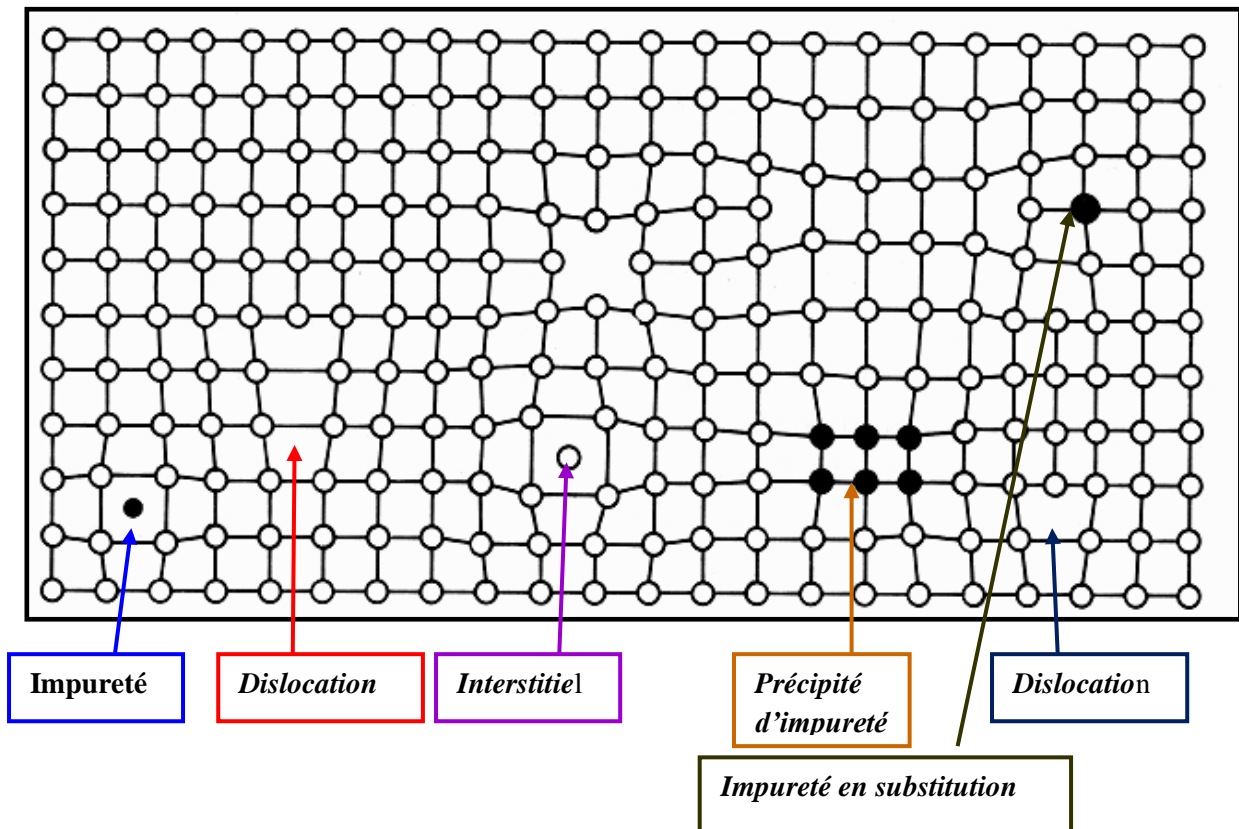
#### **Les défauts atomiques:**

- ❖ Lacunes (atomes du cristal parfait qui sont absents)
- ❖ Interstitiels (atomes hors des sites normalement occupés)
- ❖ «body-centred» (atome sur un site du réseau normalement inoccupé)
- ❖ «dumb-bell» (deux atomes du réseau sur un seul site)

- ❖ «crowdioti» (un atome inséré dans une rangée d'atomes du réseau)
- ❖ «Intercalation» (l'atome n'est pas sur un site du réseau)
- ❖ antisite (un atome du réseau occupe le site d'un autre type d'atome du réseau)
- ❖ Impuretés (atomes différents de ceux du cristal parfait)
- ❖ Impuretés en substitution des atomes du réseau
- ❖ Impuretés en position interstitielle

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau (figure .II.3), tout en respectant l'électro neutralité de façon n absolue. On distingue les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques :

- ↪ Défaut extrinsèque : défaut provoqué, induit par l'expérimentateur
- ↪ Défaut intrinsèque: défaut présenté naturellement par une phase donnée. Un défaut intrinsèque est d'origine thermodynamique. Il est présent dans les composés stœchiométriques comme dans les phases non stœchiométriques.



*Figure .II.3 : Classification des défauts suivant leur dimensionnalités*

**II.3. Dimensionnalité des défauts**

Le cristal 3D est sujet à trois types de défauts de dimension différente. On distingue les défauts de dimension 0, 1, 2, et 3.

**II.3.1. Défauts de dimension 0 : Défauts ponctuels**

Les défauts ponctuels sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (figure II.4) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou.

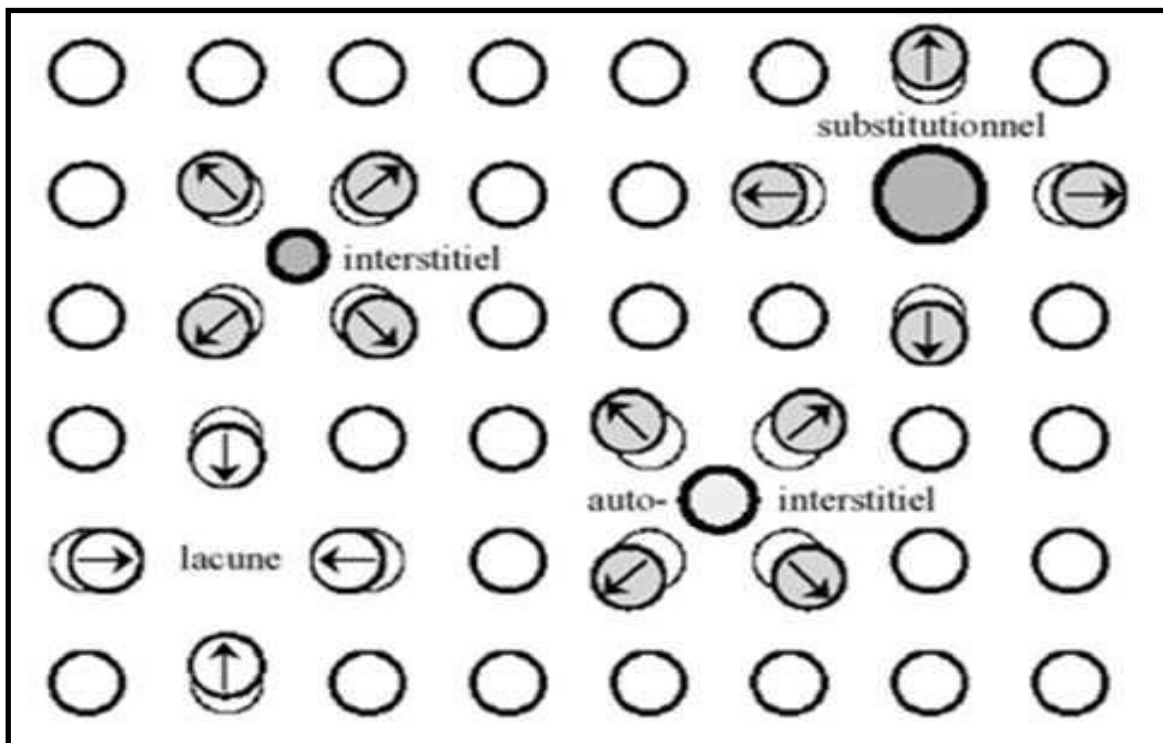


Figure. II. 4: Exemples de défauts ponctuels simples. (a) Lacune. (b) Atome en position interstitielle. (c) Atome en position substitutionnelle

**II.3.2. Défauts de dimension 1: défauts linéaires**

Les défauts linéaires observés dans les cristaux sont appelés dislocations (figure II.5). Les dislocations sont obtenues par le glissement d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Le vecteur de glissement  $b$  est appelé vecteur de Burgers de la dislocation (figure. II.6) .

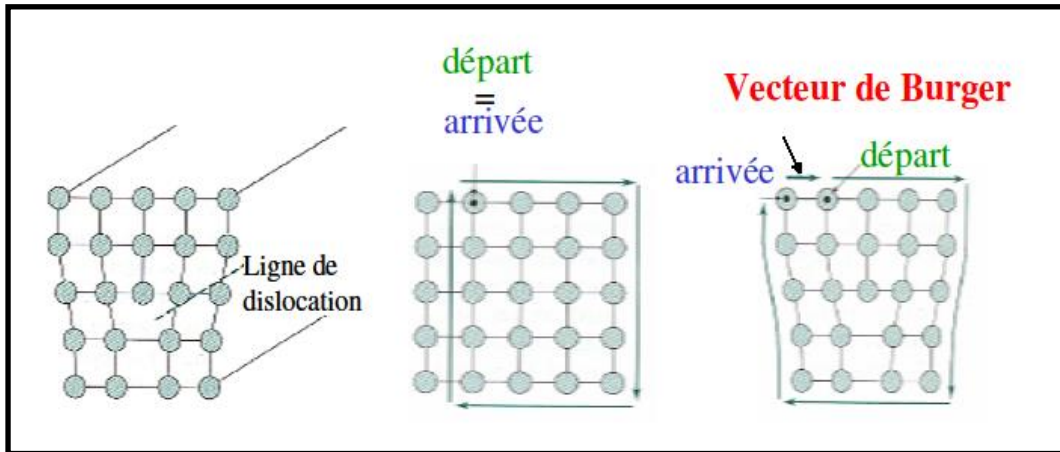


Figure.II.5 : Vecteur de Burger : petit déplacement nécessaire à fermer la « boucle » autour du défaut (circuit de Burger)

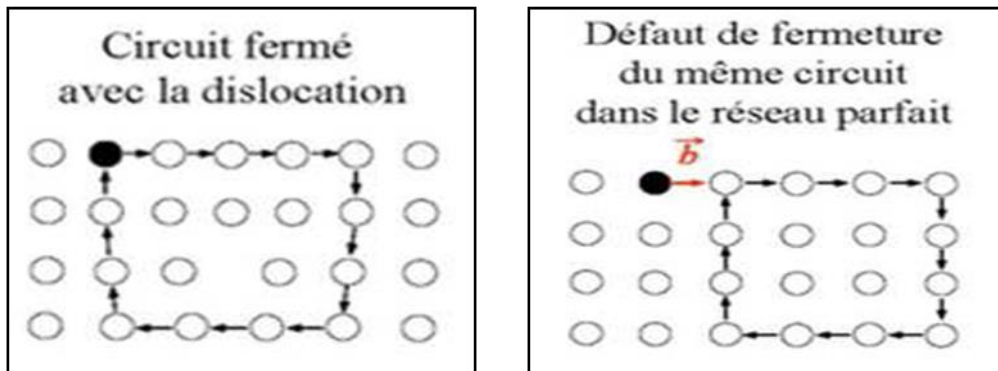


Figure. II.6: Représentation du Vecteur du Berge

On distingue les dislocations coin, pour lesquelles est perpendiculaire à la ligne de dislocation, et les dislocations vis, pour lesquelles est parallèle à la ligne de dislocation (figure II.7). Les autres dislocations sont dites mixtes.

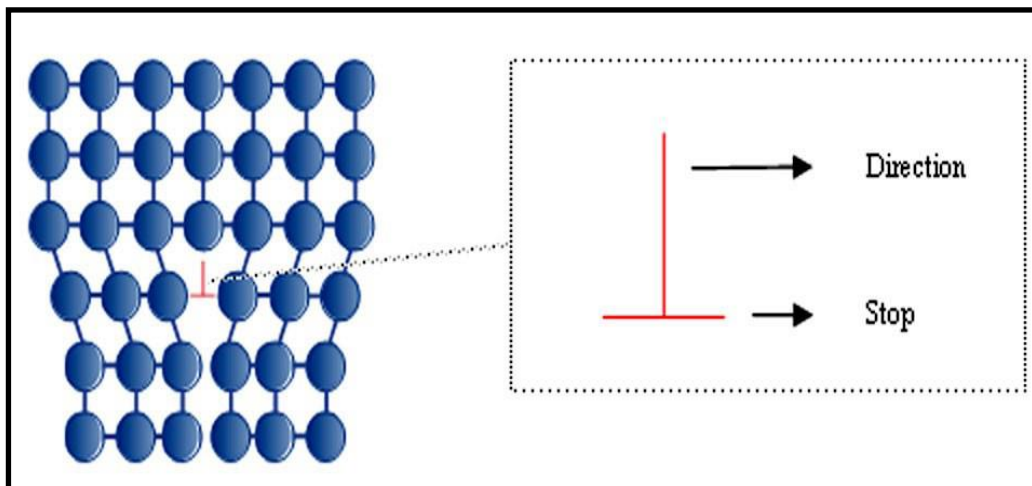


Figure. II.7: Dislocation du type coi

La moitié inférieure du cristal comporte un demi-plan atomique supplémentaire. Le bord supérieur de ce demi-plan constitue la ligne de dislocation. Les atomes situés sur cette ligne n'ont pas le même nombre d'atomes premiers voisins que les autres atomes au sein du cristal. La dislocation induit par ailleurs un important champ de déplacement des atomes dans son environnement proche.

**II.3.3. Défauts de dimension 2: défauts surfaciques**

Ils incluent notamment les joints de grain, les macles ; les parois de domaines et les fautes d'empilement.

**II.3.3.1. Défauts Planaire (Dimension 2)**

Un défaut planaire correspond à une région perturbée du cristal dont le volume est comparable à celui d'un plan d'atomes. Des exemples de défauts planaires sont :

- ↪ Les surfaces libres qui limitent un échantillon cristallin réel.
- ↪ Les joints de grains, surfaces frontières entre les cristallites constituant les échantillons poly cristallins (figure II.8.a).
- ↪ Les défauts d'empilement sont également courants dans les structures compactes formées par les métaux (figure II.8.b).

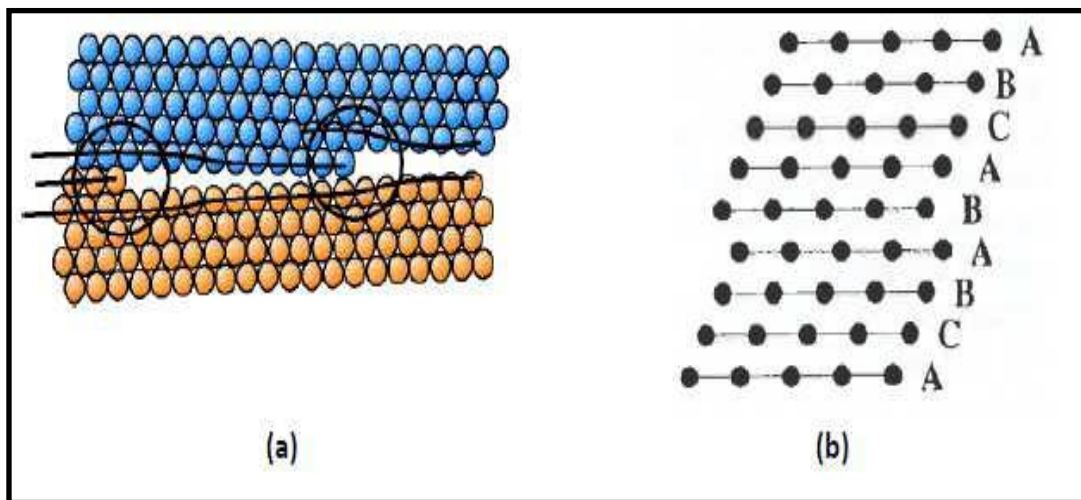


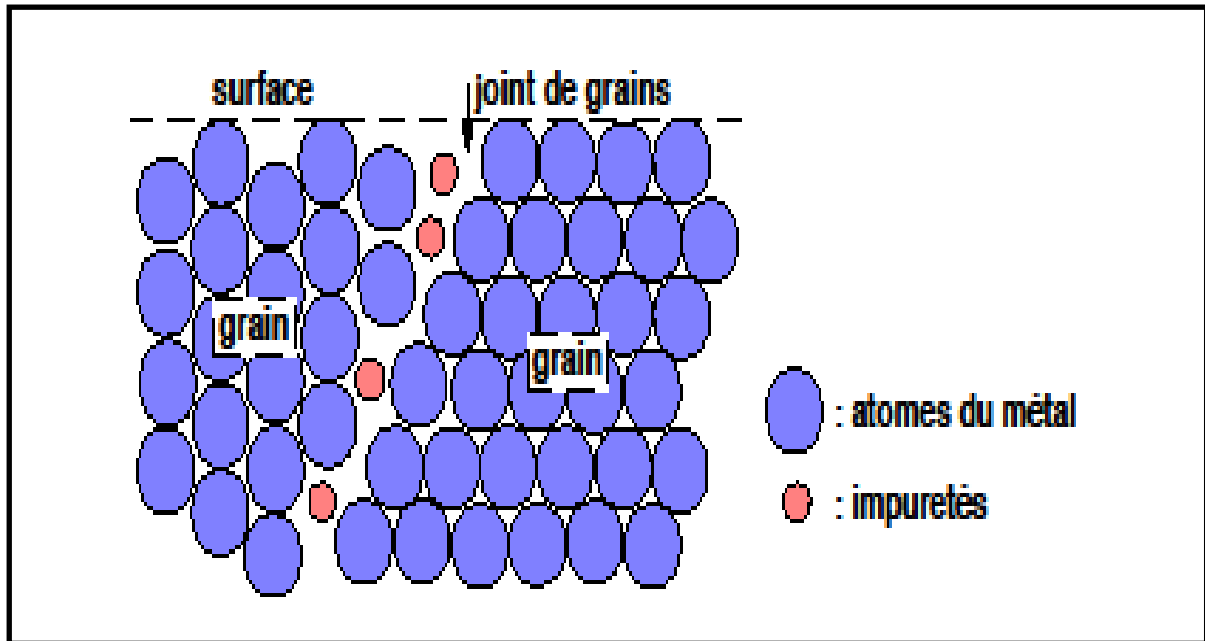
Figure. II.8: défauts planaire

(a) Représentation schématique de l'arrangement des atomes au niveau d'un joint de grain dans un échantillon poly cristallin.

(b) Défaut d'empilement produit par l'absence d'un plan C dans la séquence ...ABC ABC A... constituant une structure cubique compacte.

**II.3.3.2. Joint de grain**

Zone située entre deux cristallites adjacentes, est un défaut qui correspond à la fois à une discontinuité d'orientation cristalline et à une zone dans laquelle les positions relatives des atomes ne correspondent pas aux positions d'équilibre minimisant le potentiel d'interaction (figure. II. 9).



*Figure. II. 9 : Joint de grains avec présence d'une ségrégation inter granulaire*

**II.3.4. Défaut de dimension 3. Défauts volumiques**

Cristaux de structures différentes ce sont les précipités et les inclusions .Un défaut volumique est un défaut à trois dimensions. Quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent, la différence est de nature chimique et peut ou non être accompagnée de différences cristallographiques.



II.3.4.1. Différents types de défauts volumiques

La partie étrangère du cristal peut être un précipité, une inclusion, un pore (figure II.10).

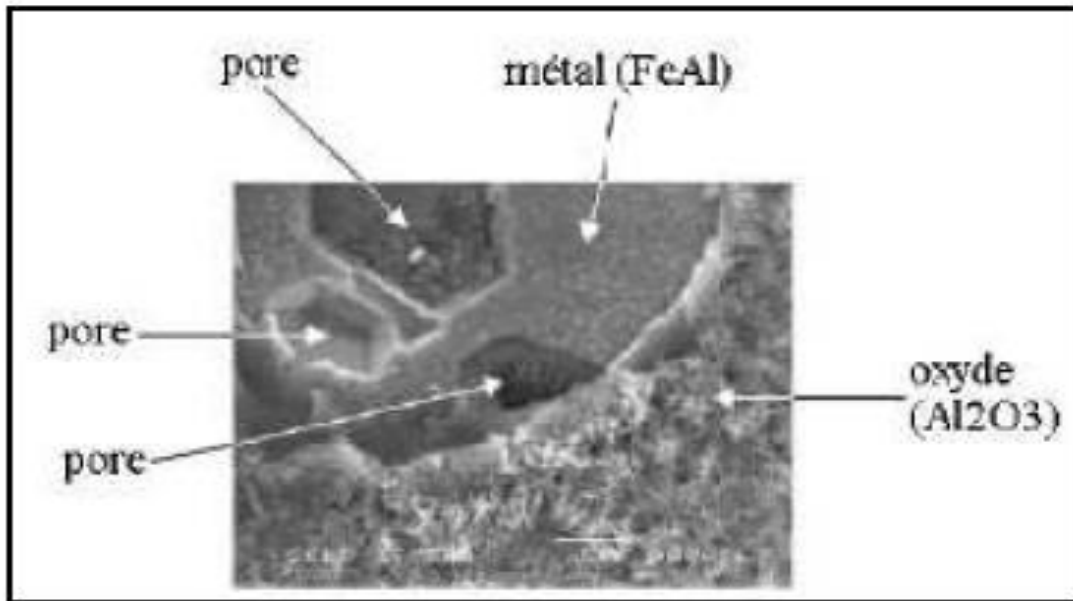


Figure .II.10 : Micrographie électronique montrant la présence de pores sous une couche d'oxyde écailée

- a) **Pores** : Un pore est une cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un poly-cristal.
- b) **Inclusion** : Les inclusions sont des « impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide. Elles sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

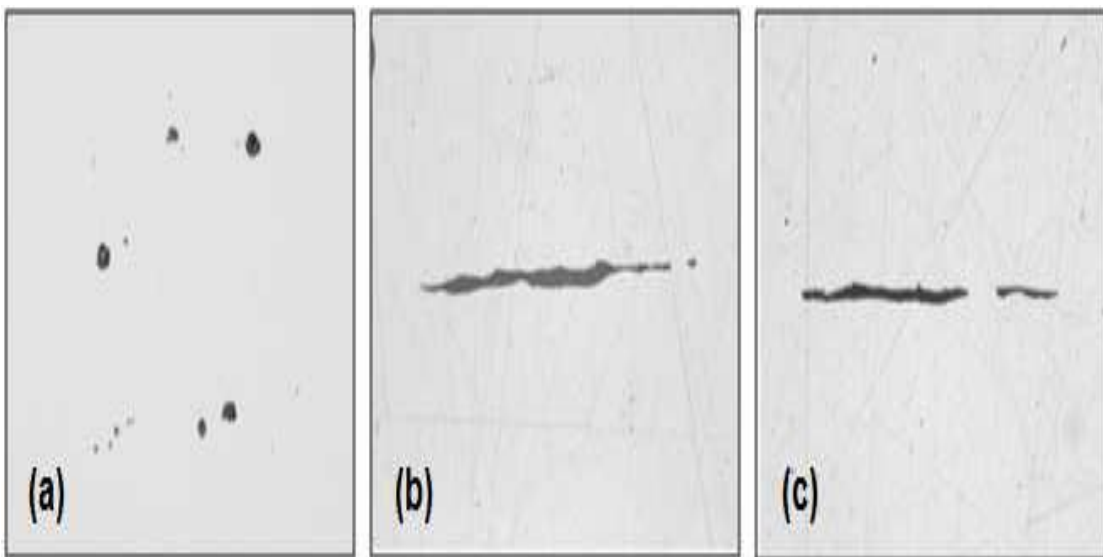
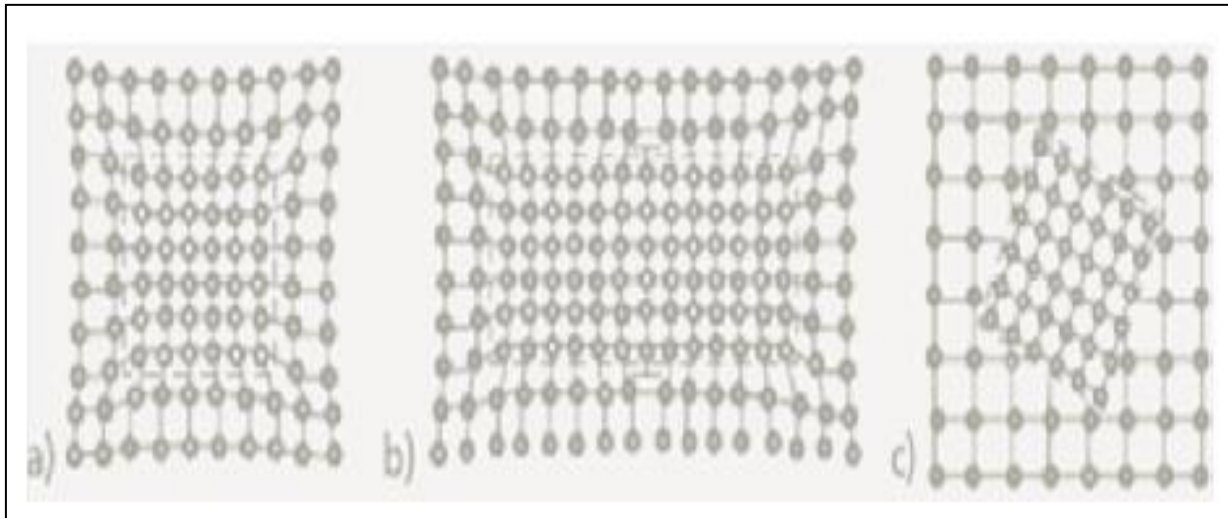


Figure. II.11 : Micrographie optique : a) oxydes ; b) Sulfures ; c) silicates c). Précipité

Particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipité et matrice peuvent avoir différentes structures :



*Figure. II.12 : Différents précipités dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide*

- a) Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice.
- b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces.
- c) Précipité incohérent.

#### **II.4. Défauts ponctuels dans les métaux**

Il existe trois types de défauts ponctuels dans les empilements métalliques : les défauts de Schottky, les défauts de Frenkel et les défauts d'anti-Schottky. Ils coexistent dans le cristal, même si en général seul l'un des types prédomine.

**II.4.1. Défauts de Frenkel :** défaut caractérisé par la formation d'une lacune dans le " réseau " métallique par départ d'un atome et localisation de ce dernier en position interstitielle.

**II.4.2. Défaut de Schottky :** défaut entraînant une lacune dans le « réseau » métallique et un atome en surface sur un site normal de surface. On désigne par site normal un site potentiellement présent que l'on peut associer à un nœud du réseau, réseau qui est par définition infini.

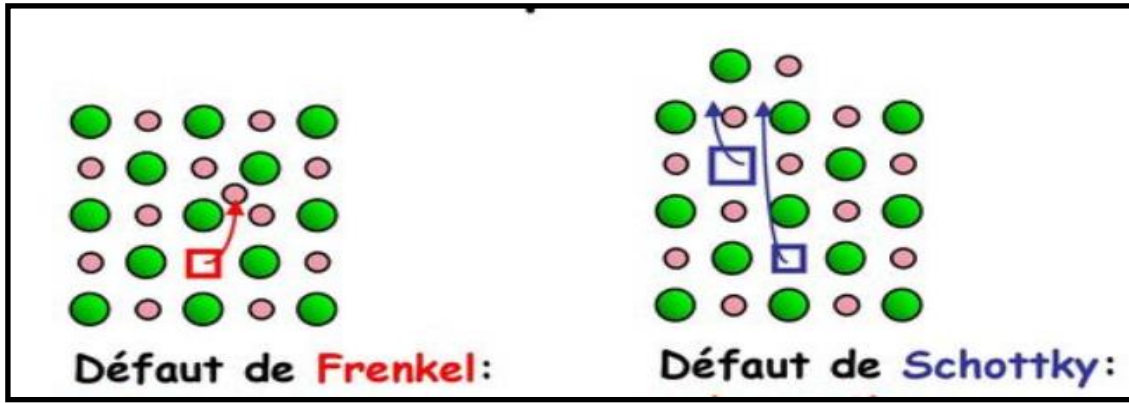


Figure.II.13: Défaut de Frenkel et de Schottky

II. 5. Défauts et thermodynamique

Tout composé solide, quel qu'il soit, possède intrinsèquement, au-delà de 0° K, par nécessité thermodynamique, des défauts ponctuels qui concernent au niveau atomique les occupations des sites cristallographiques par les atomes. La répétition parfaite, régulière et périodique des atomes dans un cristal n'existe donc pas T > 0°K, la présence de défauts atomiques augmente en valeur absolue l'énergie libre du matériau Δ<sub>r</sub>G par une contribution d'énergie libre associée à chaque défaut Δ<sub>r</sub>G<sub>d</sub>.

$$\Delta_r G_d = \Delta_r H_d - T \Delta_r S_d \tag{II.1}$$

$\Delta_r H_d > 0$	$\Delta_r S_d > 0$
Enthalpie de formation du défaut	Entropie de configuration liée au désordre configurationnel existant au voisinage du défaut

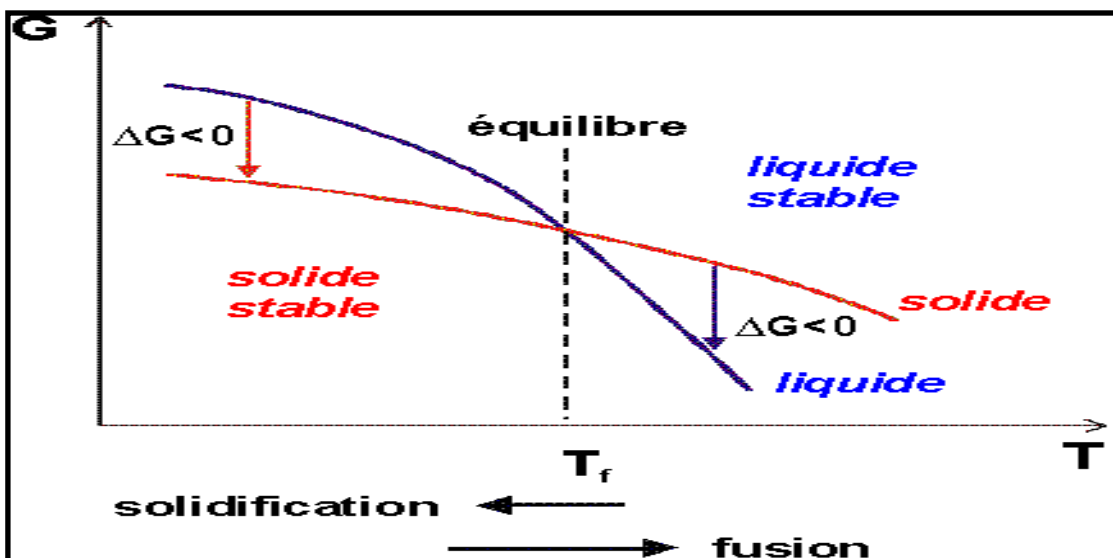


Figure. II.14: Diagramme présente la variation d'énergie libre en fonction de la température

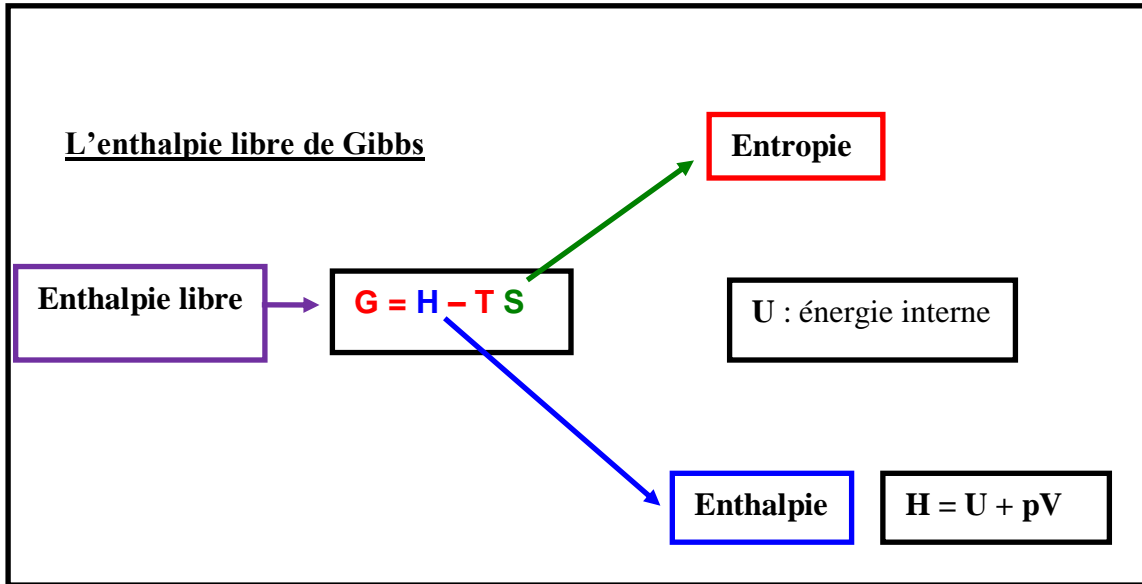


Figure. II.15: Moteur des transformations de phase de la germination croissance

Un système évolue spontanément lorsque la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial est négatif :

$\Delta G < 0$  : L'état stable correspond au minimum d'enthalpie libre

L'entropie de configuration  $S$  est donnée par la formule de Boltzmann

$$S = K \ln \Omega \quad (\text{II.2})$$

Pour le réseau d'une espèce donnée,  $\Omega$  est le nombre de possibilités différentes qu'ont par exemple  $n_s$  lacunes ( $S = \text{Schottky}$ ) et  $(N - n_s)$  positions occupées de se répartir sur les  $N$  positions possibles dans le réseau. L'entropie de vibration est négligée. À toute température, l'équilibre se traduit par

$$\Delta_r G = \left( \frac{\delta G}{\delta n} \right)_T = 0 \quad (\text{II.3})$$

La concentration  $x_d$  dans le cristal d'un type de défaut caractérisé par  $\Delta G_d$  est donnée à  $T$  par la relation

$$X_d = e^{-\frac{\Delta G_d}{kT}} \quad (\text{II.4})$$

$K$  : constante de Boltzmann

**II.5.1. Défauts naturels et défauts provoqués**

défaut naturel	défaut provoqué
défaut intrinsèque	défaut extrinsèque

**II.5.2. Défaut naturel ou intrinsèque**

Un défaut naturel est un défaut thermodynamiquement nécessaire, dans le cas particulier des solutions solides qui nous occupent ne modifie pas la stœchiométrie de la solution solide.

**II.5.3. Défaut provoqué ou extrinsèque**

Un défaut extrinsèque n'est pas thermodynamiquement nécessaire. Un défaut extrinsèque n'entraîne pas d'écart à la stœchiométrie dans un métal pur ou une solution solide métallique.

**EX** : Si on bombarde un métal par des neutrons, il y a désorganisation des atomes métalliques avec création de nombreux défauts de Frenkel

↳ Ces défauts ne sont pas en équilibre thermodynamique

↳ Il n'y a pas de modification de la stœchiométrie.

**II.6. Défauts et non stœchiométrie dans une solution solide**

La non stœchiométrie est un changement de composition d'une espèce chimique qui s'observe dans un intervalle donné de composition au sein d'un domaine homogène donc monophasé. La variation de composition de la phase homogène observée va s'effectuer par changement dans le nombre et la répartition des atomes présents sur les sites cristallographiques de la structure.

La non stœchiométrie implique donc nécessairement:

↳ Changement de composition

↳ Modification au niveau local de la périodicité du milieu cristallin.

**II.6.1. Défauts volontairement introduits**

Ils dépendent de la nature de la solution solide

**II.6.1.1. Solutions Solides de Substitution**

Dans la solution solide de substitution, il y a substitution d'atomes différents sur deux sites structurellement équivalents. La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des

atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers (fig.II.16).

Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure .II.17.

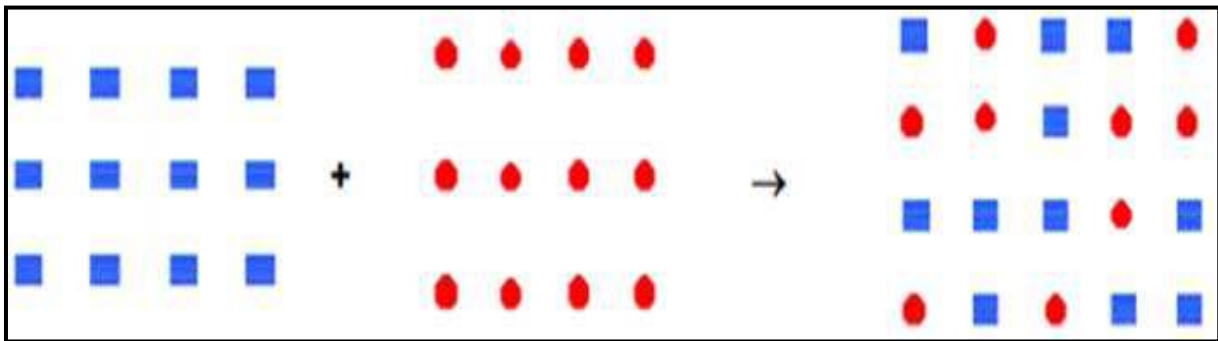


Figure. II.16 : Formation d'une solution solide de substitution

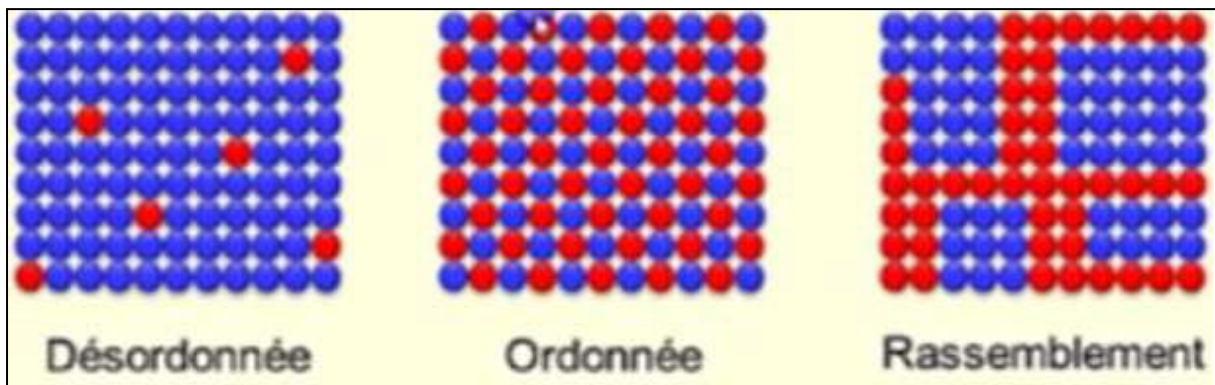
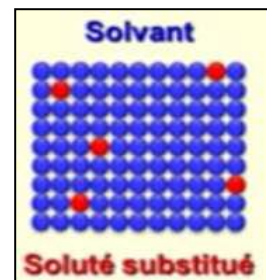


Figure. II.17: Types des solutions solides de substitution

↳ Plus le rayon  $R_a$  du soluté est proche du  $R_a$  solvant plus la solubilité augmente

**Ex.** Cu + Zn (laiton) : solvant = Cu  
Soluté = Zn max 35 % en masse

Cu **cfc** + Zn HC Laiton **cfc**

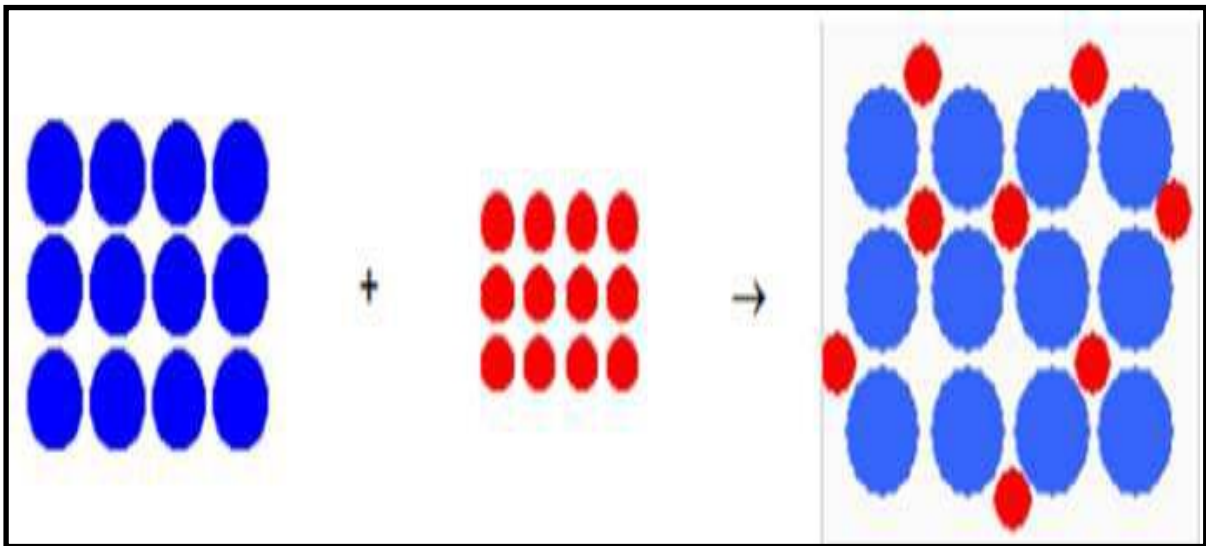




**II.6.1.2. Solutions solides d'insertion (ou interstitielles)**

Dans la solution solide d'insertion, les atomes étrangers non métalliques se localisent dans des sites normalement vacants formés par la disposition des atomes métalliques. Ce défaut n'est pas un défaut de Frenkel. En effet, le sous-réseau des atomes métalliques reste inaltéré. Par contre, des interstices préexistants dans le métal sont occupés par l'élément non métallique étranger.

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. La considération des diamètres atomiques des éléments permet d'indiquer les éléments pouvant entrer en insertion. Les atomes de Carbone, d'azote, d'Hydrogène, d'oxygène et de Bore peuvent entrer en insertion dans les réseaux cristallins formés par les métaux. Il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice A (figure .II.18).



*.Figure. II.18: Formation d'une solution solide interstitielle*

Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides). Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente de forte énergie entre les orbitales de valence d d'un métal de transition et les orbitales s et p des atomes légers précités. Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué (Fig.II.19). Les solutions solides interstitielles peuvent présenter des phénomènes d'ordre: par exemple, le carbone dissous dans le tantale



**Ex:** Solution solide d'insertion,  $R_a \text{ Soluté} > R_a \text{ solvant}$

↪ Modification des paramètres de mailles par Distorsion du réseau.

↪ Modification des propriétés physiques, chimique et mécanique.

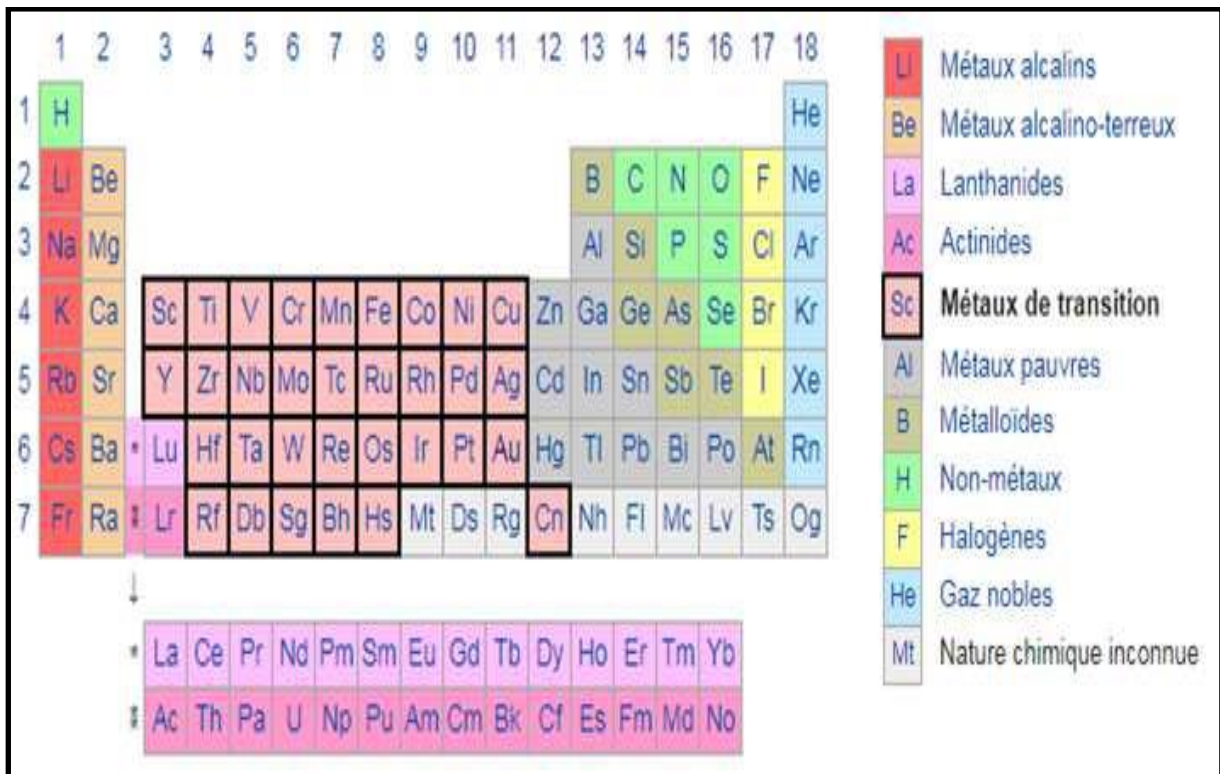
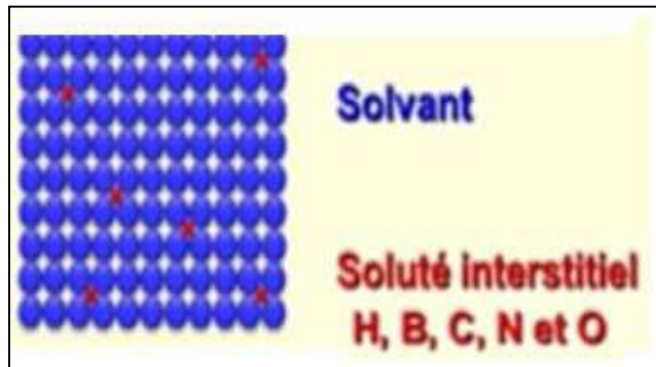


Figure. II.19 : Distribution des éléments dans le tableau périodique

**II.7. Différence fondamentale dans les deux types de solution solide**

Elle est de nature stérique :

Solution solide de substitution	Solution solide d'insertion
Les deux atomes n'ont pas la même taille ni la même électronégativité mais la tangence se maintient « autant que faire se peut », (Figure II.17)	L'atome inséré dilate le site d'accueil. Les atomes métallique autour du site ne sont plus tangent (Figure II.18)

On constate expérimentalement qu'une solution solide d'insertion ne concerne jamais que l'un des types d'interstices présents dans la structure du métal d'accueil.

**II.8. Solution solide est une phase homogène**

La différence du rôle joué par l'élément « perturbateur » dans les deux types de solution solide amène à une distinction importante entre les deux solutions solides.

**II.8.1. Solution solide primaire de substitution**

Un alliage est un assemblage d'atomes différents, on distingue deux types d'alliages ; la solution solide primaire de substitution et la solution solide intermédiaire de substitution ; elle s'appuie sur le métal pur dans lequel se dissout l'autre métal. Cette solution solide primaire conserve toujours la structure du métal pur.

On obtient ce type d'alliage lorsque les atomes d'un métal M sont remplacés par des atomes d'un autre métal M' selon la figure II.20.

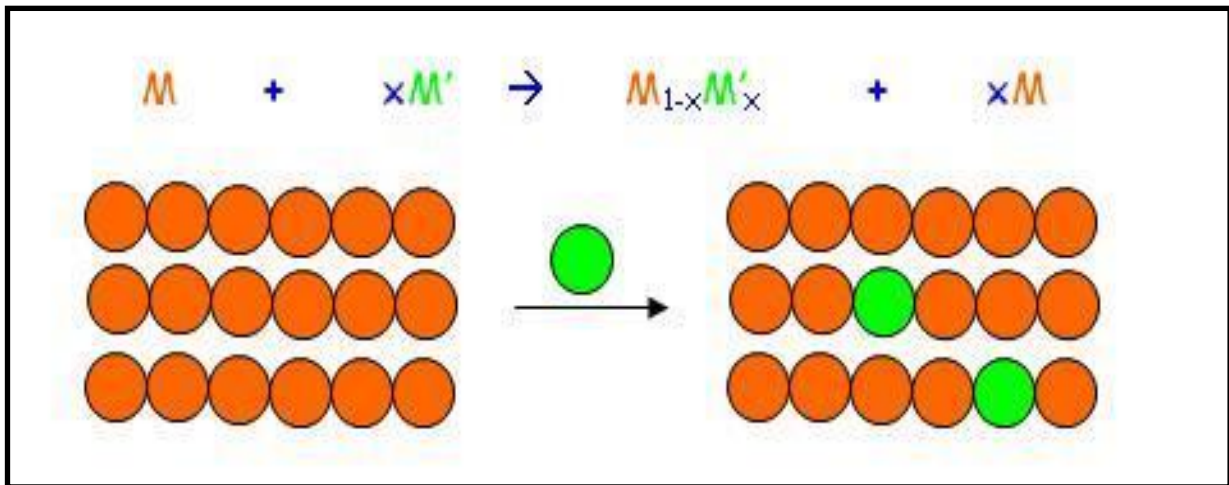


Figure.II.20: Solution solide de substitution

Sa formule est alors :  $M_{(1-x)}M'_x$ ; On dit que le métal M' est soluble dans le métal M. Les composés obtenus sont appelés solutions solides (SS).

On distingue deux cas :

- ☞ Si le métal M' est partiellement soluble dans M, c'est – à – dire en proportion limitée, la Solution est dite **SS** partielle.
- ☞ Si au contraire, M' est totalement soluble dans M, c'est – à – dire en toute proportion, la Solution est dite **SS** totale. Ce dernier type est obtenu si :  
M et M' ont des rayons proches et cristallisent dans le même type de structure.

**Exemples :**

- ✓ Alliage Au-Cu (bijoux).
- ✓ Alliages Cu-Zn (laitons) et Cu-Sn (bronzes).
- ✓ Alliages légers : Cu-Al, Co-Al, Ni-Al, Fe-Al.
- ✓ Autres : Ag-Cd, Au-Zn, Mg-Ni.

**II.8.1.2. Solution solide intermédiaire de substitution**

On lui donne aussi le nom de phase intermétallique. Son domaine d'existence peut parfois se réduire à la quasi-stœchiométrie. Sa structure est en général totalement différente de celle des métaux purs.

**II.8.1.3. Solution solide d'insertion primaire**

Il n'y a pas lieu de faire la différence entre solution solide d'insertion primaire et solution solide d'insertion intermédiaire. En effet. Les solutions solides mettent toujours en jeu le métal pur. Il peut être commode, pour se fixer les idées, d'employer les deux termes lorsque plusieurs solutions solides d'insertion se succèdent, selon la teneur en non-métal. Une solution solide d'insertion, entre un métal M et un non-métal X a pour formule  $M_1 X_y$ , y en général quelconque. Ils sont obtenus lorsqu' un élément X de petite taille, en général non métallique (H, C, B, N), se place dans un site tétraédrique ou octaédrique du réseau métallique M sa formule est alors  $MX_y$  selon la figure .II.21 .

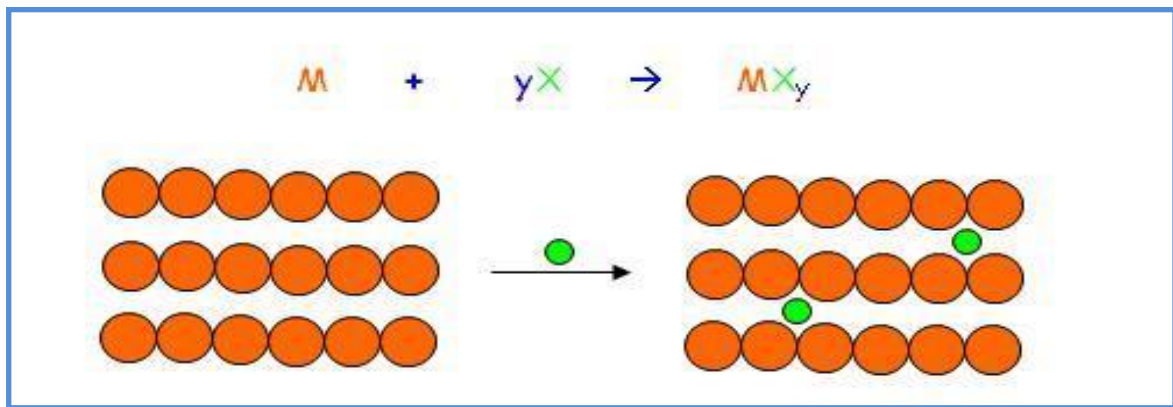


Figure .II.21: Solution solide d'insertion

**Exemples :**

- ✓ Les carbures : le carbone s'insère dans le réseau métallique. WC, TiC, Zr C, Cr C, Fe<sub>3</sub>C (Cémentite).
- ✓ Les hydrures : dans ce cas, il y a insertion de l'hydrogène dans le réseau du métal : La, Pd, Pt, Zr, ...
- ✓ Les nitrures : il y a insertion de l'azote.

**II.9. Solutions solides primaires de substitution à une phase non stœchiométrique**

Une solution solide primaire de substitution doit être considérée comme une phase non stœchiométrique puisqu'elle est caractérisée par un domaine homogène monophasé d'existence en composition et en température et de structure unique.

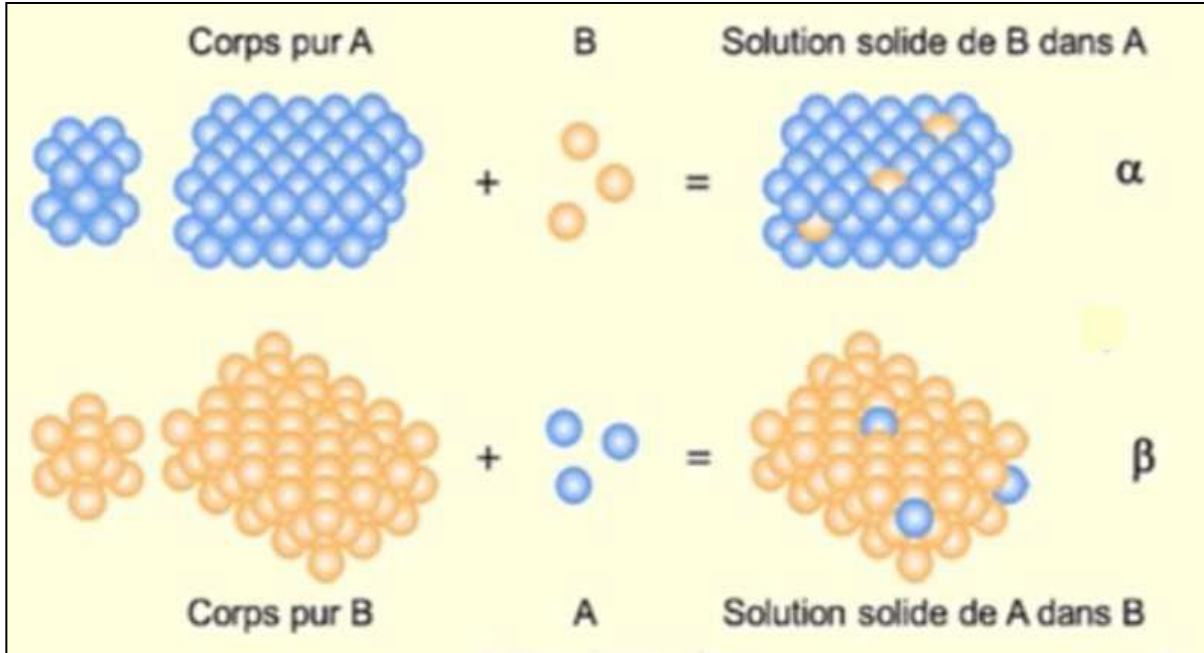


Figure. II.22 : Solution solide primaire  $\alpha$  Solution solide de B dans A

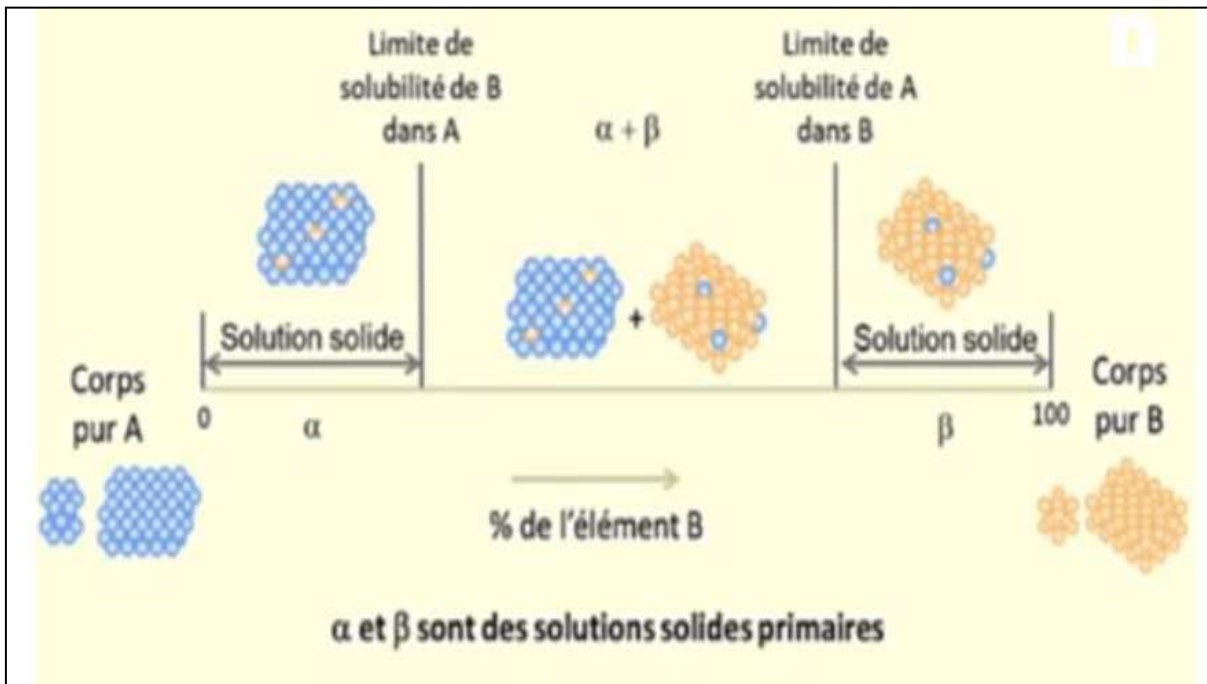


Figure. II.23 : Solution Solide primaire à une proportion donnée  $\beta$  Solution solide de A dans B

Une solution solide de substitution primaire est une phase qui prend appui sur un métal pur. Une solution solide primaire est également dite solution solide terminale.

**II.9.1. Formule d'une solution solide de substitution primaire**

La formule d'une solution solide de substitution primaire montre que les deux métaux jouent le même rôle. Formule de la solution solide entre deux métaux A et B :

$A_x B_y$  avec  $x + y = 1$ , soit encore  $A_{(1-x)} B_x$ . La solution solide primaire de substitution est homogène dans tout son domaine d'existence. On dit encore que l'on a affaire à un domaine monophasé.

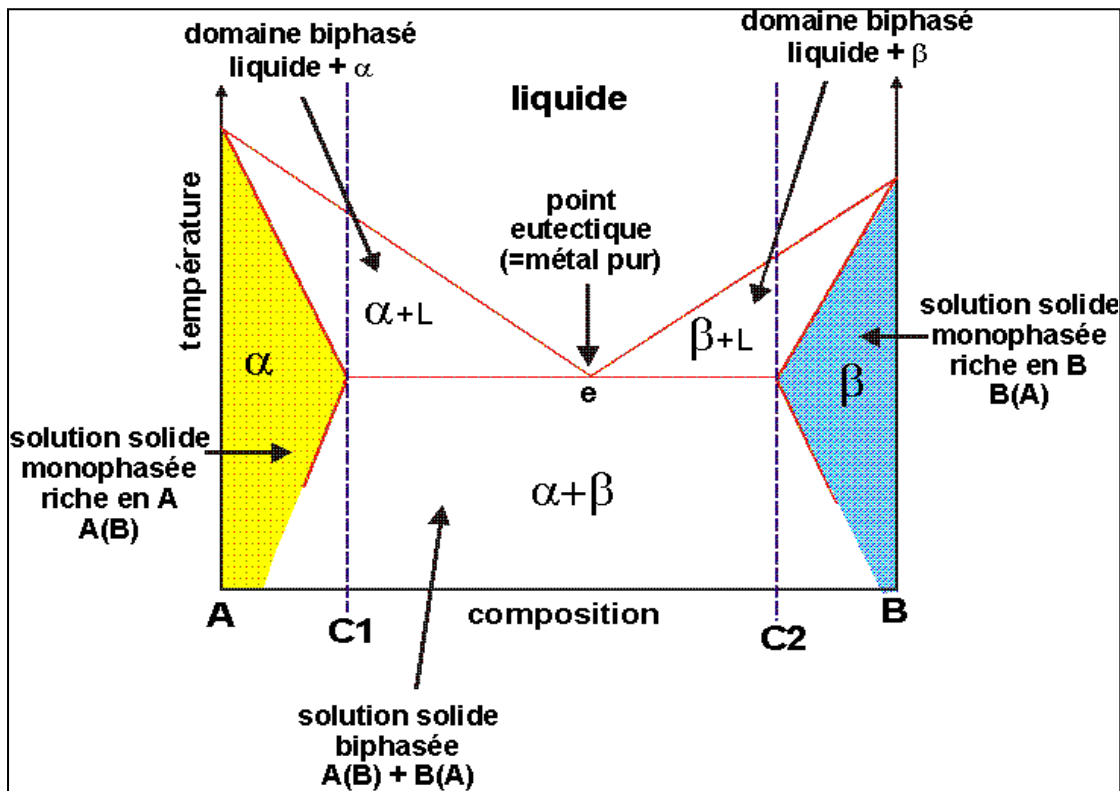


Figure .II.24 : Diagramme de phases binaire à 2 solutions solides A (B) et B (A)

**II.9.2. Caractéristiques structurales.**

Caractéristiques structurales d'une solide primaire de substitution formée à partir d'un métal A, par réaction avec un métal B, la structure du métal pur A se conserve nécessairement dans la solution solide  $A_{(1-x)} B_x$ , la répartition des atomes des deux métaux sur les différentes positions normalement occupées est statistique. (Figure II.25)



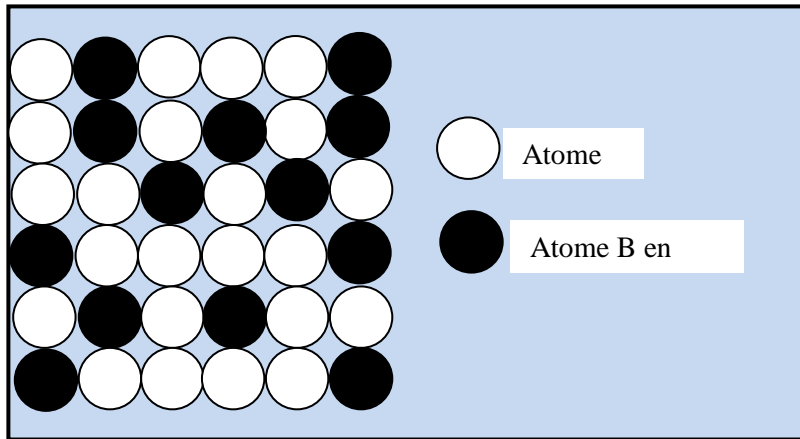


Figure. II.25 : Solution solide primaire de substitution

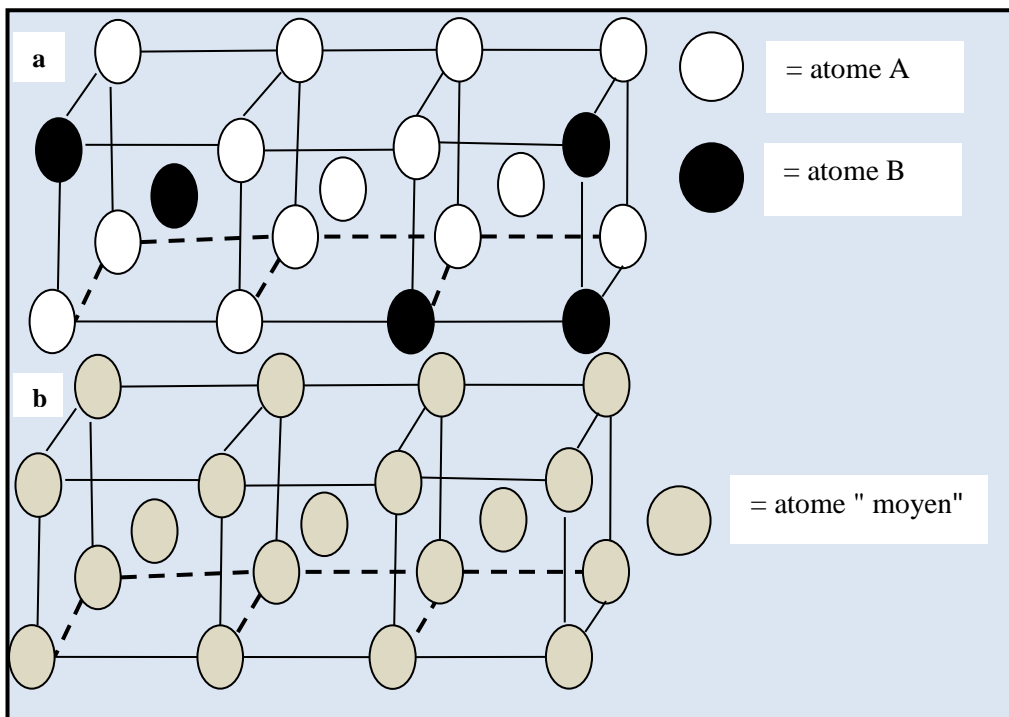


Figure. II.26 : Répartition statistique de A et B avec un atome moyen sur chaque site

La figure II.26 représente des atomes B en substitution sur des sites occupés par A dans le métal A pur: chaque maille a une répartition différente des atomes A et B pour la composition en B donnée. La figure II.27 montre que, à l'échelle macroscopique ( $N_A = 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), tout se passe comme si on avait une répartition statistique de A et B avec un atome moyen sur chaque site. Dans le cas de figure, la maille « statistique » est cubique centrée.

Les atomes des métaux A et B jouent le même rôle dans la solution solide primaire  $A_{(1-x)}B_x$  Il en résulte que, à l'échelle macroscopique, on peut considérer, tous les atomes de A et B tangents dans la solution solide, comme dans le métal pur A. Les distorsions locales relaxent de façon à assurer la tangence « autant que faire se peut ».

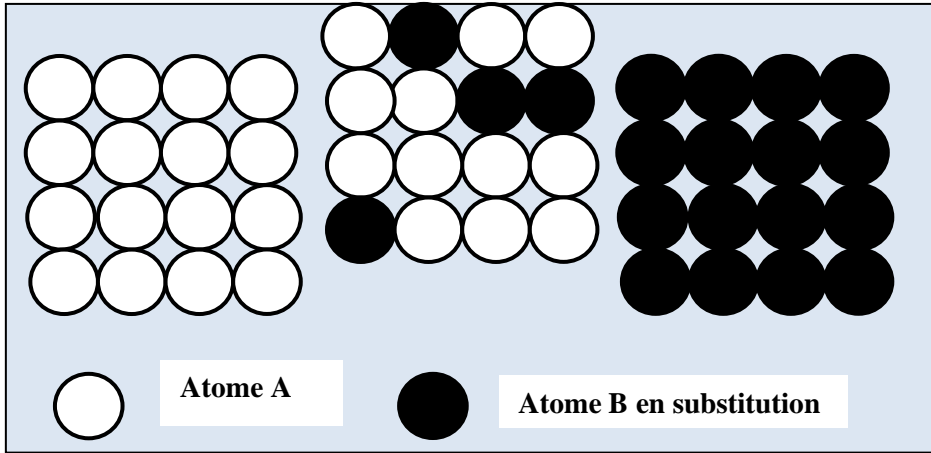


Figure .II.27: Solution solide primaire  $A_{(1-x)}B_x$  résulte à l'échelle macroscopique

La distribution statistique des deux types d'atomes sur les positions atomiques de la structure entraîne une évolution pratiquement linéaire des paramètres de maille (du paramètre en symétrie cubique) en fonction du taux de substitution. Prenons l'exemple d'une solution solide totale  $Cu_xNi_{(1-x)}$  entre les deux métaux Cu et Ni cubiques de mode F (cubique à faces centrées) à 1000 °C (Figure .II.28).

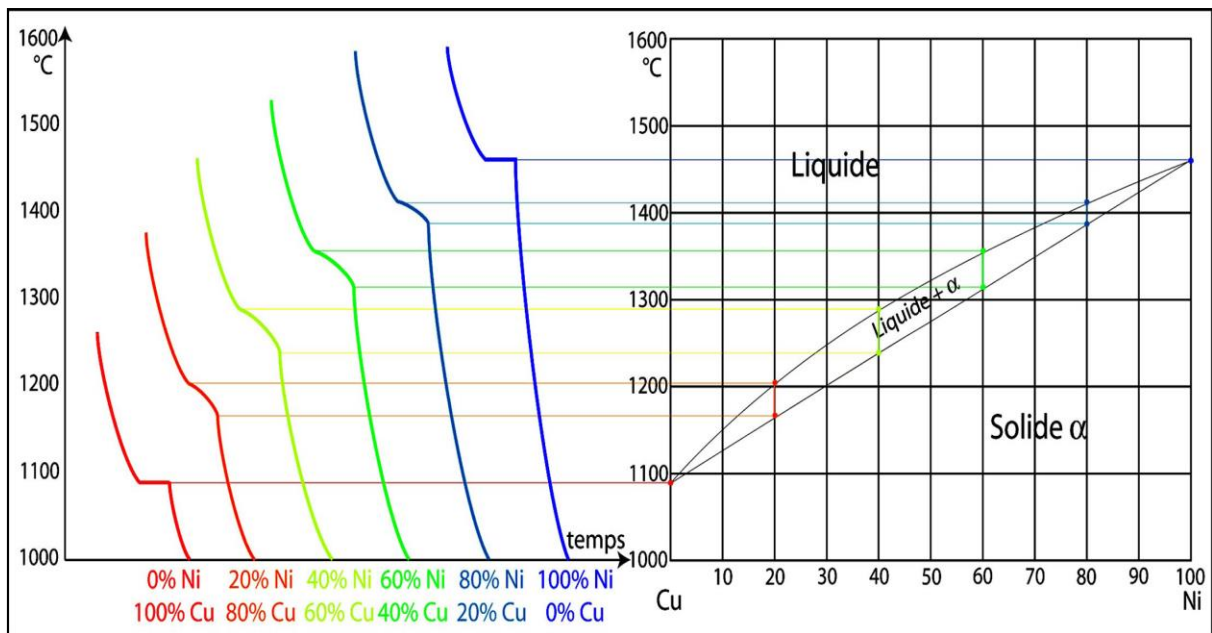


Figure .II.28: Diagramme binaire Cu-Ni



<b>Métal</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
<b>R</b>	<b>125</b>	<b>128</b>

On sait que dans les structures métalliques cubiques de mode F, les atomes en empilement compact de la solution solide  $Cu_x Ni_{(1-x)}$  sont tangents selon la diagonale de face de la maille de paramètre  $a_x$ .

$$a_x = \frac{4\bar{R}}{\sqrt{2}} = 2\bar{R} \sqrt{2} \tag{II.5}$$

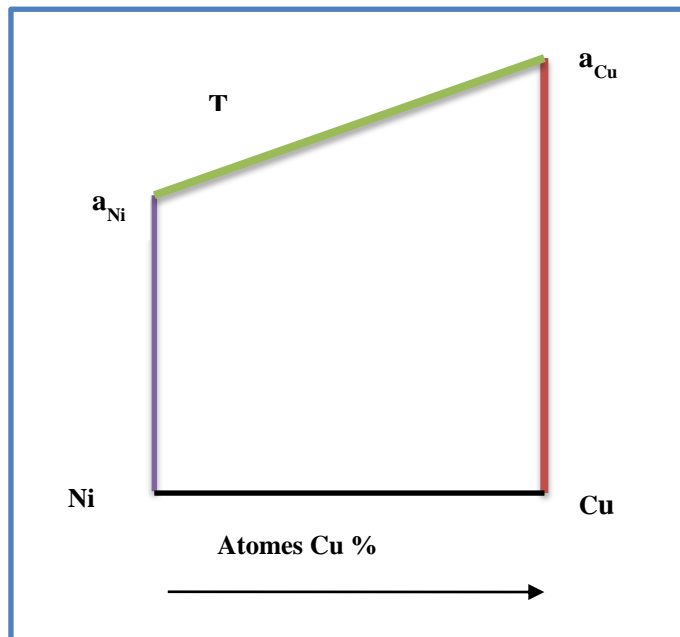
$$\bar{R} = x R_{Cu} + (1 - x) R_{Ni} \tag{II.6}$$

$$a_x(\text{pm}) = 2\sqrt{2} [128x + 125(1-x)] = 353.5 + 8.5x$$

On écrit de façon équivalente :

$$a_x = x a_{Cu} + (1 - x) a_{Ni} \tag{II.7}$$

**II.9.3. Loi de Vegard :** présente souvent des écarts à la variation linéaire, selon la courbe présents les paramètres de deux métaux (Ni, Cu) en fonction de pourcentage massiques de chacune selon la figure II.29.



*Figure .II.29: Courbe présents les paramètres de deux métaux (Ni, Cu) en fonction de pourcentage massiques de chacune*

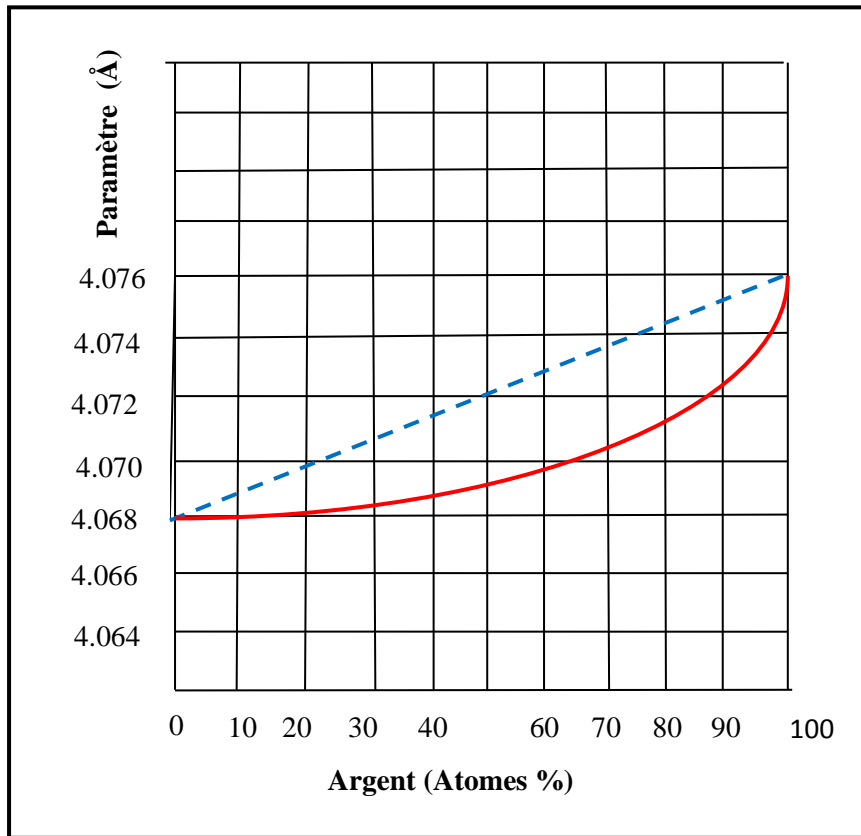


Figure. II.30 : Structure des métaux Ag-Au

II.9.4. Masse volumique

$$\rho \text{ (Kg. m}^{-3}\text{)} = \frac{ZM}{N_A V} \tag{II.8}$$

M est la masse de l'atome « moyen »  $A_{(1-x)} B_x$ , Z, est le nombre d'atomes « moyen » par maille La masse M est donc ramenée à la formule  $A_x B_y$ ,  $x + y = 1$ .

Dans le système binaire (Cu – Ni) (métaux cubiques à faces centrées), pour une fraction atomique de 0,10 en nickel, la masse volumique  $\rho$  de la solution solide  $Cu_{0.9} Ni_{0.1}$  de paramètre de maille 354 pm, est égale à :

$$\rho = \frac{4M_{Cu_{0.9}Ni_{0.1}}}{N_A (354 \cdot 10^{-12})^3} = 9442 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Métal	Ni	Cu
M Kg.mol <sup>-1</sup>	58.69 10 <sup>-3</sup>	63.546 10 <sup>-3</sup>

**II.9.5. Facteur limitant l'étendue d'une solution solide primaire de substitution**

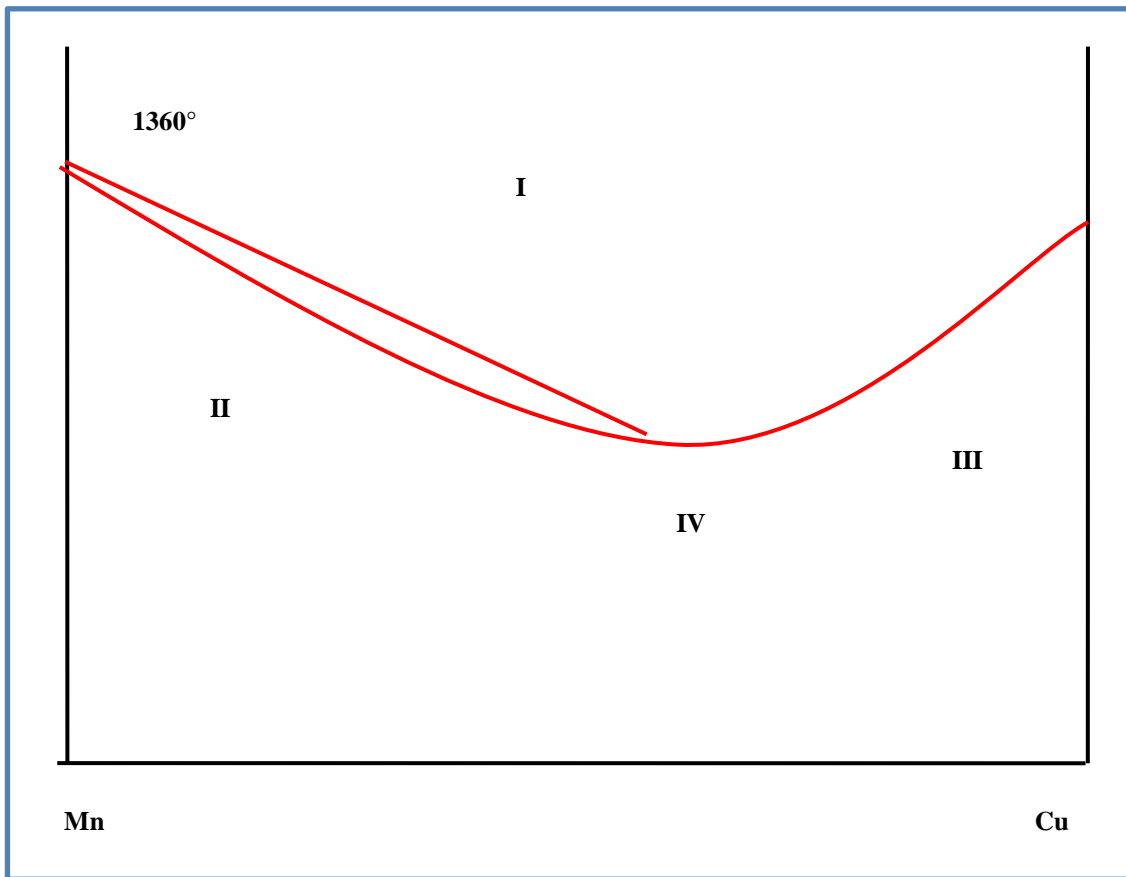
La solution solide de substitution entre deux métaux peut être totale ou limitée.

**II.9.5.1. Solution solide primaire totale et solution solide primaire limitée**

**II.9.5.1.1. Solution solide Totale**

À une température T donnée, elle s'étend dans tout l'intervalle de composition.

La figure II.31 diagramme Mn-Cu montre une solution solide continue avec deux domaines liquide/ solide rappelant les diagrammes binaires avec azéotrope à minimum tel HCl-H<sub>2</sub>O.



*Figure. II.31 : Diagramme Mn-Cu d'une solution solide continue avec deux domaines liquide / solide*

II.9.5.1.2. Solution solide limitée

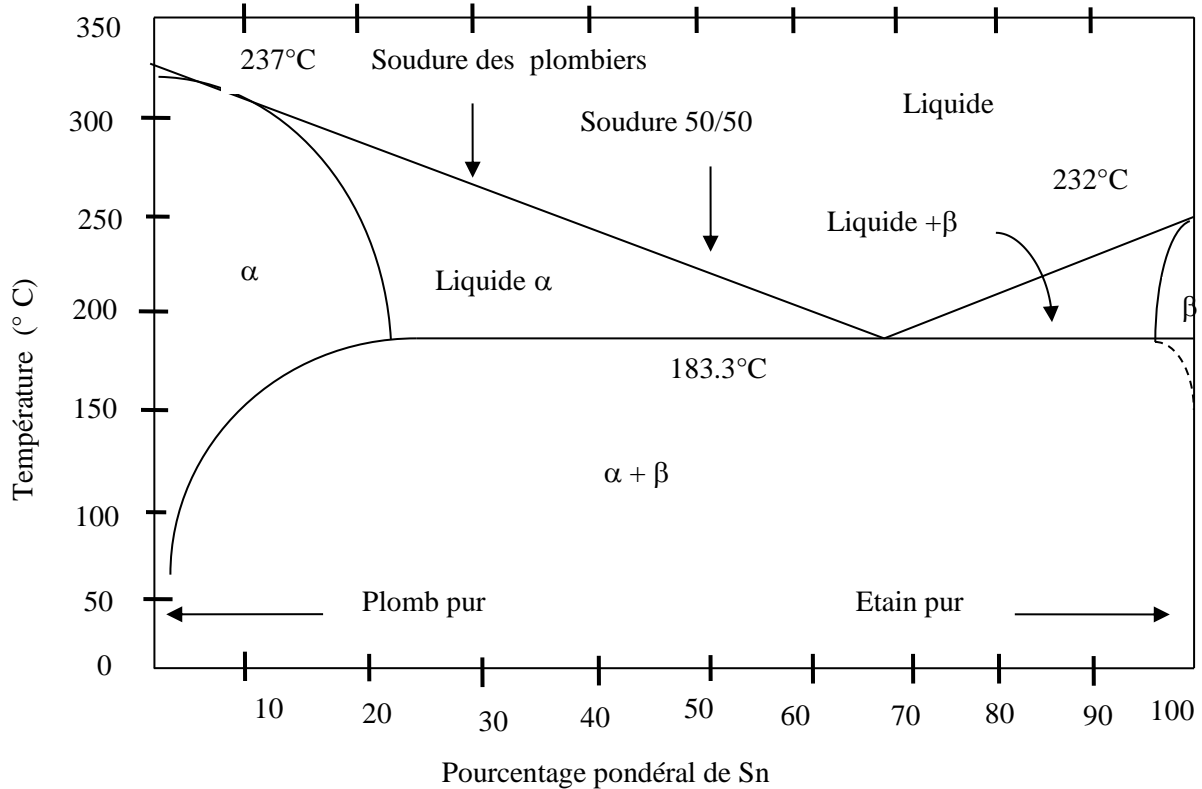


Figure .II.32: Diagramme d'une solution solide limitée Sn-Pb

A une température T donnée, elle s'étend dans un intervalle donné de composition. La figure II.32 diagramme Sn-Pb montre qu'elle est limitée. C'est le cas notamment des solutions solides primaires. La composition à 68 % en masse de plomb correspond à la soudure que les plombiers utilisaient pour souder les tuyaux en plomb. Dans un domaine d'environ 70 °C. Sont en présence au refroidissement un liquide et une solution solide primaire riche en plomb ( $\alpha$ ). Le mélange des cristaux de cette solution solide et du liquide forme une bouillie qui permet durant le refroidissement de façonner la soudure. On remarquera que la composition de la solution solide limite  $A_{(1-x)}B_x$  du métal B dans le métal A exprimant la solubilité maximale de B dans A varie avec la température T. C'est un phénomène systématique, indépendant du caractère primaire ou intermédiaire de la SSS. La solubilité maximale de Pb dans Sn est de pratiquement 20 % en masse à 180 °C.



## ***CHAPITRE III***

### ***Diagrammes des alliages binaires***

### III.1. Alliage

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques par fusion. Un métal pur a des caractéristiques mécaniques qui sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques. Outre les renforcements mécaniques engendrés par déformation, tel que l'écroutissage, il existe des durcissements chimiques par addition d'éléments en solution solide ou par précipitation de phases secondaires durcissantes telles que les carbures. Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques, telle que la résistance à la corrosion, ou d'améliorer d'autres caractéristiques, par exemple la coulabilité.

Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ». Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais ils peuvent également être d'autres éléments chimiques tels que le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, etc. Quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa teneur reste généralement faible (jusqu'à quelques % massique). Ainsi, dans un acier la concentration en carbone est inférieure à 2 % massique (inférieure à 7 % massique dans le cas de la fonte), alors qu'il est possible de faire un alliage cuivre-zinc (communément appelé laiton) avec 50 % de chacun des éléments.

On dit d'un alliage qu'il est binaire s'il combine uniquement deux éléments (Fe-C), et ternaire s'il combine trois éléments (Fe-C-Ni). Dans la plupart des cas, les alliages associent souvent plus de trois éléments afin de présenter un bon compromis entre les différentes caractéristiques mécaniques (Fe-C-Ni-Cr-Mo)

### III.2. Constituants de l'alliage

Les éléments constitutifs de l'alliage sont appelés constituants de l'alliage. L'alliage est alors défini par la nature de ses constituants et par leur concentration. Ils sont repérés par leur symbole chimique. La proportion d'un constituant B peut être définie par soit sa concentration massique :

$$m_B = \frac{\text{masse de l'élément B}}{\text{Massz de l'alliage}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

$$X_B (\%) = \frac{\text{Nombre d'atome de l'élément B}}{\text{Nombre d'atome de l'alliage}} \quad (\text{III.2})$$

### III.3. Solution solide et composé

Un alliage binaire pourra prendre l'une des quatre formes suivantes :

- ✓ une solution solide unique
- ✓ deux constituants séparés pratiquement purs
- ✓ deux solutions solides séparées
- ✓ un composé chimique et une solution solide

Pour les solides cristallins, on parle de solution solide lorsque la présence d'un soluté B ne modifie pas la structure de la matrice A (solvant). Il existe deux types de solution solide : les solutions solides d'insertion et les solutions solides de substitution. Les solutions solides d'insertion sont obtenues lorsque les atomes du soluté B sont suffisamment petits pour venir se loger dans les sites interstitiels de la maille de la matrice A. Une condition nécessaire mais non suffisante, d'après Hume - Rothery, est que le rapport des diamètres atomiques soit compris entre 0,41 et 0,59. Concrètement, seuls les éléments comme le carbone, le bore et l'azote sont susceptibles de former des solutions solides d'insertion.

Les solutions solides de substitution sont obtenues lorsque les atomes du soluté B prennent la place d'atomes de la maille de la matrice A. Toujours d'après Hume - Rothery, une condition nécessaire mais non suffisante est que le rapport entre les diamètres atomiques soit compris entre 0,85 et 1,15. On retrouve par exemple les éléments Ni, Cr, Mn ou Mo. L'intervalle de concentration en soluté dans lequel la solution est stable est appelé domaine de solubilité. La solubilité du soluté B dans la matrice A peut être limitée dans les cas suivants :

- ✓ Si les atomes du soluté ont un rayon atomique très supérieur à celui des atomes de la matrice,
- ✓ Si les constituants A et B sont de structures trop différentes pour qu'il y ait une transition continue entre les deux structures,
- ✓ Si les constituants ont une forte tendance à se lier chimiquement ; dans ce cas, il y a formation de composés intermédiaires.

### III.4. Caractérisation de la phase

Toute zone de l'alliage possédant les mêmes propriétés physiques et chimiques et la même composition appartiennent à la même phase. Chaque phase est caractérisée par sa structure cristalline et sa composition chimique. Les phases sont séparées par une interface appelée joint de phase. L'interface entre phases peut être caractérisée par son "énergie



spécifique inter-faciale  $\gamma$  ( $\text{J.m}^{-2}$ ). Cette énergie d'interface joue un rôle important dans les transformations de phases et dans les mécanismes de rupture

#### III.4.1. Règle des phases de Gibbs

Un liquide est constitué d'un corps homogène : il présente une seule phase. Un métal pur à l'état solide est aussi monophasé, il a des cristaux de même nature joints les uns aux autres. Un alliage à l'état solide peut également être monophasé avec une morphologie identique à celle d'un métal pur. Les métaux et les alliages sont étudiés en tant que système physique dont la variance est donnée par la relation de Gibbs.

La règle des phases de Gibbs permet de déterminer le nombre de phases qui peuvent coexister dans un système en équilibre thermodynamique. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$V = C + N - \Phi \quad (\text{III.3})$$

Où  $V$  : est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degré de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle pour avoir un sens physique.

$C$  : représente le nombre de constituants du système.

$N$  : c'est le nombre de facteurs d'action c.-à-d. le nombre de facteurs physiques (Température et Pression)

Pour les systèmes où la pression  $P$  est fixée, la règle des phases s'écrit :

$$V = C + 1 - \Phi \quad (\text{III.4})$$

L'application de la règle des phases à un système à deux constituants ( $C = 2$ ) conduit à la relation fondamentale :

$$V = 3 - \Phi \quad (\text{III.5})$$

La variance qui est toujours positive ou nulle montre que l'alliage binaire peut contenir jusqu'à trois phases simultanément présentes. De là, on peut tirer les différentes combinaisons possibles :

$\Phi$ : Alliage monophasé : [liquide] ou [solide]

$\Phi$ : Alliage biphasé : [liquide + solide] ou [solide 1 + solide 2] ou : [liquide 1+ liquide 2]

$\Phi$ : Alliage triphasé : [liquide + solide 1+solide 2] ou : [liquide 1 + liquide 2+ solide] ou [solide 1+ solide 2 + solide 3]

III.4.2. Règles d'utilisation des différentes phases

III.4.2.1. Règle de l'horizontale

Pour un alliage en cours de solidification, cette règle permet de connaître les compositions des différentes phases en présence. Ces compositions sont données respectivement par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale à la température  $T_0$  avec les branches qui limitent ces phases (figure. III.1).

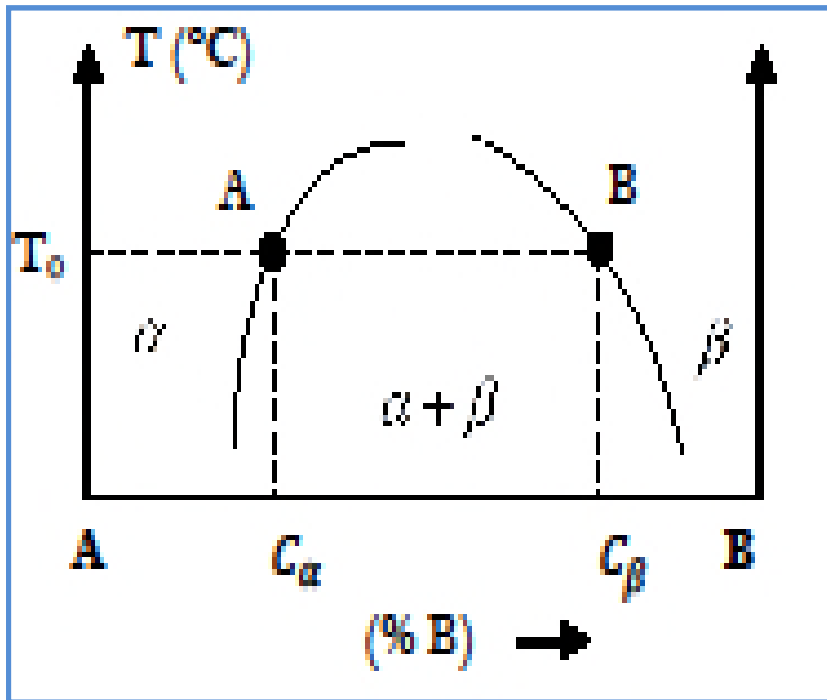


Figure III.1 : Règle de l'horizontale

III.4.3. Solidification d'un métal pur et d'un alliage binaire

III.4.3.1. Solidification d'un métal pur

Sous une pression constante, un corps pur cristallisé (métal pur) commence toujours à se solidifier (ou à fondre) à une même température  $T_s$  appelée température de solidification (ou de fusion). Les températures de solidification et de fusion sont égales et restent constantes pendant toute la durée de la transformation. C'est une transformation isotherme. Jusqu'à  $A_1$ , le corps est liquide. En  $A_1$  apparaît le premier cristal solide et en  $A_2$  disparaît la dernière goutte de liquide. Après  $A_2$ , le corps est entièrement solide (figure III.2).

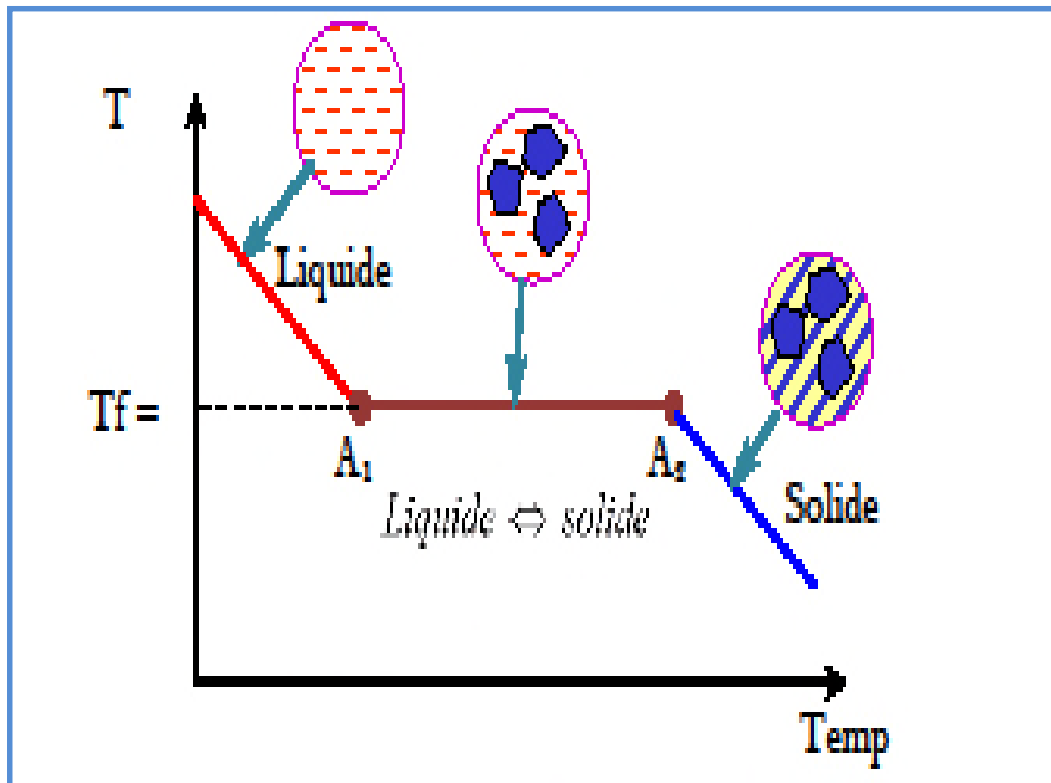


Figure. III.2 : Solidification d'un métal pur

#### III.4.3.2. Solidification d'un alliage binaire à solution solide unique

La solidification des alliages dépend en général de la température. Les températures de début et de fin de solidification caractérisent respectivement le liquide et le solide. Entre ces deux derniers, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a solution solide unique lorsque les éléments d'alliages A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, autrement dit les deux métaux forment une seule phase solide sur toute l'étendue du diagramme. Ce cas n'est obtenu que lorsque A et B possèdent une analogie suffisante c'est-à-dire ils ont même structure cristalline, des rayons atomiques et des structure électroniques voisins. Les diagrammes dans ce cas de figure présentent un ou deux fuseaux de solidification

#### III.4.4. Diagramme à un seul fuseau de solidification

À un diagramme à miscibilité totale ayant un seul fuseau de solidification. La courbe  $T_{AA_1TB}$  matérialise le liquide au-dessus duquel l'alliage est totalement liquide. La courbe  $T_{AA_2TB}$  indique le solidus au-dessous duquel il n'y a que des cristaux de la solution solide homogène. Entre ces deux courbes, l'alliage est dans un état biphasé : [liquide + solide]. Analysons le comportement à la solidification d'un alliage de ce diagramme de composition chimique  $x\%$  en B et  $(100 - x)\%$  en A.

↳ A  $T_1$ , il commence à se solidifier avec apparition des premiers germes cristallins de composition chimique  $x_3$  projection sur l'axe des abscisses de La figure III.3 est relative l'intersection à  $T_1$  et d

solide). Cette concentration est plutôt riche en B

↳ A  $T_3$ , l'alliage est biphasé. La composition du solide correspond. Le pourcentage de ces deux phases (voir règle des segments inverses) est calculé suivant les rapports :

$$[\% \text{liquide}] = \frac{X_4 - X}{X_4 - X_5} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

$$[\% \text{solide}] = \frac{X - X_5}{X_4 - X_5} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

↳ On remarque qu'au fur et à mesure que la température diminue, le liquide s'enrichit en A aux dépens de B. Il voit en effet sa composition se déplacer entre  $T_1$  et  $T_2$ , sur l'intervalle  $[x - x_6]$ . En revanche le solide qui se dégage au refroidissement est homogénéisé systématiquement par le phénomène de diffusion. Sa composition chimique évolue dans l'intervalle  $[x - x_3]$ . L'allure de la courbe de refroidissement  $T = f(t)$  de cet alliage est marquée par trois domaines non isothermes.

↳ A  $T_2$  se termine la solidification avec disparition des dernières gouttes liquides de composition relative à  $x_6$ .

**Exemples de diagrammes à un seul fuseau :**

Cu-Ni, Cu-Pt, Cr-W, Fe-Mn, Bi-Sb, Mo-Ti, Mo-W, Au-Pd, Ag-Pd.....

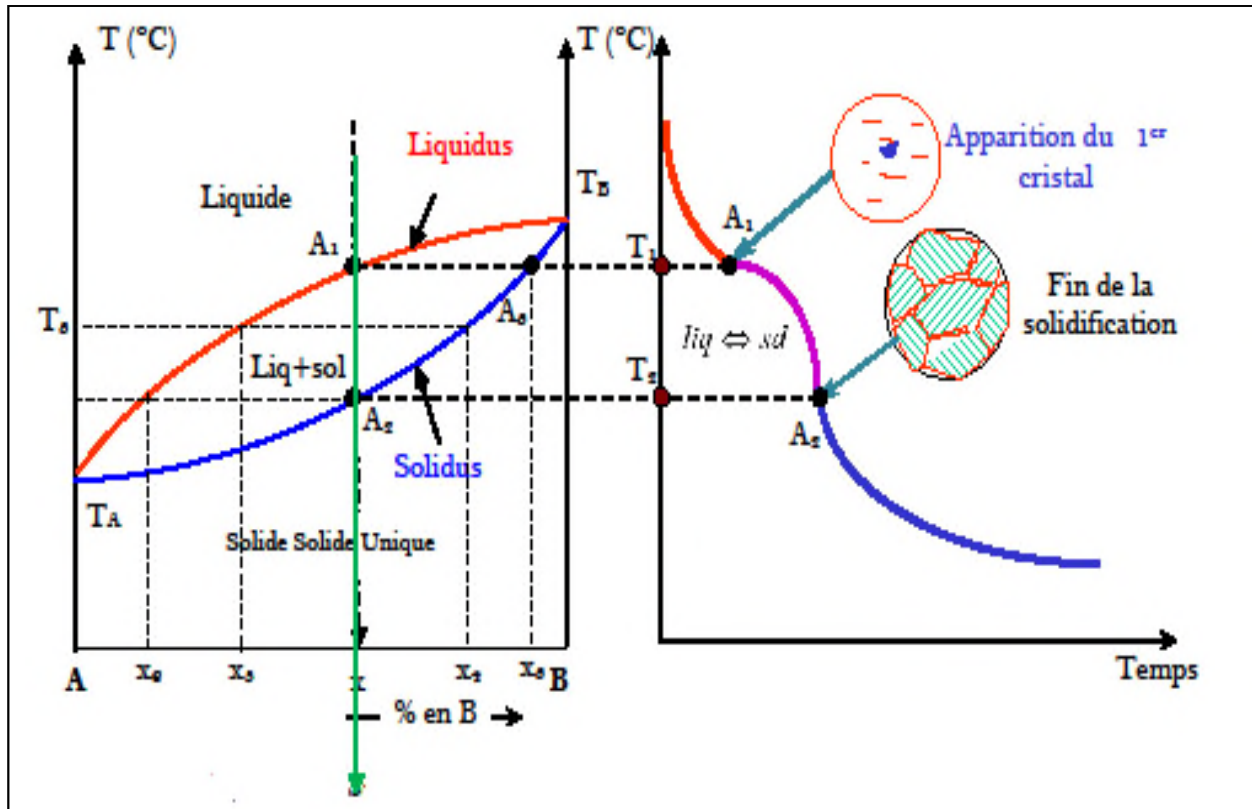


Figure. III.3. Solidification d'un alliage binaire à solution solide unique

#### III.4.5. Diagramme à deux fuseaux de solidification

Les éléments A et B totalement miscibles à l'état solide, peuvent constituer un diagramme de solidification à deux fuseaux sécants en un point de tangente horizontale. La température du point d'intersection peut être soit supérieure soit inférieure à  $T_A$  et à  $T_B$  (Figure III.5). Ce type de diagramme suit le même mécanisme de solidification que celui du cas précédent. Les règles de l'équilibre sont appliquées pour chaque alliage dans le fuseau auquel il appartient. Quant à l'alliage du point d'intersection des deux fuseaux, son solidus et son liquide sont confondus. Ce point est invariant car les deux phases (Liq + Sol) gardent la même composition chimique à la température de solidification. L'alliage correspondant se solidifie de manière isotherme comme un corps pur (figure III.4)

**Exemples :** de diagrammes à deux fuseaux :

Cu-Au, Cu-Mn, Ni-Au, Fe-Cr, Fe-Ni, Cr-Ti, Cr-V, Cr-Mo, Ti-Zr, Ti-V, Co-Pt....

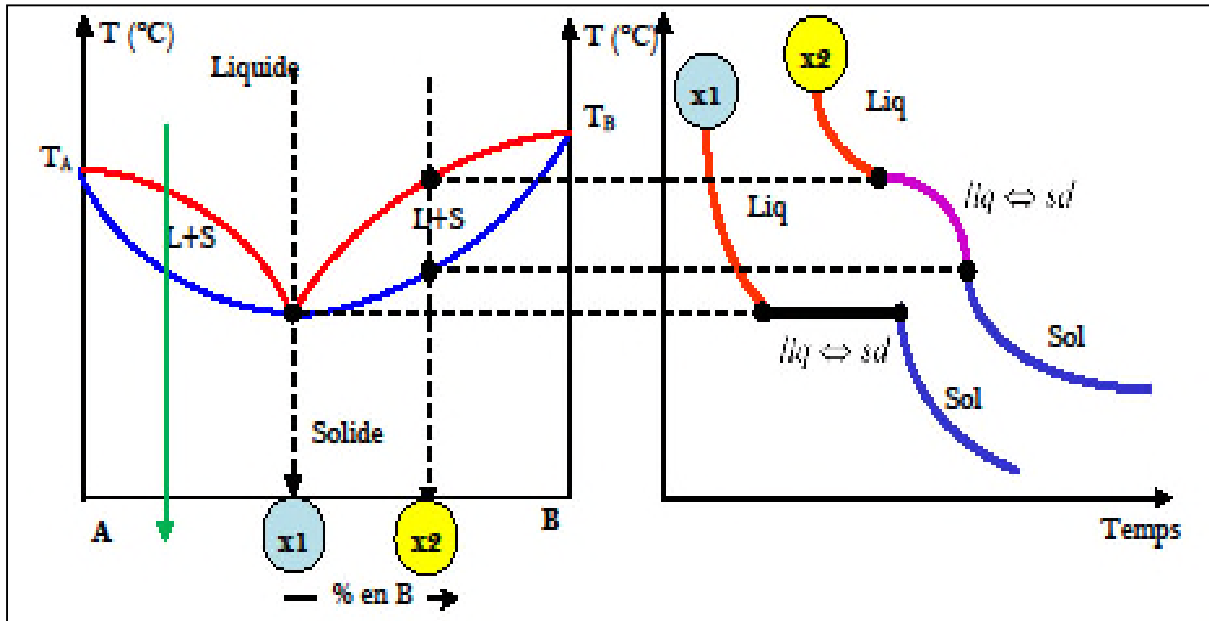


Figure. III.4. Solidification d'un alliage binaire à solution solide unique

### III.4.6. Alliage à deux solutions solides distinctes : Cas du diagramme à réaction eutectique

Les facteurs de miscibilité ne sont pas souvent réunis pour former des alliages à une seule phase étendue sur toute la longueur du diagramme. Cela conduit donc à la présence de deux solutions solides distinctes, c'est-à-dire l'alliage possède simultanément deux phases matérialisées par des grains de compositions chimiques différentes.

Les diagrammes sont alors marqués par la présence d'un domaine de démixtion et deux fuseaux de solidification se raccordant en un point. Ils se caractérisent en plus par la présence d'un équilibre invariant où trois phases sont simultanément présentes. Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence de deux fuseaux de solidification et une lacune de miscibilité à l'état solide entre les éléments A et B. Leur point d'intersection est situé à une température inférieure à celles de fusion de A et B (Figure III.5).

### III.4.7. Analyse du diagramme

- ✓ Le liquidus et le solidus sont matérialisés respectivement par les lignes  $T_AET_B$  et  $T_ACEDT_B$ .
- ✓ Le point E caractérise le point eutectique à la température eutectique  $T_E$  et le segment CD matérialise le palier eutectique.
- ✓ Le domaine de compositions et de température délimité par  $T_ACFE$  caractérise la phase solide primaire de solvant A et de soluté B (riche en A).
- ✓ Le domaine de compositions et de température délimité par  $T_BDGE$  caractérise la phase

solide primaire de solvant B et de soluté A (riche en B).

- ✓ TACF est la limite de solubilité en B dans A et T<sub>B</sub>DG celle de A dans B.
- ✓ Le domaine T<sub>A</sub>EC traduit un domaine biphasé, mais les cristaux qui se dégagent du liquide pendant le refroidissement des cristaux de structure traduisant une miscibilité totale de B dans A.
- ✓ Le domaine T<sub>B</sub>ED est également biphasé, mais les cristaux qui se dégagent du liquide pendant le refroidissement des cristaux de structure.
- ✓ Dans le domaine CRDGF, la miscibilité est partielle et la structure est biphasée.

Il y a cohabitation des cristaux de structure et des cristaux de structure. Les premiers sont riches en A de composition correspondant à la limite de solubilité CF.

Les deuxièmes sont riches en B de composition correspondant à la limite de solubilité DF.

De nombreux couples d'éléments forment une réaction eutectique qui se manifeste dans tout le diagramme. On cite l'exemple de : Pb-Sn, Al-Si, Ag-Cu, Ag-Si, Al-Ge, Au-Si, Bi-Sn... D'autres couples d'éléments forment des diagrammes ayant une réaction eutectique conjuguée avec d'autres réactions de même type ou de types différents: Al-Mg, Al-Ni, Al-Cu, Fe-C... Le diagramme à réaction eutectique fait intervenir trois phases : une phase liquide et deux phases solides primaires. Le comportement à la solidification de ses alliages fait intervenir systématiquement ces phases.

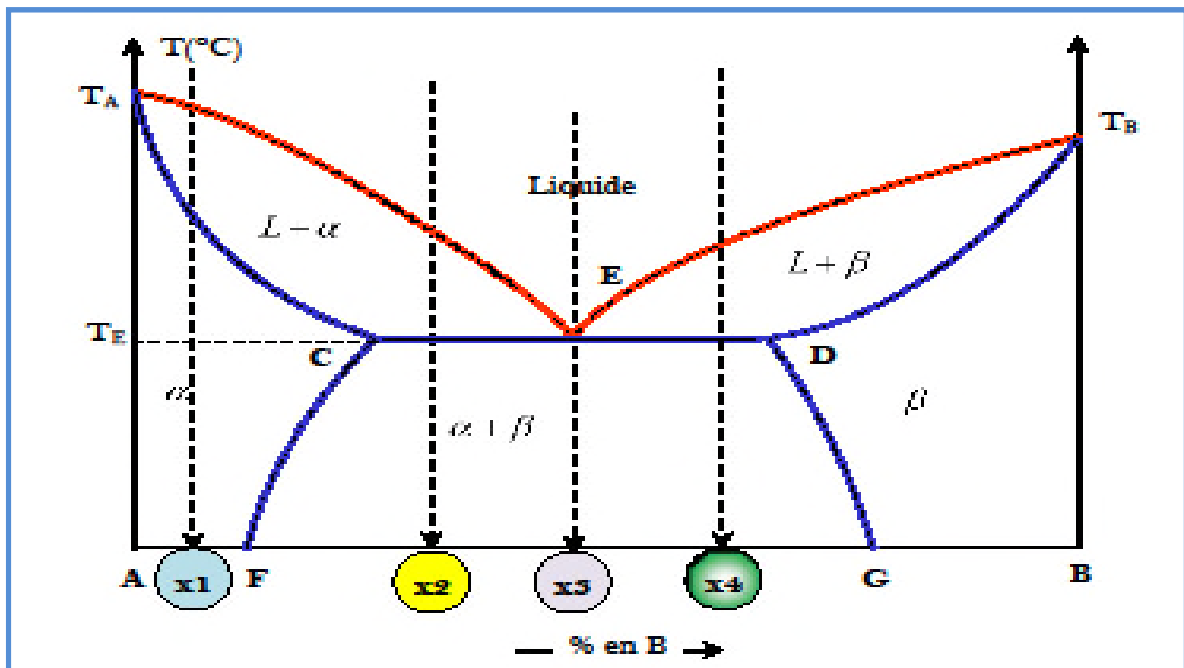


Figure. III.5. Diagramme d'équilibre à réaction eutectique



**III.4.8. Comportement à la solidification de familles d'alliages**

◆ **Alliage de type E1**, situés dans les intervalles de compositions chimiques [AF] et [GB], se comportent à la solidification de la même manière que les alliages à solubilité totale. La solidification se fait de manière non isotherme en traversant le fuseau. Les cristaux qui s'y séparent sont de la solution solide primaire pour les alliages du segment AF et pour les alliages du segment GB. L'allure de la courbe de solidification de ce type d'alliages est marquée par trois domaines non isothermes relatifs chacun au liquide, liquide solide (ou). Cette courbe est semblable à celle des alliages à solution solide unique (figure .III.6).

◆ **Alliage eutectique (type E3)**, de composition  $x_3$  se trouve à l'état solide dans la zone appelée de démixtion. Il passe précisément par le point E. C'est le seul alliage qui reste liquide à la température la plus basse du diagramme. Aux températures supérieures à  $T_E$ , l'alliage est totalement liquide. Sa solidification se réalise entièrement à  $T_E$  étant donné la confusion du liquidus et du solidus. La réaction s'effectue donc de manière isotherme et donne naissance simultanément à deux solutions solides différentes



La réaction de solidification est exothermique (qui dégage de la chaleur). Au moment où la transformation eutectique est terminée et l'alliage est totalement solide, la température de l'alliage recommence à décroître. Le solide ainsi formé est en fait un mélange hétérogène de deux phases eutectique et eutectique. La courbe de refroidissement de cet alliage est identique à celle d'un métal pur (figure .III.6). Elle est marquée par un palier à  $T_E$  relatif à la transformation de la totalité du liquide en un agrégat eutectique  $\alpha_{eut}$  et  $\beta_{eut}$

◆ **Alliages de type E2 et E4**, sont limités par l'intervalle de compositions [CD]. Ceux du type 2 se situent dans l'intervalle [CE], ils sont appelés alliages hypoeutectoides et ceux de type 4 appartenant à l'intervalle [CE], ils sont appelés alliages hypereutectoides. Le comportement à la solidification de ces alliages entre la température du liquide et  $T_E +$  est le même que dans le cas des alliages du type E1. Le liquide se transforme progressivement en phase solide appelée  $\alpha$  proeutectique ( $\alpha_{pro}$ ) ou  $\beta$  proeutectique ( $\beta_{pro}$ ).

Quand la température atteint TE, le liquide restant L(E) cristallise de manière isotherme en dégageant l'agrégat E ( $\alpha_{eut(C)} + \beta_{eut(D)}$ ). L'allure de la courbe de refroidissement des alliages hypoeutectoides et les alliages hypereutectoides est constitué de deux branches relatives à la transformation non isotherme marquant respectivement les domaines biphasés ( $\alpha + L$ ) ou ( $\beta + L$ ) et ( $\alpha + E$ ) ou ( $\beta + E$ ). Entre ces deux branches figure le palier relatif à la transformation non isotherme à caractère eutectique (figure. III.7).

La longueur du segment de ce palier dépend du volume du liquide restant à TE. Ce volume est lié strictement à la position de l'alliage sur le palier eutectique du diagramme. En effet plus la composition de l'alliage est proche de celle de E, plus le pourcentage du liquide restant à TE est grand et sa solidification isotherme est plus lente (voir méthode de Tamman).

**Exemple :** de diagrammes à point eutectique : Fe-C, Cu-Mn, Al-Si, Al-Cu, Ag-Cu, Pb-Sb, Pb-Sn...

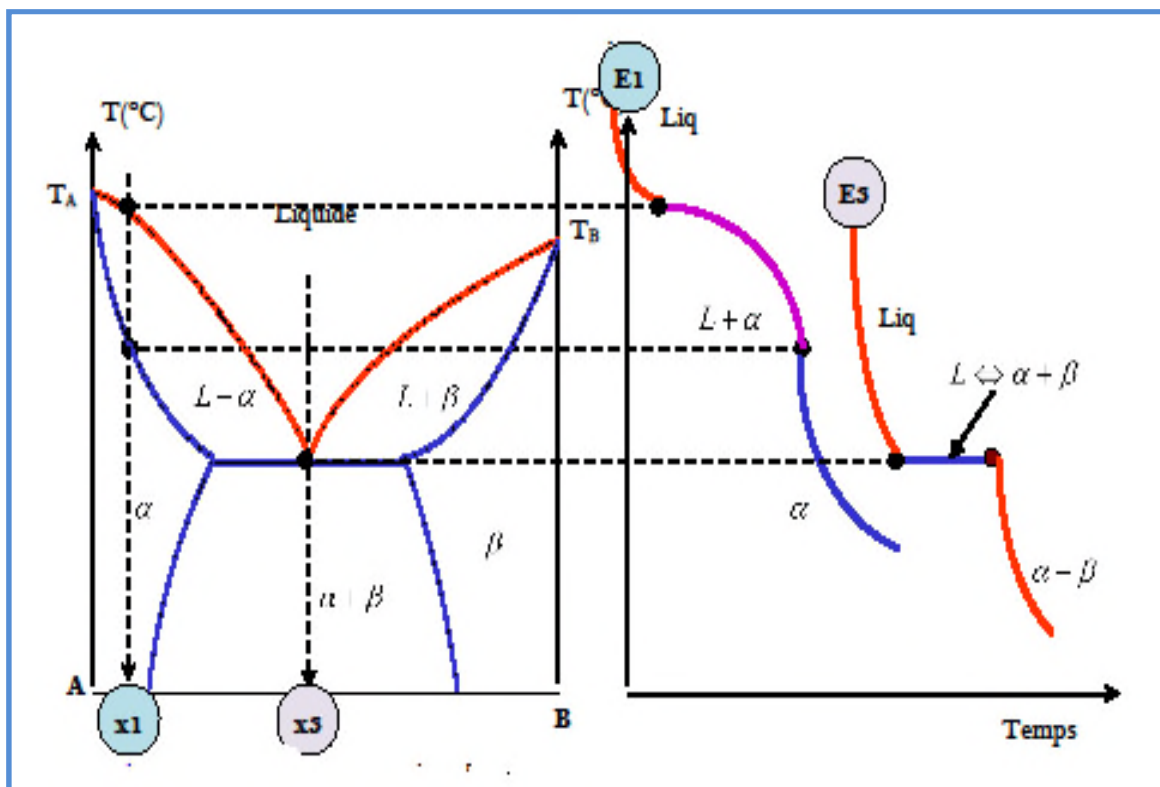


Figure. III.6: Solidification des alliages de type E1 et de type E3 (alliage eutectique)

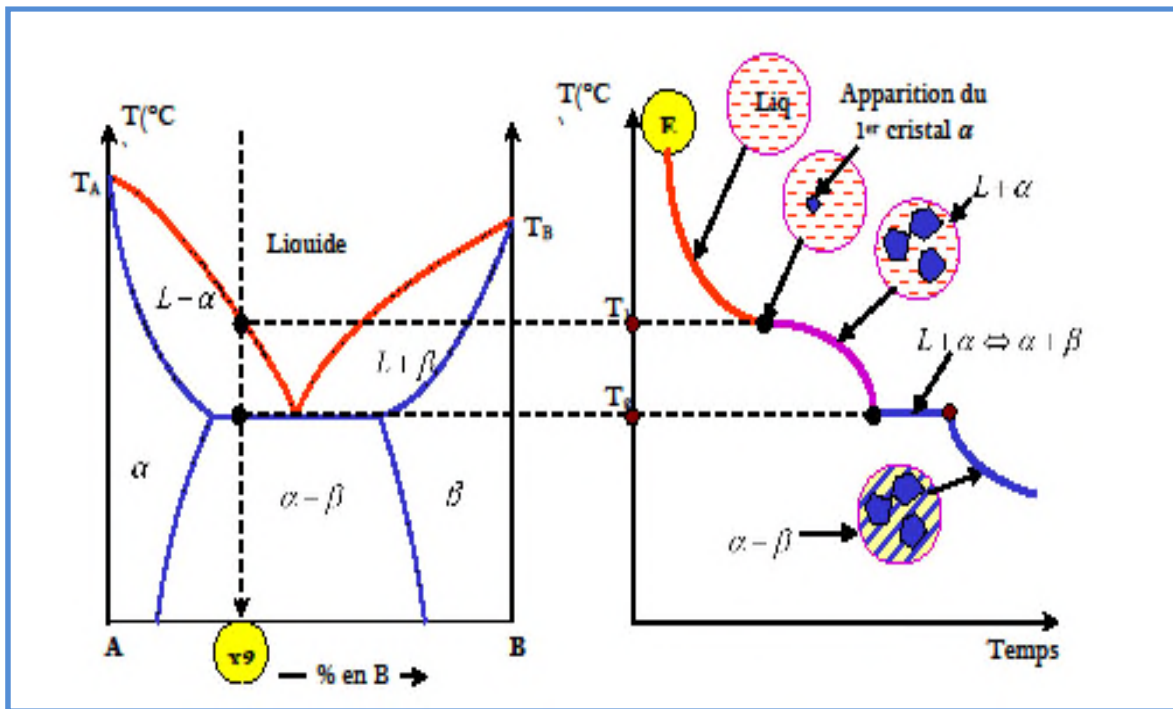


Figure III.7 : Solidification des alliages de type E2 et de type E4

### III.4.9. Triangle de Tamman

Dans un diagramme binaire, le triangle de Tamman sert à calculer le temps qu'il faut pour passer le plateau eutectique lors d'un changement de température. On prend comme exemple la figure III.8.

Si l'on a un alliage à % en B, et que l'on se trouve au point 1, c'est-à-dire que l'alliage est sous forme liquide, et qu'on le refroidit pour arriver au point 2, température ambiante par exemple, l'alliage va passer par différentes phases :

- ✓ Liquide
- ✓ Liquide + solide
- ✓ Solide

Or lors du refroidissement, l'alliage passe par le palier eutectique. Juste avant le palier, l'alliage est composé de liquide et de solide. Après le palier tout l'alliage est solide. Pour passer ce palier eutectique, il faut un certain temps.

Ce temps peut être déterminé à partir du triangle de Tamman. Pour cela on sait qu'au point eutectique, le temps pour solidifier est maximum. Aux extrémités, le temps pour passer le palier est nul. Entre une extrémité du palier et le point eutectique, le temps de passage est proportionnel au pourcentage du composant B de l'alliage.

On peut donc tracer le triangle rouge sur la figure III.8. Ensuite pour déterminer  $t_p$  le temps de passage du palier on effectue le calcul de proportionnalité suivant :

$$\frac{t_p}{t_{\max}} = \frac{C_x \% - C_\alpha \%}{C_E \% - C_\alpha \%} \quad (\text{III.8})$$

$$t_p = t_{\max} \frac{C_x \% - C_\alpha \%}{C_E \% - C_\alpha \%} \quad (\text{III.9})$$

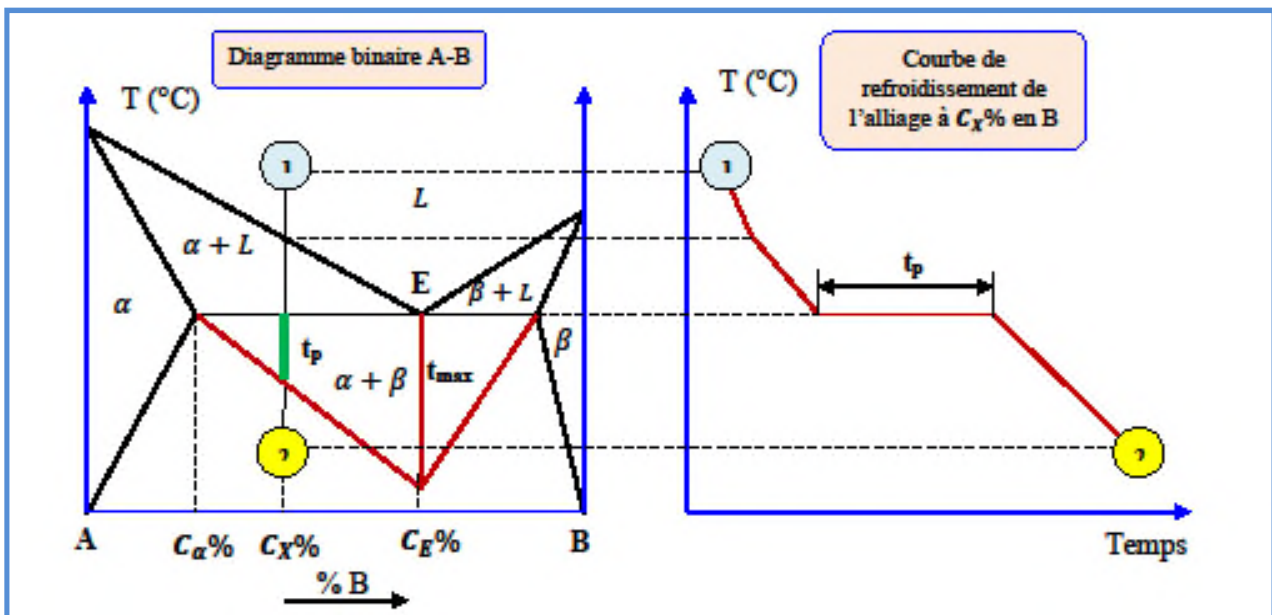


Figure III.8 : Application du triangle de Tamman

#### III.4.10. Facteurs limitant la solubilité d'un métal B dans un métal A

Quatre facteurs interviennent pour limiter la solubilité d'un métal B dans un métal A et conduire à des solutions solides limitées d'étendue plus ou moins importante. Ce sont, Par ordre d'importance :

- 1) une propriété collective liée à la disposition des atomes de l'élément dans le solide : la Structure du corps simple
- 2) des propriétés individuelles liées à l'atome
  - La taille (aspect stérique)
  - L'électronégativité

➤ Le facteur électronique lié au nombre d'électrons de valence.

Ce dernier facteur dépend du bloc d'appartenance des deux éléments.

Dans les solutions solides totales, les deux métaux sont réciproquement «indifférents » l'un à l'autre car ils ont trois grandes caractéristiques communes :

Electronégativité peu différente	Taille peu différente	Structure identique
----------------------------------	-----------------------	---------------------

#### III.4.10.1. Structure du corps simple

Deux métaux hétéros structuraux ont nécessairement une solubilité réciproque limitée (figure III.9).

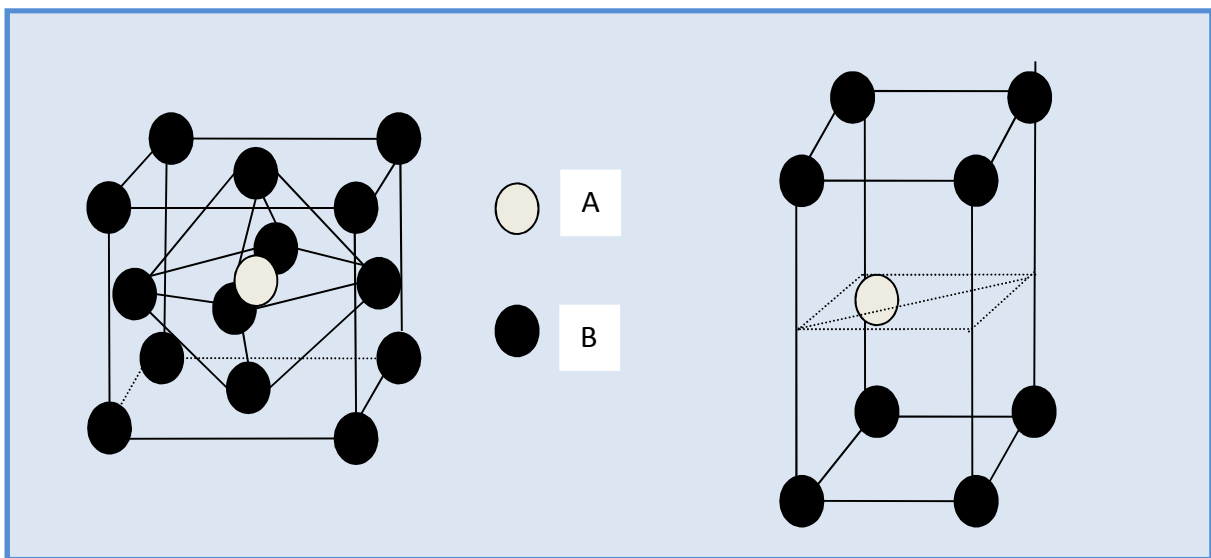


Figure III.9 : Solubilité réciproque limitée des deux métaux

C'est le cas de l'argent cubique de mode de réseau F (structure cubique compacte) et le cadmium hexagonal (structure hexagonale compacte).

#### III.4.10.2. Facteur stérique : différence des rayons des atomes de deux métaux isostructuraux

G. Hägg a montré expérimentalement le rôle de ce facteur en fonction du rapport  $\frac{\Delta R}{\bar{R}}$

$\Delta R$  = différence des rayons des deux atomes métalliques engagés,  $R$  rayon de l'atome métallique considéré,  $\bar{R}$ , rayon moyen

Tableau III.1: D'ordre de grandeur et non de limites absolues

$\frac{\Delta R}{R}$	7%	$7 \leq \frac{\Delta R}{R} \leq 15 \%$	$15 \% \leq \frac{\Delta R}{R}$
Solution solide	Totale	Totale avec (possibilité) de structure	limitée

III.4.10.3. Structure des atomes des deux métaux

Ordonnement des atomes des deux métaux pour un domaine particulier de composition au sein d'une solution solide totale. La figure. III.10 illustre ce phénomène. On observe dans ce domaine particulier, dont les limites varient avec T, une ségrégation des atomes de l'une des espèces métalliques sur des positions particulières, rigoureusement équivalentes dans la phase désordonnée. Il existe au sein de ce domaine une composition particulière pour laquelle on a mise en ordre rigoureuse. Ce phénomène d'ordonnement fut prévu par Tamman (1919) et mis en évidence dans le système binaire Cu-Au pour les compositions centrées sur CuAu (1923) et Cu<sub>3</sub>Au (1925). La figure. III.11 montre la structure ordonnée CuAu. On notera que la maille n'est pas cubique mais tétragonale par absence des 4 axes ternaires caractéristiques de la symétrie cubique.

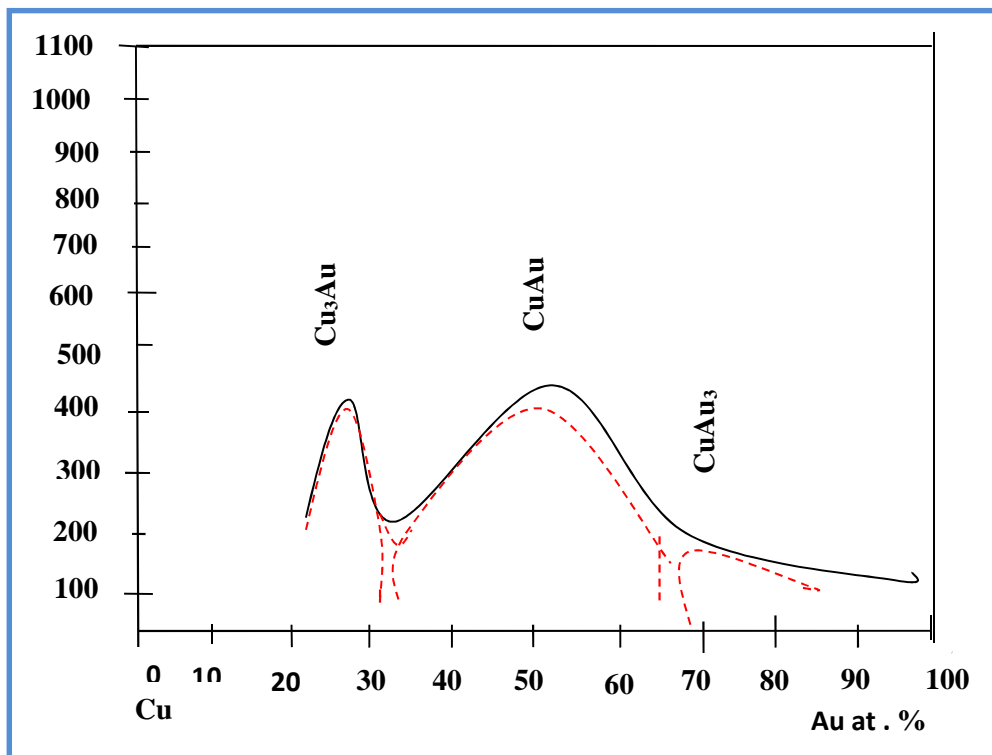


Figure. III.10: Diagramme binaire Cu-Au

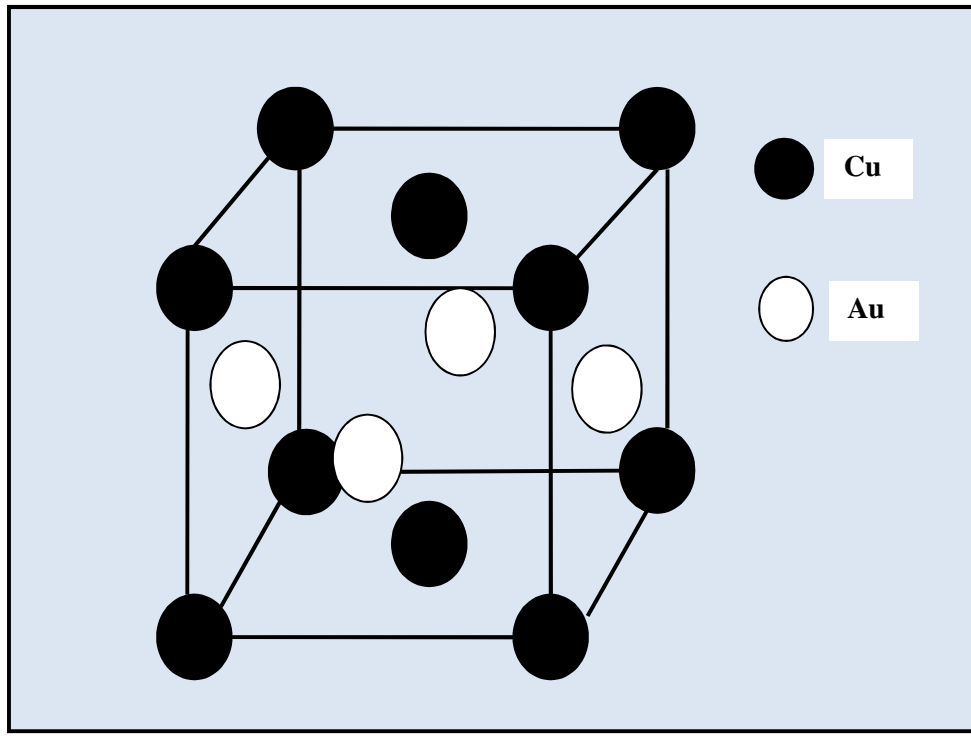


Figure .III.11: Structure ordonnée CuAu

#### III.4.10.4. Phénomène d'ordre-désordre et température

L'existence d'une structure implique un phénomène d'ordre-désordre (figure .III.12).

a) La sur structure est une phase ordonnée, qui est toujours la phase stable à basse température. L'agitation thermique diminue avec la température et favorise l'ordre. Une distribution ordonnée de sphères de tailles différentes permet toujours un meilleur remplissage de l'espace. Les atomes sont plus proches les uns des autres et les forces attractives qui assurent la liaison sont plus efficaces.

b) La sur structure disparaît au-delà d'une certaine température avec formation d'une solution solide désordonnée. L'ordre disparaît graduellement avec l'élévation de température, comme le montre la variation de la chaleur spécifique  $C_p$  avec  $T$  pour la composition  $Cu_3Au$  selon la figure (figure .III.13)



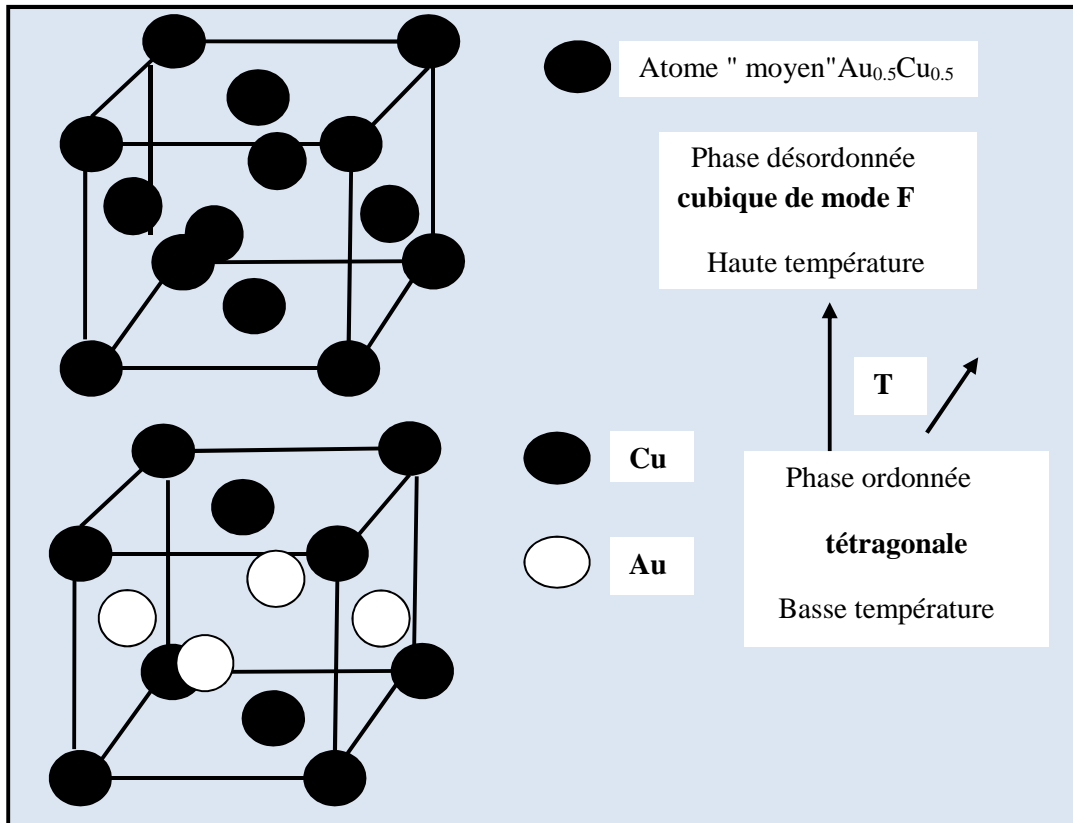


Figure III.12: Transformation d'une phase désordonnée a une phase ordonnée de l'alliage  $Au_{0.5}Cu_{0.5}$

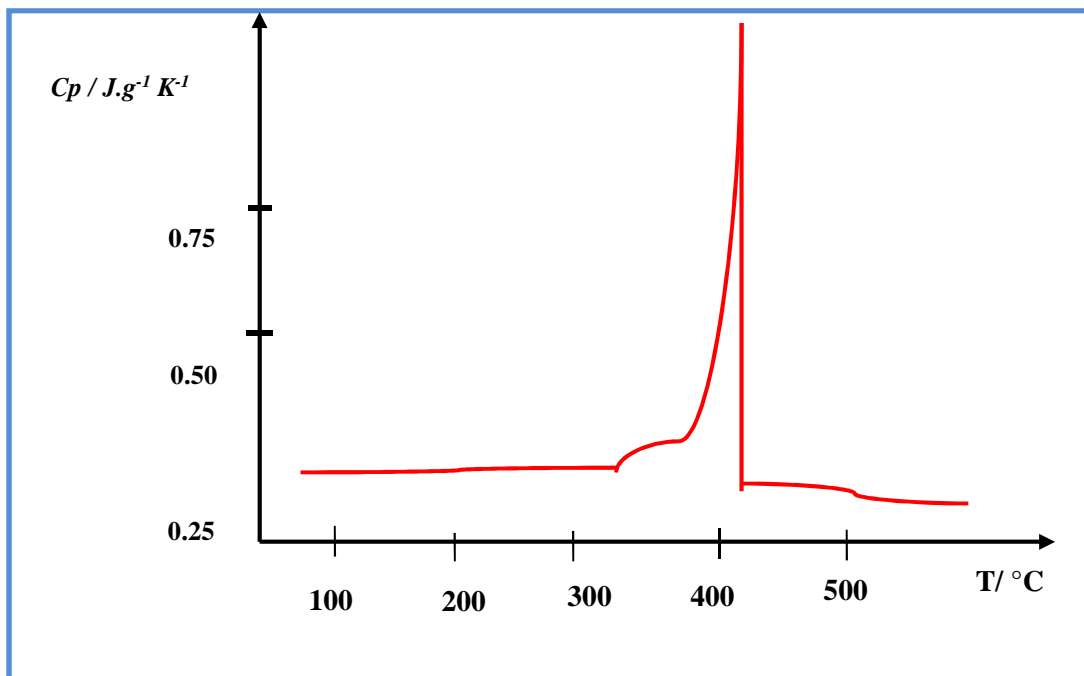


Figure III.13. Variation de la chaleur spécifique  $C_p$  avec  $T$  pour la composition  $Cu_3Au$

À mesure que la température croît, l'agitation thermique croît. Elle entraîne simplement un déplacement progressif des atomes de A et de B de leurs positions particulières respectives, avec désordre total au-delà d'une température T bien définie.

La figure montre qu'au-delà de 400 °C la phase désordonnée est seule présente.

c) La transition ordre-désordre se traduit par une distribution différente des atomes métalliques A et B sur des sites d'occupation qui se conservent (figure. III.12)

Ordre	Désordre
Répartition ordonnée	Répartition désordonnée

d) La transition ordre-désordre est réversible.

e) Thermodynamiquement, une distribution ordonnée est beaucoup moins probable qu'une distribution désordonnée de même composition : elle a une entropie plus basse

$$\Delta_r S \text{ désordre} \rightarrow \text{ordre} < 0$$

Pour que la réaction désordre  $\rightarrow$  ordre se fasse, il faut que:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0 \tag{III.10}$$

C'est-à dire que l'enthalpie de transformation  $\Delta_r H$  soit  $< 0$ . En assimilant enthalpie et énergie interne,  $\Delta_r H = \Delta_r U$  (U énergie de réseau), l'énergie de réseau (en valeur absolue) de la phase ordonnée doit être supérieure à celle de la phase désordonnée.

#### III.4.10.5. Phase ordonnée n'est pas un composé défini

Un composé défini binaire est dit congruent ou non congruent :

Congruence	Non-congruence
Fusion du composé sans décomposition. Phénomène réversible	Décomposition à une température parfaitement définie du composé avant fusion en deux phases, une liquide et une solide, de compositions parfaitement définies phénomène réversible
(T) : $AB_{(s)} \leftrightarrow AB_{(l)}$	(T) : $AB_2_{(s)} \leftrightarrow AB + L$

La figure III.14 présente un composé à fusion congruente AB (désigné par C) et un composé à fusion non congruente AB, (désigné par D) dans le diagramme binaire entre les deux constituants indépendants A et B.

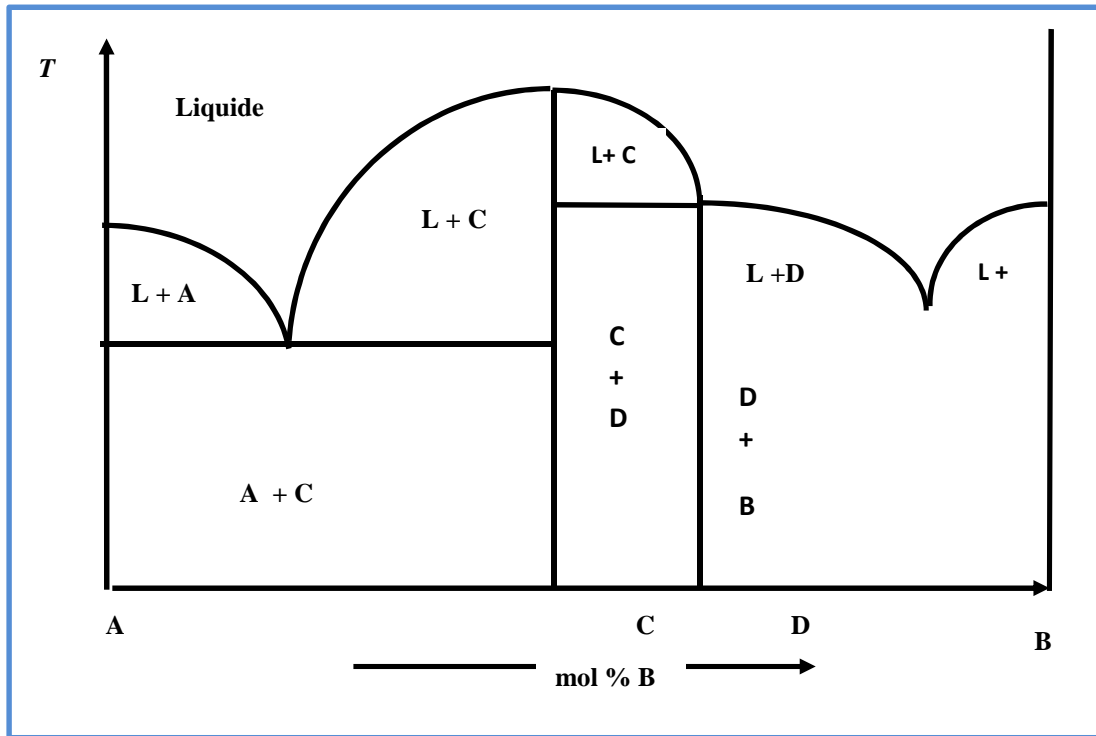


Figure. III.14: Composé à fusion congruente AB (désigné par c)

#### II.4.10.6. Effet de la température sur la structure AB

Une sur structure donne lieu à un phénomène différent :

	<b>(T<sub>c</sub>)</b>	
<b>Phase ordonnée de composition AB</b>	Échauffement →	<b>Phase désordonnée de même composition</b>
	← Refroidissement	

A' T > T<sub>c</sub>, il ya disparition totale de l'ordre

**II.4.10.7. Surstructure et diffractogrammes X**

Comme la sur structure correspond à une répartition ordonnée des deux types d'atomes sur des sites initialement équivalents, on conçoit que les diffractogrammes X présentent de grandes analogies, mais diffèrent l'un de l'autre par apparition de raies supplémentaires dues à la sur structure, selon la figure .III.15.

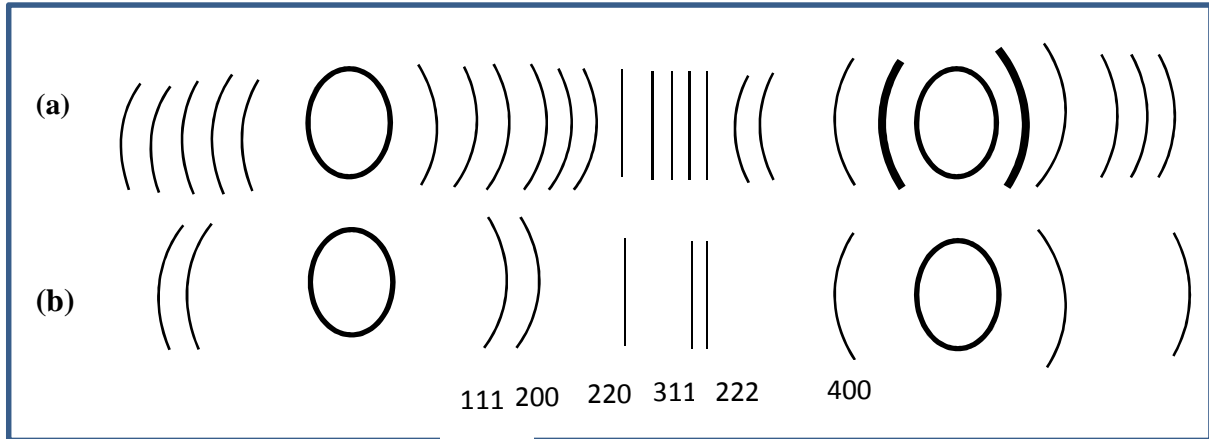


Figure. III.15: (a) structure ordonnée (b) structure désordonnée

**II.4.10.8. Surstructure et symétrie**

La phase ordonnée a toujours une symétrie inférieure à celle de la phase désordonnée. En conséquence, le diffractogramme X de la phase ordonnée (a) présente en général un nombre de raies de diffraction supérieur à celui de la phase désordonnée (b) car les conditions de réflexion de Bragg sont satisfaites pour un plus grand nombre de plans réticulaires. C'est ce que montre la figure. III.15.

**II.4.10.9. Sur structure implique un changement de réseau**

En effet, pour que le réseau de la phase ordonnée se conserve au sein de la phase désordonnée, il faudrait que tous. Les atomes restent équivalents par les translations de réseau. Une sur structure n'implique pas nécessairement un changement de système cristallin. On peut changer de mode de réseau sans changer de système : le réseau de mode I du système cubique à une symétrie de translation différente du réseau de mode P par translation (1/21/21/2) selon une diagonale interne.

C'est l'exemple de la composition FeCr. La composition FeCr ordonnée est cubique de mode P. La composition désordonnée est cubique de mode I C'est le cas des systèmes monoclinique (2 réseaux) orthorhombique (4 réseaux), tétragonal (2 réseaux) et cubique (3

réseaux). A contrario, la composition CuAu ordonnée a une symétrie tétragonale de mode P et la composition CuAu désordonnée est cubique de mode F (figure III.10).

#### II.4.10.10 Substructure et masse volumique

Une sur structure s'étend dans un intervalle de composition à T donnée. Dans ce domaine, le caractère aléatoire de l'occupation des sites cristallographiques par les atomes métalliques des deux éléments, tel qu'il était dans la SSS, fait place à une répartition préférentielle des atomes de l'un des éléments sur un type de site.

Ceci se traduit dans un intervalle de température par un ordonnancement parfait, remarquable pour une composition particulière au sein du domaine. Au-dessus d'une température  $T_c$  on retrouve la répartition désordonnée caractéristique de la SSS.

A température  $> T_c$  le désordre est total. La formule de la structures 'exprime sous la forme  $A_{(1-x)}B_x$ . Le calcul pour CuAu désordonné se fera donc avec  $Cu_{0.5}Au_{0.5}$ , selon

$$\rho \text{ (Kg. m}^{-3}\text{)} = \frac{ZM_{Cu_{0.5}Au_{0.5}}}{N_A V} = \frac{4M_{Cu_{0.5}Au_{0.5}}}{N_A V} \quad \text{(III. 11)}$$

On a donc dans ce cas associé à chaque nœud de réseau un motif constitué par un atome moyen  $A_{(1-x)}B_x$

➤ À température  $< T_c$  . Est suffisamment basse, l'ordre est total. On ne peut plus évidemment associer à chaque nœud de réseau un atome moyen puisque chaque atome d'ur métal donné à son comportement particulier. De plus, cette association est interdite car le réseau de la phase ordonnée est nécessairement différent de celui de la phase désordonnée.

Il convient dans ces conditions de revenir à la définition originelle de la masse volumique, masse de l'unité de volume. Les atomes équivalents de chacun des métaux peuplant la maille seront décomptés et leur masse sera divisée par le volume de la maille. Ainsi dans le cas de la phase CuAu ordonnée, on aura à basse température : nombre d'atomes respectifs équivalents par maille : 2 Au et 2 Cu

$$\rho \text{ (Kg. m}^{-3}\text{)} = \frac{2M_{Cu} + 2M_{Au}}{N_A V} \quad \text{(III.12)}$$

(On admet en première approximation que la phase CuAu. ordonnée est cubique de mode F).

**II.4.10.11. Appartenance des métaux a un même bloc**

Une solution solide entre deux métaux de blocs différents est nécessairement limitée, voire inexistante. Il s'agit d'un facteur électronique :

Une approche simpliste attribuera ce phénomène à la différence de nature des sous couches concernées dans l'établissement de la liaison métallique

**Exemple**

Sous- couche $n_s$	Sous-couche $(n - 1) d ns$	Sous-couche $n_p$
Bloc s	Bloc d	Bloc p

$^{20}\text{Ca}$  (groupe 2 : bloc s) et  $^{28}\text{Ni}$  (groupe 10 : bloc d) sont non miscibles

**Tableau 8 : Résumé des conditions d'existence d'une solution solide totale ou limitée**

Solution solide	Structure cristalline	Différence des rayons métalliques Observation expérimentale	Position des deux éléments dans la classification périodique	Électronégativité
totale	identique	$\frac{\Delta R}{R} \times 100 < 7 \%$	Appartenance a un même bloc de la classification périodique	Faible différence d'électronégativité
totale avec (possibilité de) surstructure	identique	$7 \leq \frac{\Delta R}{R} \times 100 \leq 15$ $\Delta R = R_A - R_B$ $(R_A - R_B)$	Appartenance à un même bloc de la classification périodique	Faible différence d'électronégativité
limitée	identique	$\frac{\Delta R}{R} \times 100 > 15$		
nécessairement limitée	différente			

Rappelons qu'il s'agit de conditions nécessaires à remplir simultanément pour la formation d'une solution solide de substitution totale entre deux métaux A et B.

Elles peuvent ne pas être suffisantes. Si ces conditions sont remplies, les deux métaux A et B peuvent et non pas doivent former une solution solide totale. Le meilleur exemple est celui des métaux du groupe 11 (bloc d) : Cu, Ag, Au. Les trois métaux sont cubiques de mode.

<b>R<sub>Cu</sub></b>	<b>R<sub>Ag</sub></b>	<b>R<sub>Au</sub></b>
128pm	144pm	144pm

<b>Cu-Ag</b>	<b>Cu-Au</b>	<b>Ag-Au</b>
Pas de SSS totale	SSS totale	SSS totale

#### II.4.10.12. Solutions solides intermédiaires de substitution

##### II.4.10.12.1. Phases intermétalliques et composés intermétalliques

On peut considérer les phases et les composés intermétalliques comme des solutions Solides intermédiaires de substitution particulières. Les solutions solides intermédiaires de substitution mettent en général en jeu des métaux du même bloc alors que les phases et les composés intermétalliques engagent en général des métaux de blocs différents.

La distinction entre « phase intermétallique » et « composé intermétallique » est arbitraire. Le terme de « phase intermétallique » attire l'attention sur un domaine d'existence assez étendu. Celui de « composé intermétallique » s'applique à un domaine d'existence en général très limité.

##### II.4.10.12.2. Solution solide intermédiaire

Une solution solide intermédiaire est une phase séparée des solutions solides primaires par un domaine biphasé (figure 128). La figure III.16 reproduit le diagramme Cu-Zn qui met en évidence quatre solutions solides intermédiaires respectivement  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . Une solution solide intermédiaire se traduit en général par un domaine d'existence relativement étendu sans relation particulière avec une composition qui pourrait évoquer un composé

Défini autour duquel cette solution solide se développerait. Dans certains cas cependant, ces solutions solides ont des structures déterminées par leurs caractéristiques électroniques (phases de Hume-Rothery) et il est commode alors de se référer à une « composition stœchiométrique » particulière :

- ↳ Phase intermétallique ayant les caractères d'une solution intermédiaire les métaux de blocs différents.
- ↳ La solution solide intermédiaire est homogène dans tout son domaine d'existence
- ↳ Nous avons un domaine monophasé, avec une répartition statistique des atomes.



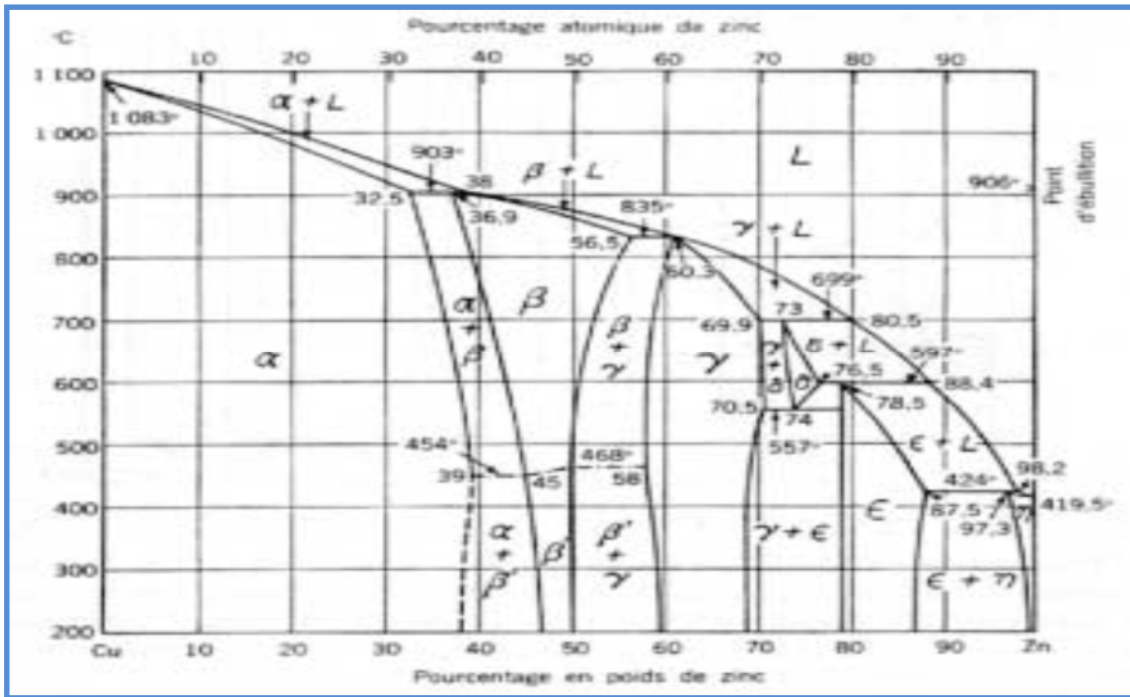


Figure.III.16: Diagrammes de phases en métallurgie

#### II.4.10.12.3. Caractérisation structurales

- ↪ La structure est en général différente de celles des métaux purs, constituants indépendants dans des systèmes.
- ↪ Tous les atomes tangents
- ↪ La variation des paramètres de maille avec la composition dans tout le domaine d'existence est en générale régulière
- ↪ La loi de Vegard s'applique donc, comme nous l'avons vu pour les solutions solides primaires (ou terminale)
- ↪ On peut également observer des phénomènes d'ordre-désordre c'est le cas des phases β de Hume-Rothery

#### II.4.10.12.4. Facteur intervenant dans l'étendue d'une phase intermétallique

Toutes ces phases ont une composante métallique. Des quatre facteurs considérés dans la limitation d'une solution solide primaire, ceux liés à l'atome jouent le rôle le plus important:

- ↪ La taille : relative des atomes (aspect stérique)
- ↪ L'électronégativité
- ↪ Le facteur électronique : lié au nombre d'électrons de valence

La différence croissante de taille va essentiellement conduire vers des « composés » intermétalliques. L'électronégativité très faible des métaux alcalins (on dit qu'ils sont très électropositifs) exclut les phases intermétalliques. Le facteur électronique joue un rôle très particulier avec les phases de Hume-Rothery.

#### **II.4.10.12.5. Effet de taille: facteur stérique. Phases de Laves**

Les métaux de structure compacte de grande différence de taille ( $\frac{\Delta R}{R} > 15\%$ ) forment des solutions solides primaires très limitées. Ces mêmes métaux forment fréquemment des phases intermétalliques, de domaine d'existences très étroites et de structure essentiellement compacte. Ce sont les phases de Laves. On peut les considérer comme des composés intermétalliques dont la quasi – stœchiométrie provient de la différence de taille entre les deux types d'atomes.

#### **II.4.10.12.6. Effet électronique. Phases de Hume-Rothery**

La caractéristique des métaux est de présenter une bande d'énergie (bande de conduction) partiellement vide. On conçoit donc que la concentration électronique joue un rôle important dans certaines phases à caractère métallique prédominant. C'est le cas des phases de Hume-Rothery.

#### **II.4.10.12.7. Phase de Hume – Rothery**

Phases intermétalliques ou solutions solides intermédiaires de substitution formées entre deux métaux - dont l'un au moins contient des électrons de valence - référées respectivement à un « composé électronique » de concentration en électrons de valence (concentration électronique) bien définie et de structure particulière . L'expression « solutions solides intermédiaires de substitution » convient bien pour ces phases car leur domaine d'existence est en effet relativement large. Ces phases appartiennent à trois types, caractérisés respectivement par les lettres grecques  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\varepsilon$ .

#### **II.4.10.12.8. L'observation de Hume – Rothery**

Hume-Rothery observa que les diagrammes d'équilibre CU – Zn, CU -Al et CU-Sn étaient caractérisés par une série de solutions solides  $\alpha$  et d'un « constituant»  $\beta$  qui subissait une transformation eutectoidique (Hume-Rothery écrit : «... although in the Cu-Zn system it is not yet certain whether the transformation is really of an eutectoid nature»). (La phase  $\beta$  ne présente pas en fait de transformation eutectoidique (figure III.17).

II.4.10.12.9. Solutions solides

Certaines solutions solides présentent une miscibilité en toute proportion des éléments A et B d'autres présentent une limite de solubilité du soluté dans le solvant.

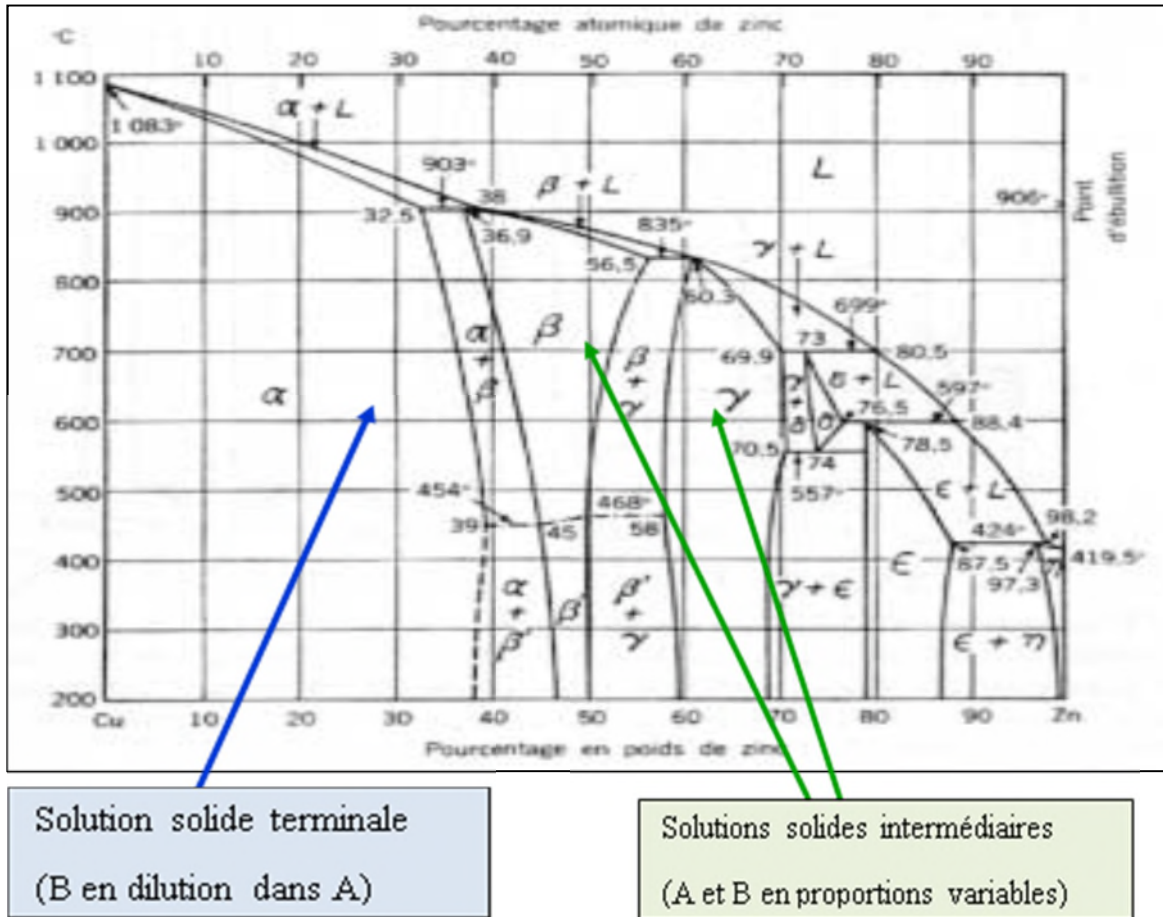


Figure III.17: Miscibilité certaines solutions solides (A, B) selon L'observation de Hume – Rothery

Il observa que la température maximale de cristallisation du « constituant » β correspond exactement à la composition Cu<sub>3</sub>Al alors que le point eutectoidique a une composition en cuivre légèrement supérieure à cette composition. Le diagramme d'équilibre Cu-Sn était en accord étroit avec le diagramme de conductivité électrique pour le point eutectoidique du constituant β situé entre 72 et 74 % de cuivre : la composition Cu<sub>5</sub>Sn correspondant 72,8 % de cuivre.

Hume-Rothery notait également ce constituant β autour des compositions Ag Cd et Ag Zn dans les diagrammes binaires correspondants, de même que Au Cd et Au Zn. Hume-Rothery écrit : L'analyse radio cristallographique des phases intermédiaires γ, et β et ε de ces mêmes diagrammes montrait également des analogies structurales.

$\beta$ cubique centrée	$\gamma$ cubique simple avec une très grande maille	$\epsilon$ hexagonale (disposition des atomes dérivée de l'empilement hexagonale compact)
-------------------------	---	---

Hume – Rothery observa également que la succession des phases était la même, par exemple le système Cu-Zn.

Cu	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$	$\eta$	Zn
Cubique mode F	Solution solide Cu cfc	CuZn phase désordonnée (cc) ou ordonnée (CsCl <sub>B</sub> )	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> (Cubique : 52 atomes)	CuZn <sub>3</sub> (hexagonale empilement hc)	hexagonale (empilement hc)	Hexagonale (empilement hexagonal compact)

Les colonnes en grisé correspondent aux phases de Hume-Rtothey.

➤ Par ailleurs, le domaine d'existence d'une phase donnée variait selon les éléments en présence. Ces phase, si l'on excepte la phase  $\beta$ , voisine du rapport atomique 1/1, n'avaient pas de formule de référence logique .Ces métaux étaient

- ✎ Une taille voisine
- ✎ D électronégativité comparable

Un autre facteur devait donc intervenir pour expliquer l'existence de ces phases. Hume-Rothery fut ainsi amené à concevoir la notion de valence relative et à introduire la notion de concentration électronique, en s'appuyant sur la classification périodique de Bohr pour répartir les 11 électrons de la couche de valence du cuivre, externes à la configuration stable de l'argon, et en procédant de même pour Al et Sn.

#### II.4.10.12.10. Valence Relative

Nombre d'électrons de la couche de valence  $ns^{x \leq 2}$  ou  $ns^2 np^{1-3}$  présenté par un atome métallique engagé dans un solide à caractère métallique, après saturation de la sous-couche (n - 1) d. Les électrons de valence d'un métal appartenant à la n<sup>ième</sup> période sont les électrons de nombre quantique principal n.

**II.4.10.12.11.Éléments du bloc p (métaux des groupes 13, 14, ou 15)**

Les électrons concernés sont ceux de la couche de valence  $ns^2 np^{1\text{ à }3}$

	Etat fondamental (gaz parfait)	Etat métallique
$^{13}\text{Al}$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^1$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^1$
<b>Valence relative</b>		3

Ainsi  $\text{Al}_{13}$  possèdent dans le métal les électrons de valence  $3s^2 3p^1$  qu'il a dans son état fondamental gazeux. Il en est de même du gallium  $^{31}\text{Ga}$  et de l'indium  $^{49}\text{In}$

**II.4.10.12.12.Elément du bloc d (métaux des groupes)**

Dans le métal des groupes 3 à 12 -métal de transition des colonnes 3 à 11 et colonne 12 les niveaux d'énergies des OA 3 d et 4 s sont tellement proches qu'on peut les considérer énergétiquement équivalents dans le métal. Il s'ensuit qu'un élément dans son état de référence à l'état gazeux (le gaz parfait) dont la structure électronique s'écrit  $(n - 1) d^y n s^2$  s'écrira à l'état métallique :  $(n - 1) d^{y+2}$  avec  $(y + 2) \leq 10$ .

**Exemple**

	Etat fondamental (gaz parfait)	Etat métallique
$^{23}\text{V}$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^3 4s^2$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^5 4s^0$
$^{26}\text{Fe}$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^6 4s^2$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^8 4s^0$
$^{28}\text{Ni}$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^8 4s^2$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]3d^{10} 4s^0$

Le vanadium, comme le fer et le nickel ont une valence relative égale à 0 car ils contiennent dans le solide 0 électron de valence Pour (Cu, Ag, Au) et (Zn, Cd, Hg) qui jouent un rôle important dans les phases de Hume - Rothery, il n'y a pas de problème :

Groupe 11	Etat fondamental (gaz parfait)	Groupe 12	Etat métallique
<b>Cu</b>	$3d^{10} 4s^1$	Zn	$3d^{10} 4s^2$
<b>Ag</b>	$3d^{10} 5s^1$	Cd	$4d^{10} 5s^2$
<b>Au</b>	$(4f^{14}) 5d^{10} 6s^1$	Hg	$(4f^{14}) 5d^{10} 6s^2$
<b>Valence relative</b>	1	Valence relative	2

**II.4.10.12.12.1. Concentration Electronique et (composé électronique)**

Les deux termes sont liés car la concentration électronique d'une solution solide n'a pas de sens puisqu'elle existe dans un domaine. Le « composé électronique » n'est pas un composé défini. C'est une composition particulière dans une solution solide à laquelle correspond une concentration particulière en électrons de valence. Elle est tellement particulière que sa formule laisse souvent perplexe (!) comme le montre la liste - non exhaustive du tableau. C'est en se référant à cette composition particulière de la solution solide concernée que Hume-Rothery a élaboré sa théorie.

**II.4.10.12.12.2. Concentration électronique**

**Concentration électronique** =  $\frac{\text{nombre d'électrons de valence du composé électronique}}{\text{nombre d'atome du composé électronique}}$

Exemple : soit un composé  $A_x B_y$ . A possède a électrons de valence et B en possède b  
On a :

$A_x B_y = \frac{(a x + b y)}{x + y}$

Concentration électronique de : Hume-Rothery montra que chacun des trois types de solution solide pouvait être référé à un « composé électronique » de concentration électronique particulière, exprimée sous forme d'une fraction :

Phase	β	γ	ε
<b>Concentration électronique</b>	$\frac{21}{14} \left( \frac{21}{13} \right)$	$\frac{21}{13}$	$\frac{21}{12} \left( \frac{7}{4} \right)$

**Application**

Le système Cu-Sn présente les trois phases  $Cu_x - Sn_y$ , de Hume-Rothery

Cu	Sn
$3d^{10}4s^1$	$5d^{10}5s^2 5p^2$

Electrons de valence du cuivre Cu de fraction atomique x : 1	Electron de valence de l'étain Sn de fraction atomique y : 4
Valence relative = 1	Valence relative = 4

Phase	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$
Concentration électronique	$\frac{21}{14}$	$\frac{21}{13}$	$\frac{21}{12}$
Formule	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
$\frac{(a x + b y)}{x + y}$	$\frac{(3 \times 1) + (1 \times 4)}{(3 + 1)}$ $= \frac{7}{4} = \frac{21}{12}$	$\frac{63}{39} = \frac{21}{13}$	$\frac{9}{6} = \frac{3}{2} = \frac{21}{14}$

**II.4.10.12.12.3. Caractéristique structurales et ordre – désordre dans les phases de Hume – Rothery**

Seule la phase cubique p référée au « composé » MX présente une transition ordre désordre en fonction de la température, avec réversibilité de la transformation.

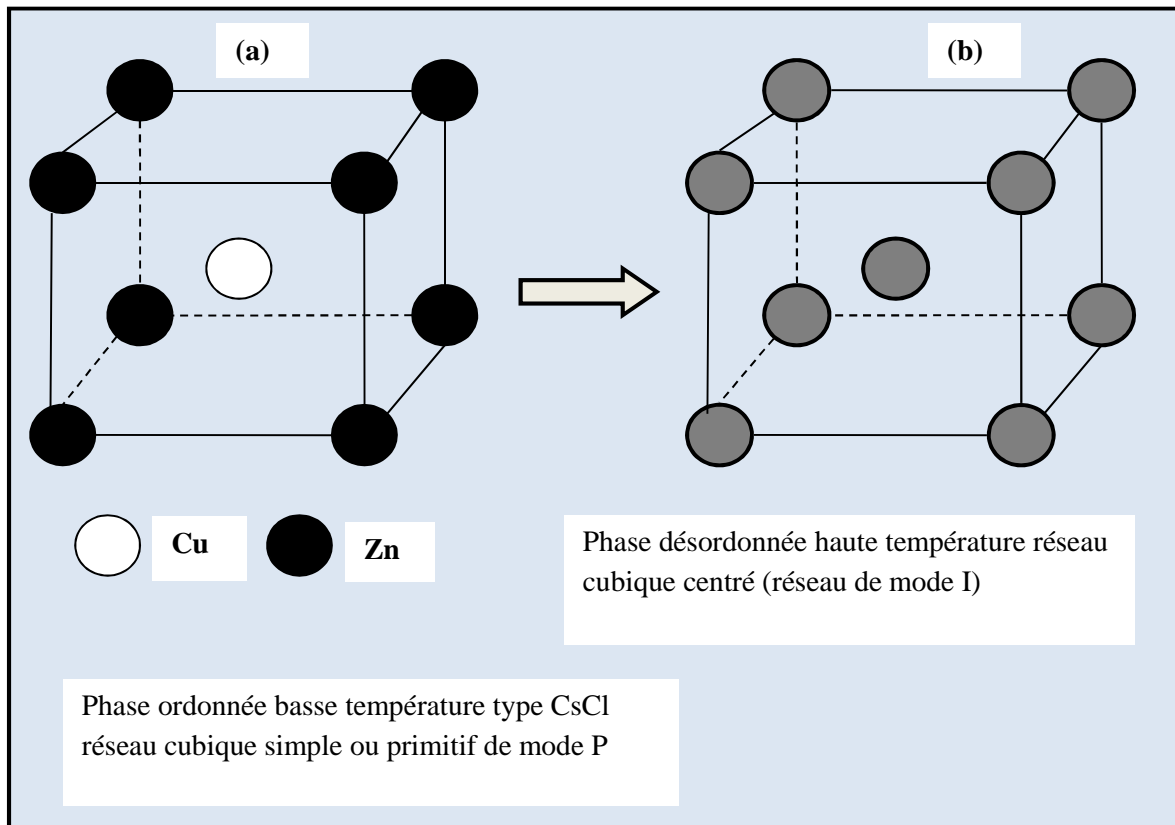
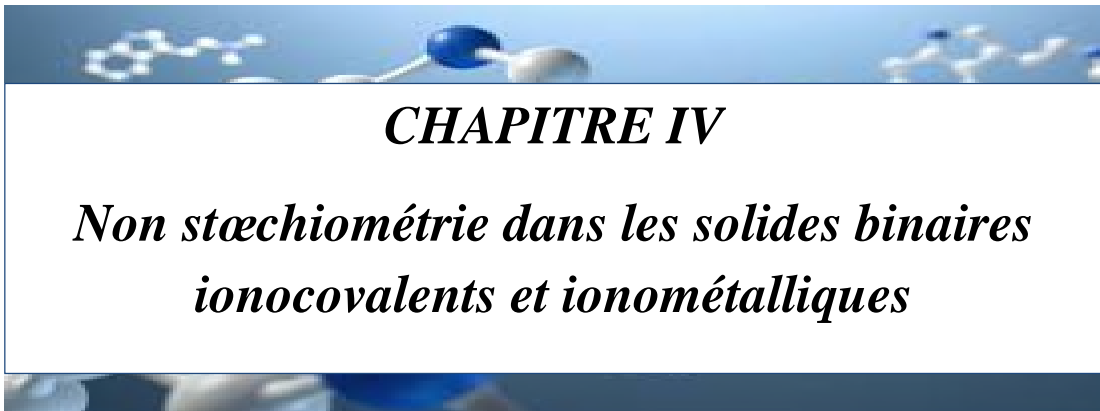


Figure III.18: Transformation ordre  $\Leftrightarrow$  désordre s'effectue sur un intervalle température



À basse température la phase ordonnée présente le mode P (mode primitif) du réseau cubique et est type Cs Cl. A haute température, la phase désordonnée présente le mode I du réseau cubique (mode centré). C'est ce que l'on a observé pour la composition FeCr. Rappelons que l'ordonnement des métaux sur les positions atomiques ne correspond pas à la formation d'un composé défini. En effet, sous pression donnée, la transformation ordre  $\Leftrightarrow$  désordre s'effectue sur un intervalle de température alors que la transformation polymorphique d'un composé s'effectue à une température parfaitement déterminée.



## *CHAPITRE IV*

*Non stœchiométrie dans les solides binaires  
ionocovalents et ionométalliques*

#### *IV.1. Historique de la non stœchiométrie*

La non stœchiométrie - le terme était alors inconnu - est apparue au début du XIX<sup>e</sup> siècle dans l'affrontement entre deux hommes, J.L. Proust et C.L. Berthollet. Proust était le tenant de la composition déterminée des composés. Il avait énoncé en 1810 la loi dite loi des proportions constantes. Quand deux corps s'unissent pour former une substance pure, ils le font toujours dans un rapport invariable de leurs masses respectives. Cette loi impliquait la stœchiométrie des combinaisons chimiques.

Les idées de Proust étaient dans la continuité logique des idées de J. Dalton, père de la théorie atomique, qui avait énoncé la loi des proportions multiples selon laquelle : Lorsque deux éléments se combinent pour donner plusieurs composés, les différentes masses de l'un des éléments qui entrent en combinaison à une masse (donnée de l'autre) sont entre elles dans des rapports entiers.

Berthollet soutenait au contraire que dans l'état solide la constance des proportions dans lesquelles s'unissaient les éléments n'avait pas de validité générale et que des écarts à la composition idéale étaient fréquents, en fonction notamment des conditions opératoires. Avec le recul, on voit que les terrains sur lesquels s'affrontaient Proust et Berthollet étaient différents et que tous deux avaient raison :

Proust, avec Dalton, avaient établi la stœchiométrie des composés moléculaires, Berthollet était convaincu de la non stœchiométrie des combinaisons chimiques solides. Les idées de Berthollet tombèrent dans l'oubli essentiellement en raison des que elles opposaient les chimistes tenants de la théorie atomique à leurs adversaires.

Cet oubli est également à imputer au développement fantastique de la Chimie Organique dans la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle dès lors que la tétravalence du carbone fut établie (Couper, Kekulé 1858), en même temps que la structure hexagonale plane du benzène (Kekulé 1865) et l'activité optique liée à l'existence du carbone asymétrique (van't Hoff, Le Bel 1874). C'est en 1914 que les idées de Berthollet réapparurent avec les travaux de Kurnakov sur les alliages, notamment ceux de cuivre et de zinc, les laitons. N.S. Kurnakov (1914) introduisit le terme de berthollide - par opposition à celui de daltonide - pour désigner les phases intermétalliques de composition variable dont les propriétés physiques, tels les maxima des points de fusion, les minima des conductivités et d'autres critères physiques ne correspondent pas toujours à des formules chimiques rationnelles simples. Ce seront les travaux de Kurnakov qui seront le "révélateur" du phénomène de non stœchiométrie.

Les travaux de Kurnakov n'éveillèrent pas l'intérêt des chimistes, il n'en fut pas de même si de l'étude du système Pd-H, aux environs de 1925. Les mesures d'équilibre de pression en fonction de  $P$  mettaient clairement en évidence l'existence de I 'hydrure Pd-H<sub>2</sub> premier composé non stœchiométrique, en même temps qu'il fallait conclure à la présence d'atomes d'hydrogène H et non pas de molécules de dihydrogène H<sub>2</sub> dans le solide. Une base théorique manquait à la non stœchiométrie.

Schottky et Wagner l'établirent en 1930 dans leur travail fondamental sur la thermodynamique statistique des défauts de réseau dans les cristaux réels. Frenkel (1926) et Schottky (1935) définirent les deux mécanismes par lesquels les propriétés optiques, électriques, et cinétiques peuvent être interprétées pour des concentrations de défauts extrêmement faibles.

#### ***IV.2. Non-stœchiométrie dans les solides binaires ions covalents et ion métalliques***

Ces solides binaires diffèrent des solides métalliques par la présence de sous-réseaux respectivement cationique et anionique. Deux grands types apparaissent : la non-stœchiométrie par insertion et la non-stœchiométrie par lacune. Les défauts par insertion et par lacune sont par certains auteurs apparentés à une variante respective des défauts de Frenkel et de ceux de Schottky. Les défauts de Frenkel et de Schottky ont été présentés dans l'étude des solides métalliques comme une propriété intrinsèque aux solides métalliques. Nous leur conservons ici ce sens.

Les défauts de Frenkel et de Schottky n'entraînent pas la non-stœchiométrie : ils conservent la formule stœchiométrique d'un composé. La non-stœchiométrie par insertion ou par lacune va utiliser les défauts de Frenkel ou de Schottky pour se développer dans le solide. Les solides cristallins ionocovalents non-stœchiométriques doivent être décrits comme des phases. Ce terme évoque en effet pour un solide de structure donnée un domaine d'existence au sein duquel ce solide peut changer de composition sans altération de la structure.

#### ***IV.3. Historique de la non-stœchiométrie dans les solides ions covalents***

L'historique de la non-stœchiométrie a été évoqué rapidement précédemment avec l'étude des solutions solides métalliques. La non-stœchiométrie dans les solides ions covalents a été mise en évidence par l'établissement du diagramme d'équilibre du système binaire Fe-O, publié en 1927 par Schenk et Dingmann. Les travaux ultérieurs confirmèrent que la composition Fe O, n'existe pas. Il s'agit d'un composé idéal et seule existe une phase déficitaire en fer de composition Fe<sub>1-x</sub>O selon la figure .IV.1; Diagramme binaire FeO.

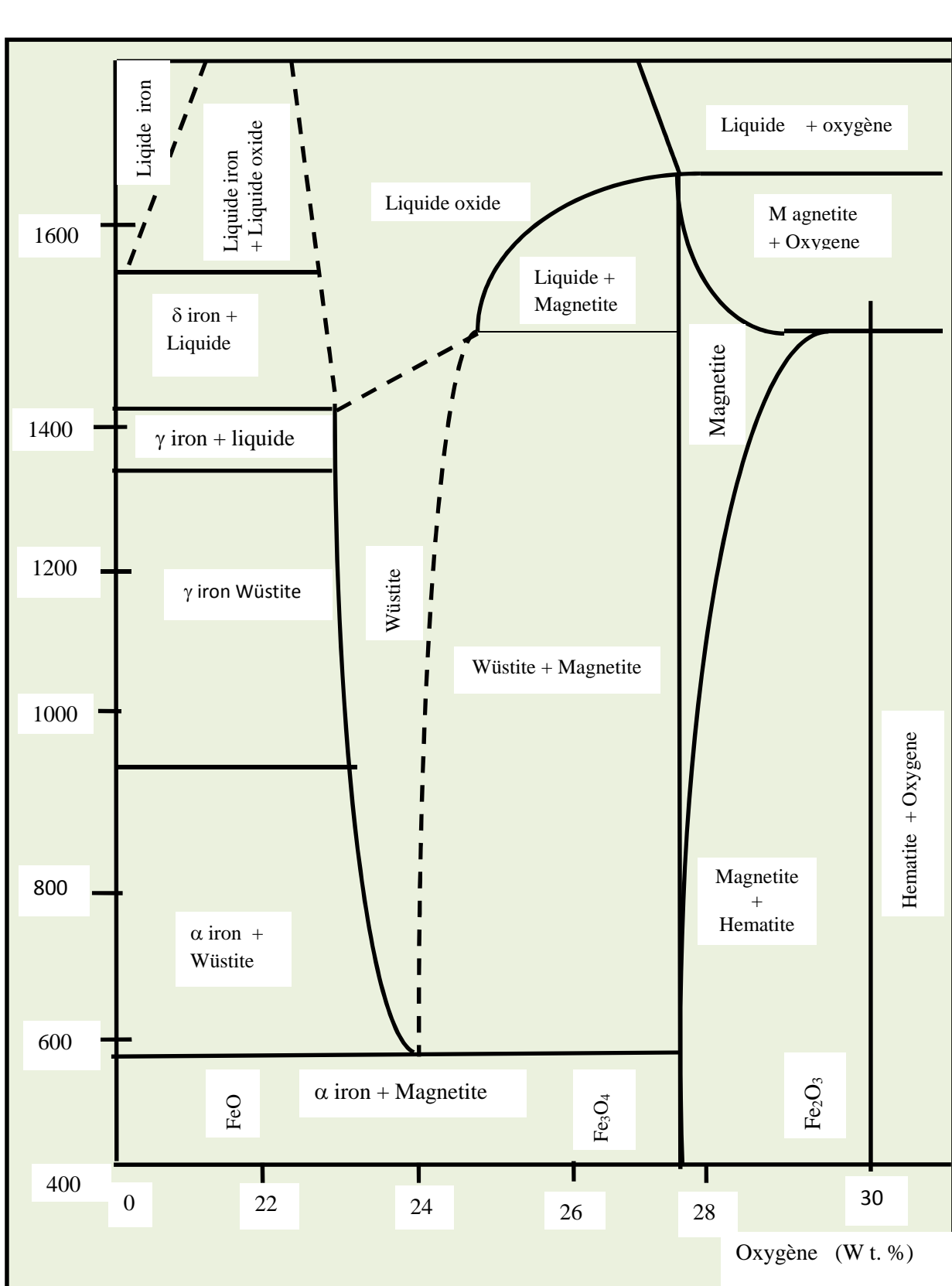


Figure .IV.1: Diagramme binaire FeO

Le déficit d'ions métalliques dans l'oxyde de fer est l'un des quatre types de non stœchiométrie que peuvent présenter les solides cristallins ions covalents. Les travaux de G. Chaudron (1921), dans le cadre de l'étude de la réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone CO, ont montré par ailleurs que l'oxyde FeO se dismute en dessous de 570 °C selon l'équilibre :  $4 \text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$

C'est la température à laquelle se coupent les droites relatives aux équilibres faisant intervenir deux des trois constituants dans le diagramme d'H.J.T. Ellingham (figure.IV.2).

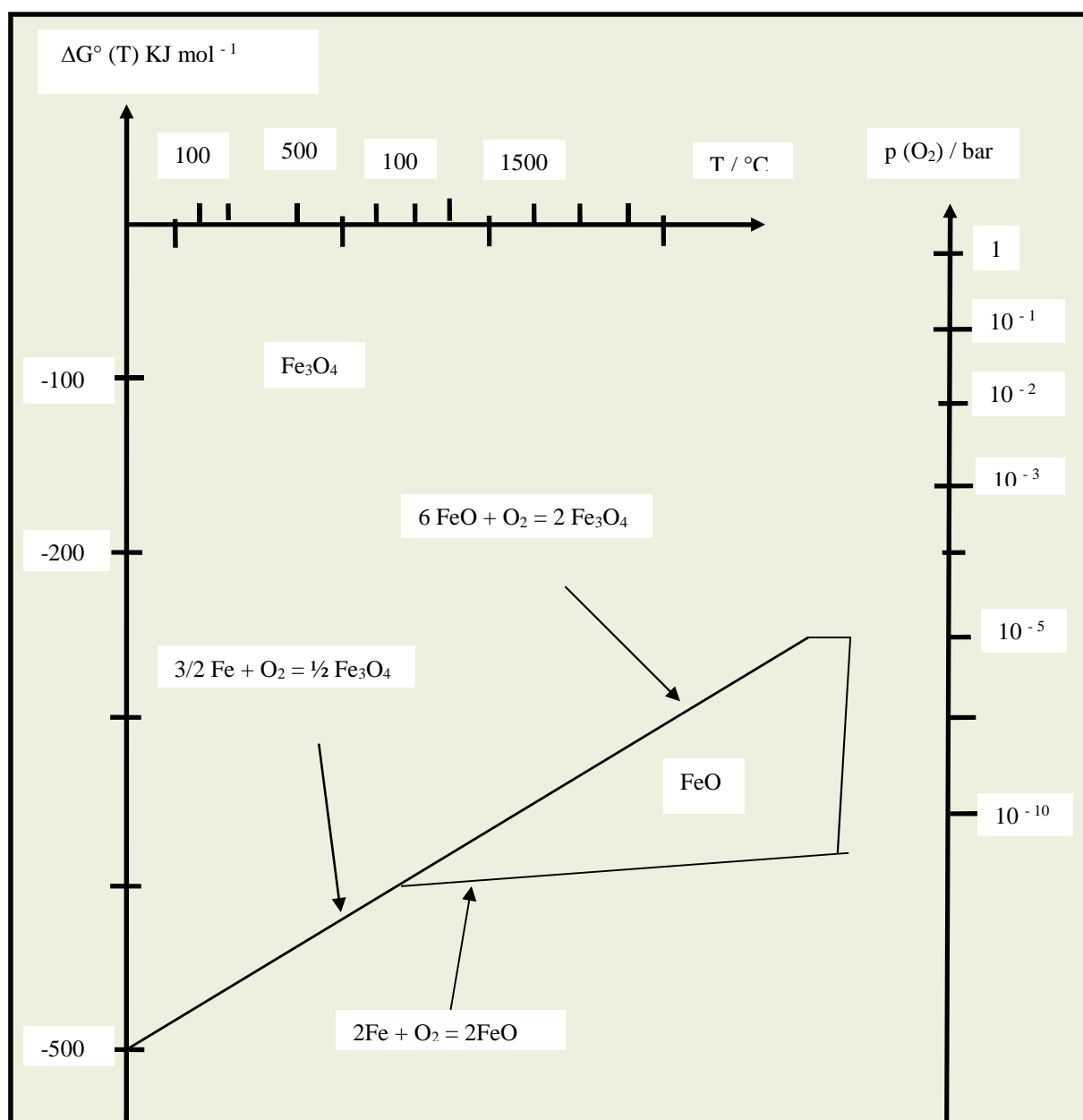


figure.IV.2: Réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone CO

#### *IV.4. Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques*

L'existence d'un arrangement ordonné des atomes dans un solide avait été pressentie, dès le XVIII<sup>e</sup> siècle, par les minéralogistes tels que Haüy pour expliquer la morphologie régulière des cristaux. Cette hypothèse fut confirmée par les premières expériences effectuées par Laue (1912) consécutives à la découverte des rayons X. En fait, cet état parfaitement ordonné n'existe qu'à zéro kelvin car il représente l'état de plus basse énergie. Si la température s'élève, les atomes, soumis à l'agitation thermique, peuvent se déplacer et un certain degré de désordre apparaît. En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut les défauts créés dans un solide supposé idéalement pur au point de vue chimique sont appelés intrinsèques. Par contre, un élément étrange: apparaissant comme impureté dans la matrice d'un constituant majoritaire sera un défaut extrinsèque.

Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont ponctuels, par opposition aux défauts ordonnés formant des défauts étendus (plans de cisaillement cristallographiques). Cette notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différents comportements des matériaux. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, tandis que la conductivité électronique peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèques créés par dopage. Le formalisme de ces défauts a été développé par Schottky et Wagner dès 1930, suivis par un certain nombre de chercheurs qui ont apporté chacun leur représentation. Actuellement, c'est le formalisme de Kroger et Vink qui est utilisé en Chimie et que nous utiliserons. On considère le cristal comme constitué d'atomes ordonnés sans faire hypothèse.

Le type de liaisons entre ces atomes. En effet, dans les composés que nous étudierons, la liaison peut évoluer, de la nature purement covalente à la nature fortement ionique, avec une infinité d'intermédiaires. Aussi, on simplifie le problème en considérant que chaque élément du cristal est une entité électriquement neutre, l'état de référence étant le cristal parfait, ce qui peut s'imaginer en choisissant une limite convenable entre les éléments constitutifs du cristal. Cette manière de procéder a l'avantage de rendre la discussion indépendante du type de liaison et de traiter des cristaux tels que Si ou Ge aussi bien que



NaCl ou Cu<sub>2</sub>O. Pour simplifier, nous allons considérer des composés binaires MA<sub>n</sub>, où M est un métal, A un non-métal ou. Métalloïde (Cl, Br, S, O, ...) et n = 1.

#### **IV.4.1. Défauts ponctuels**

Ce sont les défauts les plus importants, tant en nombre que par les propriétés qu'ils induisent; ils ne perturbent l'empilement que sur un faible volume, sur une distance d'une centaine de pico mètres autour d'un atome et de ses plus proches voisins. Les défauts ponctuels, dont le nombre augmente avec la température, sont nécessaires thermodynamiquement.

#### **Remarque**

Les autres défauts physiques, à l'exception des défauts tridimensionnels vibrationnels (qui, du fait de l'agitation thermique, existent toujours pour une température absolue non nulle), ne sont pas nécessaires thermodynamiquement. Cependant, leur formation nécessite très peu d'énergie, ce qui explique leur abondance (dislocations surtout). On appelle position normale d'un élément la position qui correspond à un atome dans l'empilement parfait. On appelle site cristallographique un site susceptible d'être occupé par un atome. La création de défauts ponctuels physiques obéit à certaines règles: le nombre de sites change, la masse totale du cristal se conserve, le cristal est électriquement neutre. Défauts ponctuels dans les métaux

#### **IV.4.2. Défauts ponctuels dans les composés ioniques**

Les trois types de défauts précédents existent également pour les solides ioniques. Une particularité concerne les défauts de Schottky : la présence de lacunes cationiques implique celle de lacunes anioniques, afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal (figure.IV.3), ces lacunes étant en général assez proches dans l'espace. Les défauts de Schottky et de Frenkel coexistent dans un cristal. Toutefois, ceux de plus basse énergie prédominent. Les défauts de Schottky sont favorisés dans les cristaux ioniques quand les anions et les cations ont à peu près la même taille, car les sites interstitiels sont alors trop petits pour accueillir les ions sans réarrangement important des atomes alentour, coûteux en énergie. Les défauts de Frenkel sont, eux, favorisés si les tailles relatives des ions sont assez différentes. Un cristal de NaCl présente à 298 K un défaut de Schottky pour 10<sup>16</sup> ions.

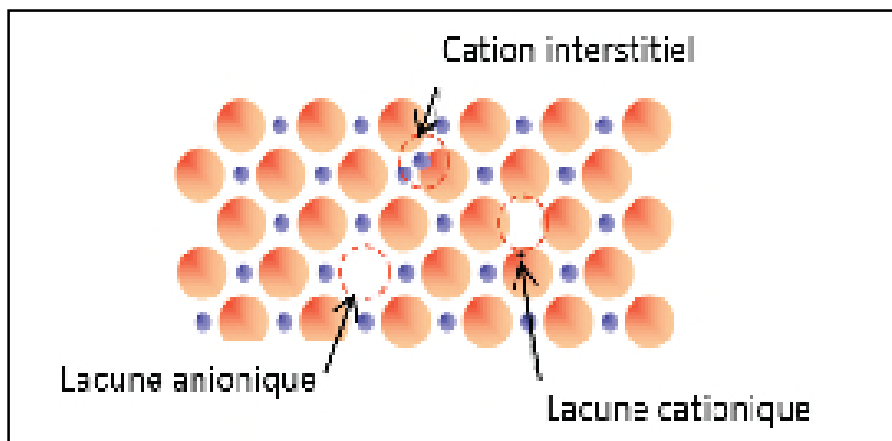


Figure.IV.3: défauts ponctuels dans un cristal

#### IV.4.3. Notation des défauts ponctuels

Pour expliquer certaines propriétés extrinsèques des cristaux réels, on est amené à exprimer la formation des défauts ponctuels comme un équilibre chimique; il est donc nécessaire d'introduire un système de notation des défauts. Dans cette fiche sont présentés deux systèmes de notation : la notation de Rees et la notation de Kröger - Vink, recommandée par l'U.I. C. P. A.

#### IV.5. Notation de Rees

La notation de Rees introduit une représentation particulière pour les lacunes : une lacune est symbolisée par un carré où l'on représente en indice l'élément ou l'ion manquant. Par exemple une lacune en  $\text{Fe}^{2+}$  se note  $\square \text{Fe}^{2+}$ . Les autres éléments ou ions sont représentés suivant le symbolisme habituel.

**Remarque.** Cette notation ne prend pas en compte les éléments en position interstitielle.

#### IV.5.1. Notation de kroger - vink

Cette notation est celle recommandée par l'U.I. C. P. A ; elle est beaucoup plus complète que celle de Rees. Dans cette notation, un défaut se représente  $A_y^x$ , où A (majuscule) représente élément responsable du défaut, y représente le type de site cristallographique, et x représente la charge effective du défaut. Une lacune se note V. Un site cristallographique se note i s'il s'agit d'une position interstitielle, se note suivant le symbole de l'élément s'il s'agit d'un site normalement occupé par l'élément.

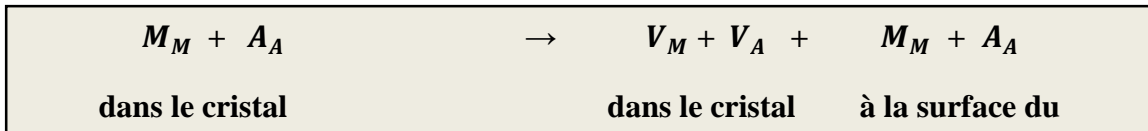
On appelle charge effective du défaut l'écart entre la charge de l'espèce A (qui peut être ionique) et celle du site cristallographique normalement occupé dans le cristal parfait. On la note par une étoile (\*) si elle est nulle (il est également possible de ne rien mettre dans le cas d'un défaut neutre), un rond (°) symbolise chaque charge élémentaire positive et un prime

(<sup>-</sup>) symbolise chaque charge élémentaire négative. Par exemple, dans le cristal de chlorure de sodium NaCl, une lacune d'ion  $\text{Na}^+$  se note  $V'_{\text{Na}}$ , un ion  $\text{Na}^+$  en position normale se note  $\text{Na}^{\circ}$ , et un ion  $\text{Na}^+$  en position interstitielle se note  $\text{Na}_i^{\circ}$ .

#### IV.5.2. Défauts intrinsèques

##### IV.5.2.1. Désordre de Schottky-Wagner. Lacunes

Ces défauts correspondent à des sites qui, occupés dans le cristal parfait, deviennent inoccupés dans le cristal réel. Ce sont des lacunes, représentées par V (anglais : vacancy). Dans un cristal stœchiométrique MA, la formation des lacunes anioniques et cationiques est simultanée. Elle correspond au départ vers la surface des atomes correspondants. Ce processus, schématisé sur la figure IV.4, s'écrit de la manière suivante :



Un anion A et un cation M du cristal migrent à la surface laissant leurs sites vides symbolisés par  $V_A$  et  $V_M$ . Les indices correspondent à l'entité qui occupe le site dans le cristal parfait. On peut remarquer que la formation des lacunes correspond à une augmentation du nombre des sites cristallins. En éliminant, de part et d'autre du signe égal,



$M_M$  et  $A_A$ , puisqu'ils appartiennent au même cristal, la réaction de formation de ces défauts peut s'écrire :

Ce type de défauts est observé dans NaCl, TiO, BeO, CaO, SrO, CsCl

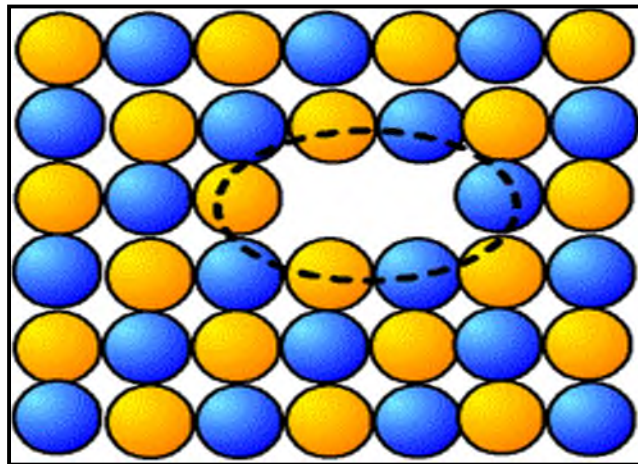


Figure. IV.4: Défaut de Schottky

#### IV.5.2.2. Désordre de Frenkel. Interstitiels

Nous avons vu que, dans la structure NaCl, les cations  $Nan$  occupent tous les sites octaédriques (O) du réseau anionique et qu'il y a deux fois plus de sites tétraédriques (T) vides. Lorsque la température s'élève, les cations se déplacent et peuvent venir occuper les sites tétraédriques vides, considérés comme des sites interstitiels par rapport au cristal parfait. La réaction de passage d'un cation d'un site normal sur un site interstitiel vide symbolisé par  $v_i$  (schématisé sur la figure. IV.5, s'accompagne de la formation simultanée d'une lacune cationique et s'écrit :

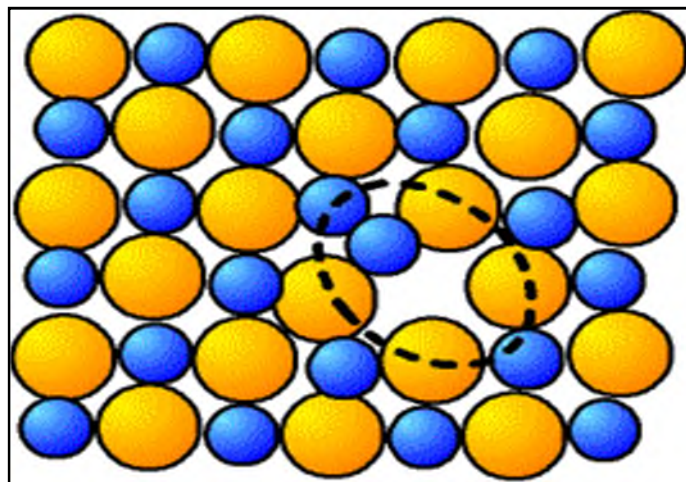
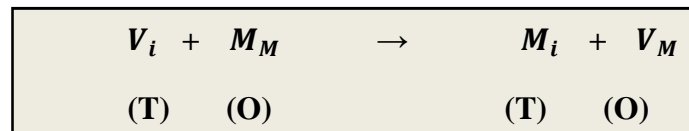


Figure. IV.5: Défaut de Frenkel

On a observé des interstitiels :

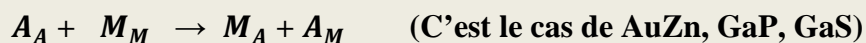
↪ Anioniques dans  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $ThO_2$  ;

↪ Cationiques dans  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $NaNOB$ ,  $KNO_3$ .

Il peut y avoir formation simultanée d'un interstitiel de l'autre constituant, mais on pense que ce type de défaut doit être très rare.

#### IV.5.2.3. Désordre d'anti structure

Ce type de défaut correspond à un échange de deux atomes sur deux sites voisins, M sur le site A et réciproquement. Ils s'observent dans les composés intermétalliques et dans les composés dont les éléments présentent peu de différence d'électronégativité. Leurs liaisons sont plutôt covalentes. On écrit donc :



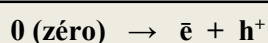
Dans chacun de ces types de défauts, les entités formées peuvent être réparties au hasard dans le cristal ou associées sur deux sites adjacents par effet électrostatique. Toutes les entités qui viennent d'être considérées, cations, anions, lacunes et interstitiels, constituent des éléments de structure.

#### IV.6. Défauts électroniques

Les composés ioniques isolants, où un métal électropositif est combiné à un non-métal très électronégatif, peuvent être étudiés dans un modèle de bandes que nous détaillerons plus loin pour les composés ioniques. Dans ce cas, à zéro kelvin, la dernière bande totalement occupée, d'énergie la plus élevée, est la bande de valence (B.V) qui appartient à l'anion et qui est la bande  $\sigma_p^+ \pi_p$  de l'oxygène ou de l'halogène dans le cas des oxydes et des halogénures.

La bande suivante, totalement vide, est la bande de conduction (B.C) ; elle est formée à partir des orbitales vides du métal et correspond à la bande  $\sigma_s$  dans le cas des éléments non de transition (alcalins, alcalino-terreux) ou à la bande  $t_{eg}$  (éléments d<sup>0</sup>) dans le cas des éléments de transition. Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite de largeur énergétique  $E_g$ . Dans les composés isolants purs et stœchiométriques, les bandes sont totalement pleines ou totalement vides. Un tel composé est isolant car s'il est soumis à un champ électrique trique, celui-ci ne peut provoquer la circulation des électrons faute de niveaux énergétiques libres. Comment les électrons peuvent-ils être considérés comme des défauts ? Nous avons vu que la B.V était totalement pleine et la B.C. totalement vide, mais ceci n'est valable qu'au zéro absolu.

Comme dans le cas des atomes, l'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés situés dans la bande de conduction. Là, un grand nombre d'états vides peuvent accueillir ces électrons qui, soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la B.V vidés de leurs électrons participent à la conduction en tant que trous (représentés par « h » = hole). La réaction de formation de ces paires électrons-trous, par agitation thermique ou à partir d'une excitation optique  $h\nu > E_g$ , s'écrit :



En fait, dans un cristal ionique, il suffit de considérer les électrons de valence localisés sur les ions, contrairement aux métaux où les électrons sont délocalisés. La transition d'un électron de B.V. vers B.C, peut alors s'interpréter comme un transfert de charge de l'anion vers le cation.

Il existe d'autres types de défauts (que nous décrirons plus loin):

- ↪ Atomes étrangers au cristal (impuretés)
- ↪ Phonons ou vibrations du réseau
- ↪ Associations phonon + électron appelées polarons, qui assurent la conductivité électrique de la plupart des composés ioniques, en particulier des oxydes.

#### IV.6.1. Défauts neutres et Charge effective

En réalité, le site M est occupé par un métal qui se trouve sous la forme d'un cation, tandis que A est un anion. On supposera, pour simplifier, que le composé est totalement ionique, ce qui est une approximation pratique pour les composés que nous étudierons. On parlera alors de charge formelle entière. Ces charges sont admises depuis longtemps (+1 pour Li, Na, K ; +2 pour Mg, Ca, Sr, Ba ; -1 pour F, Cl, I, Br ; -2 pour O, S, etc.).

Mais, nous avons dit, dans l'introduction, que les entités qui constituent le cristal étaient électriquement neutres dans le cristal parfait. Pour formuler cette approche, on définit

On appelle **charge effective** la différence entre la charge de l'entité occupant le site dans le cristal réel et la charge formelle de l'entité occupant le site dans le cristal parfait .

la charge de l'entité occupant un site par rapport à la charge formelle de l'élément occupant ce site et correspondant à la structure parfait . La charge effective est donnée par la relation suivante :

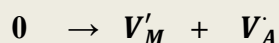
$$Q_e = Q_r - Q_n$$

**Espèce** <sup>charge effective</sup><sub>site</sub>

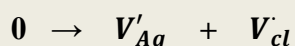
Où  $Q_r$  est la charge de l'espèce qui occupe réellement le site et  $Q_n$  la charge de l'espèce qui occupe le site dans le cristal parfait. Elle peut être positive, nulle ou négative. Les symboles utilisés pour les signes sont notés comme ça : On note par prime (') les charge

effectives négatives et par des points (.) les charges effectives positives. Ainsi, dans un cristal parfait, les atomes M sur les sites M et les atomes A sur les sites A, que nous qualifierons de « normaux », ont des charges effectives nulles représentées par (x).

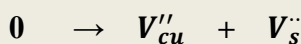
On écrira donc  $M^x_M$  et  $A^x_A$ , sans se préoccuper de la charge réelle des atomes ionisés, partiellement ou non. La réaction de formation des lacunes s'écrit alors :



Toutes les entités seront, par la suite, affectées de leur charge effective. Exemples :  
Considérons Ag Cl où Ag et Cl sont monovalents. La formation d'une paire de lacunes s'écrit



En effet, on a : (charge de la lacune d'argent = zéro) - (charge de l'ion argent = +1) = -1. De même pour la lacune de chlore. D'une manière générale, les lacunes cationiques posséderont des charges effectives négatives et les lacunes anioniques des charges effectives positives. De même, nous aurons pour CuS :



Tous ces défauts sont donc chargés par rapport aux sites normaux alors qu'il n'y a aucune charge réelle sur ces sites. Il semble que cette notion de charge effective soit une complication. En fait, elle est particulièrement utile dans le cas des atomes étrangers que sont les impuretés.

**a) Impuretés métalliques :**

- de valence inférieure : par exemple NaF dans  $CaF_2$ ,  $Na^+$  vient remplacer  $Ca^{2+}$  d'où  $Na'_{Ca}$
- de valence supérieure :  $CaCl_2$  dans NaCl d'où  $Ca \cdot_{Na}$

**b) Impuretés anioniques :**

- NaCl dans CaO :  $Cl^-$  vient à la place de  $O^{2-}$  et on écrit  $Cl \cdot_O$ .
- $Na_2S$  dans NaCl :  $S^{2-}$  vient à la place de  $Cl^-$  et on a  $S'_{Cl}$ .

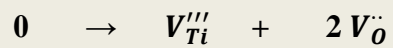


**IV.6.2. Règles pour écrire les réactions de défauts****IV.6.2.1. Conservation des sites**

On montre, par des considérations de thermodynamique statistique, que la formation d'un ou plusieurs défauts ne doit pas modifier le rapport du nombre de sites anioniques sur le nombre de sites cationiques du cristal parfait. Ce rapport correspond à la composition stœchiométrique. Dans un cristal  $M_m A_n$ , la formation de lacunes conduit à l'apparition simultanée des deux types de lacunes dans le rapport du solide idéal :

$$\text{nombre de sites anioniques} / \text{nombre de sites cationiques} = n / m$$

Ainsi, dans  $\text{TiO}_2$ , la réaction : création de défauts de Schottky conduit à la réaction :



En effet, dans un oxyde, l'oxygène est supposé se trouver dans l'état  $O^{2-}$ , ce qui implique une valence quatre pour le titane. Le dioxyde de titane étant constitué de deux fois plus de sites anioniques que cationiques, la création d'une lacune cationique doit s'accompagner de l'apparition de deux lacunes anioniques puisque l'on a créé un site cationique et deux sites anioniques en surface. Par contre, dans le cas du passage d'un cation en position interstitielle (défauts de Frenkel), il n'y a pas création de sites, mais simplement changement d'occupation de sites.

**IV.6.2.2. Conservation de la masse**

Bien connue, depuis Lavoisier, à cela près qu'il est nécessaire de considérer les lacunes qui ont une masse nulle et les défauts électroniques ' qui n'affectent pas sensiblement la masse des atomes qu'ils quittent ou sur lesquels ils sont piégés. Dans la réaction de formation des lacunes intrinsèques de  $\text{TiO}_2$ , ci-dessus, on a bien :

$$\text{masse nulle (= 0) à gauche} = \text{masses des lacunes (= 0) à droite}$$

**IV.6.2.3. Conservation de la charge .Electroneutralité**

Comme en électrochimie réelle, dans une réaction où sont impliqués des défauts, la somme des charges effectives < produit > est égale à la somme des charges effectives <



réactant > Dans la réaction précédente, la condition de neutralité électrique (électro neutralité) s'écrit :

$$2 [V_{Ti}^{4'}] = V_{\ddot{O}}$$

En effet, les lacunes cationiques, qui sont deux fois plus chargées négativement que les lacunes anioniques positives, doivent être deux fois moins nombreuses, d'où le facteur 2 devant leur concentration, pour respecter l'égalité de charges effectives. En outre, dans la réaction de formation des lacunes, on a bien une charge nulle à gauche et une somme de charges nulle à droite.

#### IV.6.3. L'application aux désordres intrinsèques

Introduits précédemment donne pour le :

##### ✓ Désordre de Frenkel cationique



##### ✓ Désordre de Frenkel anionique



##### ✓ Désordre de Schottky



Où  $K_{CF}$ ,  $K_{AF}$  et  $K_S$  désignent les constantes d'équilibres respectives. Les activités des éléments de structure normaux sont prises égales à l'unité. Le cristal - réel est considéré comme une solution diluée de défauts ponctuels dans un solvant constitué par le cristal parfait. Pour le désordre électronique on écrit



En posant  $[e'] = n$  et  $[h'] = p$ , on obtient  $K_e = np$

#### IV.6.4. Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts

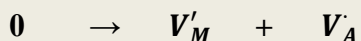
Un cristal stœchiométrique n'est parfait qu'à **zéro** kelvin. Lorsque la température augmente, l'entropie du solide augmente et le désordre qu'elle caractérise se traduit, en particulier, par l'apparition de ces défauts ponctuels. Il y a une diminution de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  du système. Cette décroissance de  $G$  est compensée par la variation d'enthalpie nécessaire à la formation de ces défauts, la réaction correspondante étant endothermique. En effet, on peut écrire, dans le cas d'un cristal ne contenant qu'un seul type d'atome (métal):

$$G(T) = G^* + \Delta H - T\Delta S$$

$$G(T) = G^* + n_D \Delta H_D - T(n_D \Delta S_v + \Delta S_C)$$

Où  $G$  est l'enthalpie libre du cristal à la température  $T$ ,  $G^*$  est l'enthalpie libre du cristal parfait,  $n_D$  est le nombre de défauts,  $\Delta H_D$  est l'enthalpie de formation d'un défaut,  $\Delta S_v$  est la variation d'entropie lors de la création d'un défaut et  $\Delta S_C$  est l'entropie de configuration (ou entropie de mélange). Cette entropie de configuration est l'équivalent de l'entropie de mélange d'une solution binaire  $AB$ , en considérant le cristal.

Comme une solution solide de sites occupés  $A$  et de sites vides  $B$ . Le comportement des différentes grandeurs considérées, en fonction du nombre de défauts, est donné sur la Figure. IV.4. On constate que la compensation du terme entropique positif par les termes entropiques négatifs conduit à mettre en évidence un minimum de l'enthalpie libre  $G$  pour une certaine concentration des défauts  $(n_D)_{eq}$  pour laquelle le cristal est en équilibre. Donc qu'un cristal-parfait à une température  $T > 0$  ne peut exister et que les défauts sont une nécessité pour que le cristal soit en équilibre. Considérons maintenant la formation d'une paire de défauts de Schottky dans un composé binaire  $MA$  :



#### IV.6.5. Défauts ponctuels dans les composés non-stœchiométriques

Les lois de Proust (loi des proportions définies, 1799), de Dalton (loi des proportions multiples) et de Richter (loi des nombres proportionnels) ont été à la base du développement de la Chimie, en particulier pour établir la formule des molécules et des composés. Les proportions atomiques dans lesquelles s'unissent les atomes qui constituent un composé doivent être entre elles dans le rapport de nombres entiers petits ou coefficient stœchiométrique (par exemple  $3/2$  ou  $7/4$ ).

De tels composés ont été qualifiés de daltonides. Si cela est vrai pour une molécule, les substances moléculaires et les solides organiques, il en va tout autrement pour un solide ionocovalent. Un exemple typique est celui du monoxyde de fer qui, d'après les lois précédentes, devrait avoir pour formule FeO mais qui s'est révélé être un composé déficitaire en fer avec une teneur variable en oxygène ; le composé qui se rapproche le plus de la formule théorique est  $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$ . Dès 1803, Claude-Louis Berthollet (1748-1822), dans son ouvrage essai sur la statique chimique, avait émis de vives réserves sur les lois de Proust et de Dalton affirmant que la composition d'un solide dépendait de la façon dont on l'avait préparé.

Proust défendit sa loi en démontrant que les produits cités par Berthollet (oxydes de plomb, sels de mercure) étaient en réalité des mélanges. Néanmoins, rapidement, il a été montré que des composés de métaux entre eux, ou de métaux et de métalloïdes, pouvaient présenter une composition variable. Ainsi, le sulfure de fer divalent FeS, appelé pyrrhotite, avait un excès de soufre et répondait approximativement à la formule  $\text{Fe}_5\text{S}_6$ . De même, la phase  $\gamma$  laiton, dont la composition idéale est  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (62 % en poids de Zn), présente des pourcentages de Zn variant de 59 à 67%. Ces composés furent appelés " berthollides ".

Dans Le cas des daltonides, comme par exemple NaCl, il est admis que les solides existent sur la base d'un réseau anionique au sein duquel tous les sites octaédriques sont occupés par des cations. Mais, pour expliquer des phénomènes comme la diffusion chimique ou la conductivité ionique, impliquant des déplacements d'atomes, il a fallu imaginer la possibilité de sites cristallographiques vides, même pour des composés stœchiométriques. Schottky et Wagner furent les premiers à établir les bases thermodynamiques des défauts ponctuels dans les solides, qu'ils soient berthollides ou daltonides.

Du point de vue thermodynamique, la présence de défauts ponctuels implique une inhomogénéité du solide à l'échelle microscopique avec, néanmoins, le maintien d'un sous-réseau anionique ou cationique. L'évolution des techniques d'analyse, en particulier invention de la microscopie à haute résolution, permettant l'observation des cristaux avec une résolution de 200-300 pm, a conduit les cristallographes à mettre en évidence des micro-domaines de compositions différentes, séparés par des plans de cisaillement.



*CHAPITRE V*

*Défauts et propriétés physiques*

### V.8. Définition du défaut

Un défaut est un phénomène perturbant dans un solide, dont l'électro neutralité est respectée de façon absolue, la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau.

#### V.8.1. Dimensionnalité des défauts

Les seuls défauts étudiés ici sont des défauts ponctuels qui affectent les sites cristallographiques d'un sous-réseau donné dans un solide cristallin (figure.V.1). Il s'agira de : Lacunes et atomes en position interstitielle

Un troisième défaut, d'échange d'atomes sur un même site cristallographique jouait un rôle très important dans les solutions solides de substitution. Ce défaut peut être négligé dans les solides ions covalents en raison des répulsions coulombiennes très importante que provoquerait la proximité de deux ions de même signe.

#### V.8.2. Quelques définitions sur les défauts

Défaut intrinsèque : synonyme de défaut naturel.

- ☞ Défaut extrinsèque: défaut provoqué par l'expérimentateur.
- ☞ Les défauts extrinsèques entraînent systématiquement la non-stœchiométrie dans un solide ion covalent.
- ☞ Défaut naturel : défaut intrinsèque, thermodynamiquement nécessaire à l'existence d'une phase non stœchiométrique. Les défauts naturels peuvent s'accompagner ou non de non-stœchiométrie dans un solide ion covalent.

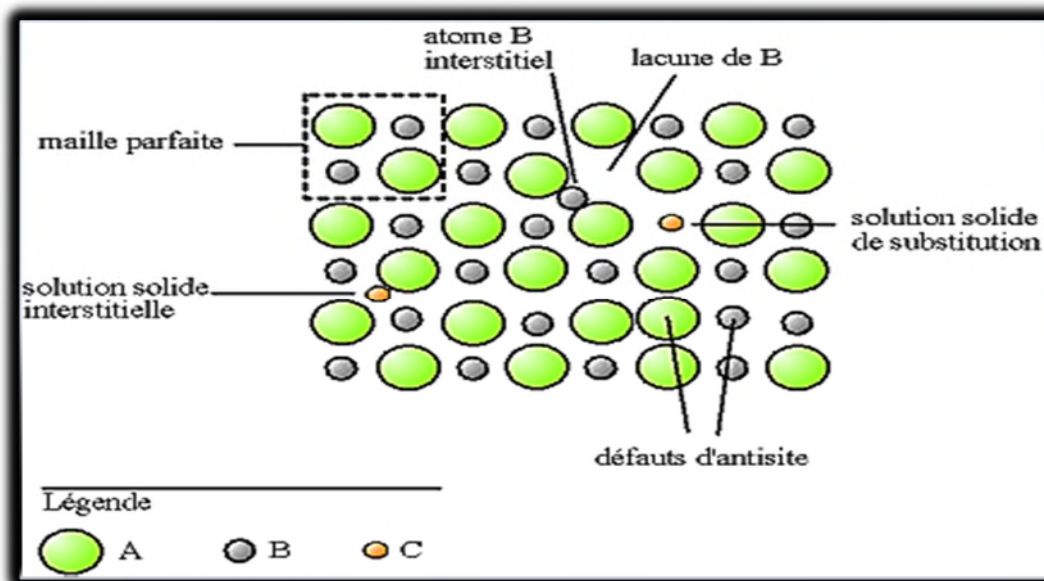


Figure.V.1: Défauts ponctuels dans un cristal

V.9. Description des populations de défauts ponctuels

V.9.1. Différents types de défauts atomiques et actions de formation

On considère six types de défauts ponctuels atomiques élémentaires dans les oxydes ; on les note suivant Kroger et Vink :  $V_M$ ,  $V_O$ ,  $M_i$ ,  $O_i$ ,  $M_O$ ,  $O_M$ . Où M et O figurent respectivement le cation métallique et l'anion oxygène, V est une lacune ; en indice figure le site occupé : soit des sites normaux de la structure, M ou O, soit un site interstitiel. Les sites normalement occupés de la structure sont représentés par M et O, Ces notations introduisent en fait le concept d'éléments de structure, à partir desquels on peut reconstruire le cristal.

Kroger et Vink ont montré que l'on pouvait traiter ces éléments de structure comme des espèces chimiques et appliquer les lois de la thermodynamique aux réactions formelles décrivant leur formation, leurs interactions ou leur ionisation. La formation des défauts ponctuels dans les oxydes est liée à des échanges entre le solide et sa vapeur. Elle peut être considérée comme le résultat de l'entrée ou du départ d'atomes d'oxygène du volume. Ainsi dans un oxyde MO la formation de la lacune métallique  $V_M$  peut être considérée comme le résultat de la réaction :



On peut écrire de même pour la lacune anionique  $V_O$  :



On peut appliquer la loi d'action de masse à ces réactions et écrire :

$$[V_M] = K_{VM}^F P_{O_2}^{1/2} \tag{1 bis}$$

$$[V_O] = K_{VO}^F P_{O_2}^{-1/2} \tag{2bis}$$

Où les crochets désignent la concentration, les constantes  $K_{VM}^F$ ,  $K_{VO}^F$  de ces réactions définissant l'enthalpie libre de formation des défauts considérés. On a par exemple :

$$K_{VM}^F = \exp\left(-\frac{\Delta G_{VM}^F}{KT}\right) \tag{V.3}$$

Les équations (1) et (2) obéissent aux règles suivantes :

↪ *Conservation de la masse* : la masse totale des constituants est la même avant et après réaction.

↪ *Conservation du nombre de sites* : la proportion du nombre de sites de type M au nombre-

de sites de type O ne doit pas changer avec l'apparition du défaut.

↪ *Conservation de la charge* : si les défauts sont chargés, leur formation doit laisser le cristal électriquement neutre.

↪ Cette dernière condition est utilisée pour décrire l'ionisation des défauts. Un défaut neutre peut en effet libérer un électron ou un trou suivant une réaction que l'on peut écrire, par exemple pour une lacune  $V_M$ .



$$[V_M']_p = K_{VM}^1 [V_M^X] \quad (4 \text{ bis})$$

$p$  désigne la concentration des trous  $h \cdot$ . On désigne par  $n$  la concentration en électron  $e'$ . On repère la charge des défauts par rapport au réseau à l'aide d'un indice supérieur : un point pour une charge positive, un prime pour une charge négative, une croix pour un défaut neutre. Par exemple, si on enlève un oxygène de son site sous la forme  $O^{2-}$ , la lacune formée aura une charge  $2 +$  par rapport au réseau, on notera cette lacune. La possibilité pour les défauts d'un type donné d'apparaître avec des états de charge différents dans le même cristal est traduite par les schémas de bandes utilisés pour les semi-conducteurs :

Les défauts ponctuels introduisent des niveaux électroniques dans la bande interdite. Donneurs ou accepteurs suivant qu'ils sont situés près de la bande de conduction ou de la bande de valence. On peut considérer directement la formation des associés à la formation du défaut). Défauts ionisés, ainsi pour la lacune  $V_M'$  dans un oxyde  $MO$ , on peut écrire :



$$[V_M']_p = K_{VM1}^F \times P O_2^{1/2} \quad (5bis)$$

Nous avons considéré jusqu'ici les défauts ponctuels élémentaires qui apparaissent dans un oxyde binaire pur. En pratique, on doit aussi tenir compte des impuretés présentes dans le cristal, soit qu'on n'ait pu les éliminer soit qu'on les ait ajoutées volontairement ; elles peuvent être en substitution sur le sous-réseau métallique ou sur le sous-réseau oxygène, ou être en insertion ; elles peuvent s'ioniser suivant des réactions du type :



Ces états de charge des impuretés sont la source d'interactions avec les défauts natifs du cristal.

### V.9.2. Equilibres entre les défauts ponctuels d'un oxyde – diagramme des brouwer

Les différents types de défauts que nous venons d'introduire apparaissent dans un cristal avec des concentrations qui ne sont pas indépendantes. Le couplage qui intervient a essentiellement deux origines : thermique et électrique.

Si l'on considère en effet deux défauts dont la formation correspond à des échanges opposés entre le gaz et le solide, le produit de solubilité des deux défauts ne dépend plus de la composition de la phase vapeur. C'est le cas par exemple pour la lacune métallique et la lacune d'oxygène. On peut constater en effet que la somme des relations (1) et (2) écrites pour un oxyde MO conduit à :

$$V_M^X + V_O^X = \Phi \quad (\text{V.8})$$

$$[V_M^X] [V_O^X] = K_S \quad (\text{bis})$$

$K_S$  est la constante de Schottky classique des cristaux ioniques. L'utilisation des relations (1 bis) et (2 bis) permet d'exprimer  $K_S$  en fonction des constantes de formation des défauts :

$$K_S = K_{VM}^F K_{VO}^F \quad (\text{V.9})$$

D'autres couplages thermiques des défauts sont possibles, ils diffèrent dans la forme avec la composition de l'oxyde. Ainsi la relation (8 bis) s'écrit plus généralement dans un oxyde  $M_aO_b$  :

$$[V_M^X] [V_O^X] = K_S \quad (\text{V.10})$$

On a représenté sur la figure. V.2, les divers couplages possibles pour les six défauts élémentaires que nous avons introduits, considérés dans leur état neutre (les flèches donnent le sens de l'échange oxygène/solide associé à la formation du défaut).



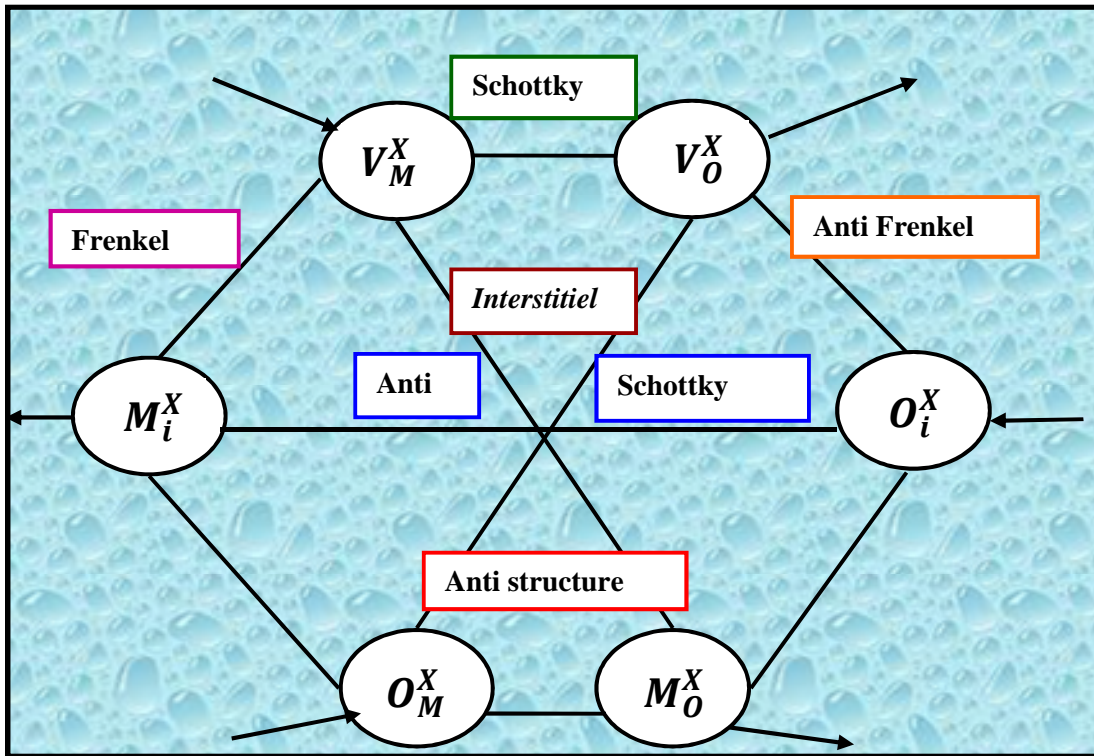


Figure.V.2: Couplages thermiques possibles entre défauts ponctuels élémentaires neutre

Ces couplages caractérisent pour la plupart des types de désordres qui ont été proposés pour les cristaux ioniques (désordre de Schottky, de Frenkel, interstitiel. etc.. ..). Lorsque les défauts sont ionisés, il est encore possible de définir des produits de solubilité, mais ils doivent alors tenir compte du couplage électrique entre les défauts. Pour les lacunes cationiques ionisées  $m$  fois et les lacunes anioniques ionisées  $l$  fois dans un oxyde  $M_aO_b$  on a ainsi :

$$[V_M^{m'}]^a [V_O^l]^b = K_{Sml} \quad \text{avec} \quad \frac{m}{l} = \frac{b}{a} \quad (V.11)$$

Ces équations sont plus restrictives : le respect de la neutralité électrique et de la composition de l'oxyde n'autorise pas un couplage thermique entre tous les degrés d'ionisation. L'expression (11) résulte de l'utilisation simultanée de relations telles que (10), (5 bis) et du couplage intrinsèque des porteurs électroniques qui s'écrit :

$$n \cdot p = K_1 \quad (V.12)$$

Cette relation exprimant le fait qu'électrons et trous sont en équilibre thermique entre eux. L'énergie associée à  $K$ , correspond à la largeur de bande interdite.

$$K_1 = \exp - \frac{E_1}{KT} \quad (\text{V.13})$$

Des couplages analogues peuvent être définis entre d'autres défauts chargés et le diagramme de *la figure 2* peut être étendu aux défauts ionisés mais il dépend alors de la composition stœchiométrique de l'oxyde considéré. Le couplage électrique entre défauts se fait aussi par l'intermédiaire de la neutralité du cristal : quelles que soient les espèces chargées présentes dans l'oxyde, la somme des charges positives doit être égale à la somme des charges négatives pour toutes les valeurs de  $T$  et de  $\text{PO}_2$ .

Il est possible de résoudre, au moins formellement, le problème de l'équilibre d'une population de défauts ponctuels dans un oxyde. Pratiquement on est conduit à proposer les défauts importants de la population de défauts ponctuels à partir des expériences et à étudier les équilibres entre ces défauts à l'aide des équations décrivant la formation individuelle des défauts atomiques (type 1 bis ou 5 bis), l'ionisation des défauts atomiques (type 4 bis), l'équilibre thermique des défauts atomiques (type 10 ou 11), l'équilibre thermique des défauts électroniques (12), la neutralité électrique du cristal ; il faut ajouter une équation de conservation de la concentration totale en impuretés si on doit tenir compte de leur présence.

La nécessité d'avoir autant d'équations indépendantes que d'inconnues (les concentrations de défauts) impose l'utilisation dans chaque cas de l'équation de neutralité électrique du cristal qui est la seule à se présenter sous forme d'une somme et non d'un produit. La linéarisation du système se fait en passant aux logarithmes ; pour résoudre le système on doit simplifier l'équation de neutralité. L'évolution des populations de défauts peut être représentée à l'aide de diagrammes proposés initialement par Brouwer et abondamment utilisés notamment par Kroger.

Dans ces diagrammes qui représentent le logarithme de la concentration de défauts en fonction du logarithme de  $\text{PO}_2$ , on distingue les domaines dans lesquels deux défauts chargés électriquement dominant tous les autres, ce qui permet de simplifier l'équation de neutralité du cristal, ce sont les défauts chargés majoritaires, les autres défauts sont appelés minoritaires.

La figure 3 représente une solution à  $T = \text{Cte}$  proposée pour un oxyde MO dans lequel les défauts considérés sont  $(V_M^X, V_M', V_O^X, V_M', e', h')$ . L'équation complète de neutralité électrique du cristal s'écrit dans ce cas :

$$[V_M'] + \mathbf{n} = [V_O] + \mathbf{p} \quad (\text{V.14})$$

Pour la simplifier, on a distingué trois situations physiques différentes :

1) A forte pression d'oxygène. Le défaut naturel est la lacune cationique  $V_M$  dont la formation est liée à l'introduction d'oxygène dans le réseau. A ce défaut chargé négativement sont associés des trous, on peut écrire :

$$[V'_M] + n = [V_O] + p \quad (\text{V.15})$$

2) A faible pression d'oxygène. Le défaut naturel est la lacune d'oxygène  $V_O$  on peut écrire :

$$[V_O] \cong n \quad (\text{V.16})$$

3) A moyenne pression. Deux cas sont possibles : les compensations de charge se font entre défauts atomiques :

$$[V'_M] \cong [V_O] \quad (\text{V.17})$$

Ou entre porteurs électroniques

$$n \cong p \quad (\text{V.18})$$

Cette dernière condition suppose une faible largeur de bande interdite et peu de désordre atomique. Les défauts neutres ont une dépendance monotone en  $PO_2$  mais le niveau de leur concentration dépend des constantes d'ionisation. S'ils sont facilement ionisables ils peuvent être tout à fait négligeables.

Si l'on admet que la non-stœchiométrie est entièrement due aux défauts ponctuels, la connaissance des diagrammes de Brouwer d'un oxyde permet de calculer les écarts. En effet pour un oxyde de type  $MO_{1+y}$ , on peut écrire :

$$\gamma = [O_i] + [O_M] + [V_M] - [M_i] - [M_O] - [V_O] \quad (\text{V.19})$$

Où les concentrations doivent être exprimées en fractions atomiques et représentent la somme totale des défauts d'un type donné. Appliquée à la situation représentée par la figure 3, la relation (19) montre qu'à forte  $P_{O_2}$ , l'écart à la stœchiométrie est imposé par les défauts de type V, et est positif; à faible  $P_{O_2}$ , il est imposé par les défauts de type  $V_O$  et est négatif. Dans un domaine plus ou moins étendu de pression partielle d'oxygène, l'oxyde peut avoir un comportement ionique caractérisé par l'existence, d'un désordre de type Schottky, ce domaine comprend la composition stœchiométrique. Un diagramme analogue aurait pu être obtenu en considérant d'autres défauts atomiques dominants couplés thermiquement par une relation du type (11).

Si les défauts considérés ne sont pas couplés thermiquement, les concentrations de défauts dans le domaine intermédiaire du diagramme sont fonction de la pression partielle d'oxygène. Le diagramme que nous avons décrit et la famille à laquelle il appartient permettent de classer les oxydes en trois catégories : semi-conducteurs du type p, semi-conducteurs de type n, composés à caractère ionique. Un oxyde donné peut appartenir à l'un de ces groupes ou à plusieurs à la fois en fonction de la valeur des paramètres  $T$  et  $P_{O_2}$ . Ainsi les oxydes de métaux de transition NiO,  $C_o O$  ont un caractère de semi conducteur p associé à des lacunes  $V''_{Ni}$ ,  $V''_{Ni}$  ou  $V'_{Co}$  et la non-stœchiométrie est donnée par ces défauts. Par contre ZnO est un semi-conducteur de type n dominé par le défaut  $Zn_i$ , MgO et les alcalino-terreux ont un coin portement qui est celui d'un cristal ionique; toutefois un doute peut subsister sur l'interprétation des expériences.

En effet nous devons considérer un cas très important, celui des oxydes dopés, c'est-à-dire dans les quel son a introduit une impureté qui apparaît avec une charge effective non nulle. Le couplage électrique entre cette impureté et les Défauts natifs chargés conduit le plus souvent à une situation dans laquelle la concentration de défauts chargés est imposée par l'impureté. L'oxyde a alors un comportement extrinsèque qui le fait ressembler à un cristal ionique. Un exemple typique de cette situation est celui de la zircone stabilisée à la chaux où l'équilibre entre défauts est déterminé par l'équation. :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [Ca''_{Zr}] \quad (V.20)$$

Dans de nombreux cas il est difficile de dire si un oxyde a un caractère ionique intrinsèque ou s'il contient une impureté. Kofstad a proposé d'expliquer ainsi le comportement de MgO. C'est de façon générale le cas, chaque fois que l'oxyde ne peut présenter que de très faibles écarts à la stœchiométrie puisqu'il est alors sensible à de très faibles concentrations d'impuretés.

### V. 9. 3. Association des défauts, défauts étendus

Nous n'avons considéré jusqu'ici que des défauts simples ; ceci semble assez raisonnable et bien vérifié par l'expérience tant que les écarts à la stœchiométrie restent faibles (typiquement  $< 10^{-3}$ ). On a maintenant de nombreuses évidences que pour certains oxydes présentant de forts écarts à la stœchiométrie, les défauts peuvent s'associer en amas de défauts. Hobbs a récemment fait une revue de ces problèmes.

Depuis les études de Roth sur  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , on envisage des défauts ponctuels qui peuvent être de véritables complexes de défauts. Roth a montré, par diffraction de neutrons, que la création d'une lacune de fer est accompagnée d'un déplacement d'un fer d'un site voisin. Tout se passe comme si l'on créait simultanément la lacune et une paire de Frenkel, associée.

On peut représenter ce défaut dans le formalisme des éléments de structure par :  $(V_{\text{Fe}}, F_{\text{e}_i}, V_{\text{Fe}})$  De même Willis a proposé dans  $\text{U}_{2+x}$  des modèles de défauts complexes tels que :  $(\text{O}_i^1 \text{V}_\text{O} \text{O}_i^2 \text{O}_i^2 \text{V}_\text{O} \text{O}_i^1)$  Où l'on doit distinguer deux positions interstitielles différentes pour l'oxygène. Nous n'insisterons pas ici sur le détail structural de ces défauts dont la stabilité a été étudiée en particulier par Catlow. Le point important ici est que l'on applique à ces défauts le même formalisme qu'aux défauts simples quoique la description en termes d'éléments de structure ne soit pas toujours évidente.

Il faut corriger les concentrations pour tenir compte du grand nombre de sites occupés par les défauts et considérer des activités thermodynamiques plutôt que des concentrations. On est amené à introduire des paramètres ajustables tels que le nombre de sites exclus au voisinage d'un défaut. Tout cela rend moins évident l'adaptation du formalisme de Kroger-Vink aux situations de forts écarts à la stœchiométrie.

Dans certains oxydes tels que  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , il semble que la non-stœchiométrie puisse être accommodée par des défauts plans étendus (parois de Wadsley, structures c.s.). Le traitement des défauts ponctuels dans ces oxydes se fait en utilisant le formalisme précédent, cependant la relation entre écart à la stœchiométrie, défauts ponctuels et défauts plans n'est pas établie à l'heure actuelle.

#### ***V. 9.4. Occurrence des défauts et influence de l'ionicité et de la liaison covalence de la liaison***

Les deux types de défauts peuvent exister dans tout solide mais la prédominance de l'un vis-à-vis de l'autre dépend de leur énergie de formation. Il est en général « moins coûteux » en énergie de former un défaut de Schottky qu'un défaut de Frenkel. Les défauts de Schottky sont favorisés par les structures ioniques. Les structures ioniques sont compactes et les charges des ions sont réelles.

Ces deux caractéristiques sont un obstacle à l'insertion d'ion. Il en est ainsi pour les halogénures alcalins, ou le fluorure d'argent AgF. Les défauts de Frenkel sont favorisés par les structures ion covalentes. Ces structures sont moins compactes en raison du caractère plus dirigé de la liaison. La charge des ions est plus formelle.

Il y a donc moins d'obstacle à l'insertion d'ion.

Exemples : AgCl, AgBr.

#### **V.9.5. Définition du non - stœchiométrie**

La non-stœchiométrie est un changement de composition d'une espèce chimique qui s'observe dans un intervalle donné de composition au sein d'un domaine homogène, donc monophasé. La variation de composition de la phase homogène observée va s'effectuer par changement dans le nombre et la répartition des atomes présents sur les sites cristallographiques de la structure. La non-stœchiométrie dans un solide ionocovalent implique donc nécessairement :

- ✍ Changement de composition
- ✍ Présence de défauts
- ✍ Modification au niveau local de la périodicité du milieu cristallin.

#### **V.9.6. Rôle de l'électronégativité. Ionocovalence**

La covalence joue deux rôles essentiels :

##### **a) Rôle structural**

Le caractère covalent entraîne une directionnalité de la liaison avec évolution vers des structures ouvertes. Il est commode de raisonner sur une charpente ion covalente dans laquelle des espaces vacants existent, favorables à l'accueil et au déplacement d'atomes ou d'ions. Les atomes métalliques de la charpente sont susceptibles de présenter des degrés d'oxydation variables. La charpente aura une souplesse suffisante pour s'adapter au changement de composition si le domaine de non-stœchiométrie est peu étendu (de l'ordre de quelques %). Des mécanismes vont compenser ces changements de charge de façon que l'électroneutralité globale soit respectée et ces mécanismes vont dépendre du ion covalent ou ion métallique de la liaison. La présence de sites vacants en dehors de la charpente ion covalente permettra notamment l'accueil d'ions.

##### **b) Rôle propagateur**

Le domaine d'existence d'une phase ionocovalente sera d'autant plus important que la liaison est plus covalente. Les défauts perturbent leur proche environnement. Cette perturbation est d'autant plus forte que les liaisons sont plus ioniques par maximalisation des interactions coulombiennes. L'électroneutralité locale est d'autant moins altérée que la covalence des liaisons est plus élevée.

**V.9.7. Non-stœchiométrie et électro neutralité**

L'électroneutralité est rigoureusement respectée dans tout composé non stœchiométrique. Alors que l'électroneutralité ne joue aucun rôle dans la non-stœchiométrie des solutions solides caractère métallique, l'ionicité de la liaison ne joue un rôle primordial dans toutes les autres phases étudiées.

**V.9.7.1. Non-sociométrie naturel ou intrinsèque**

La non-stœchiométrie peut exister naturellement dans les phases ion covalentes. L'oxyde de fer FeO cité en est l'exemple type. Le diagramme binaire montre que :

Le composé  $\text{Fe}_1\text{O}_1$  n'existe pas.

✓ La lacune □ est naturellement présente dans l'oxyde de fer  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$

✓ Il existe une phase de composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  stable au-delà de 570 °C dans un domaine d'existence variable avec T

**V. 9.7.2. Non-stœchiométrie provoquée ou extrinsèque**

L'expérimentateur va provoquer temporairement des défauts à la surface du solide cristallin. Ces défauts vont ensuite diffuser progressivement à l'intérieur du cristal pour rétablir l'environnement local moyen de chaque espèce. À la fin du processus, la surface subie n'a subi aucune altération, bien que tout se soit passé par la surface. Il va s'agir d'un défaut par insertion d'ions dans les sites interstitiels présents ou d'un défaut par élimination d'un ion de son site cristallographique. L'insertion d'ions n'affecte aucun des deux sous-réseaux puisqu'elle ne perturbe pas l'occupation des sites cristallographiques. L'élimination d'ion provoque des lacunes dans l'un des sous-réseaux du cristal.

Ces défauts volontaires vont ensuite se propager à l'intérieur du solide cristallin par les défauts présents naturellement qui sont essentiellement les défauts de Schottky. C'est bien par les couloirs d'un bâtiment que vous pouvez circuler. L'exemple de l'oxyde  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  chauffé en présence de dioxygène illustre le phénomène.

**V.10. Existence de défauts ponctuels**

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 thermodynamique, 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 noeud du réseau qui reste inoccupé, pour placer à la surface du cristal. On peut remarquer que cet atome est trop gros pour se loger dans les interstices octaédriques (a fortiori tétraédriques) des réseaux compacts. Imaginons donc la transformation suivante sur un cristal comportant  $N$  atomes, selon la figure.V.3.

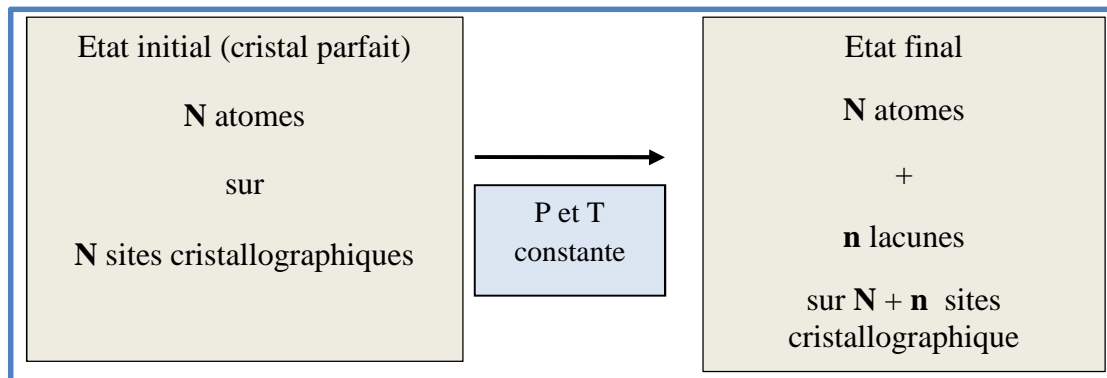


Figure .V. 3: Transformation sur un cristal comportant  $N$  atomes

### V.11. 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.

#### V.11.1. Oxyde $FeO$ non stœchiométrique

Etudions le diagramme des phases des systèmes fer-oxygène selon la figure.V.4 ; 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  $Fe O$  correspondant au rapport  $O / Fe = 1$ . Sur ce diagramme, nous constatons que le domaine d'existence de l'oxyde se trouve au-dessus de la température  $570^\circ C$  (résultat bien connu depuis les travaux de Chaudron) ;



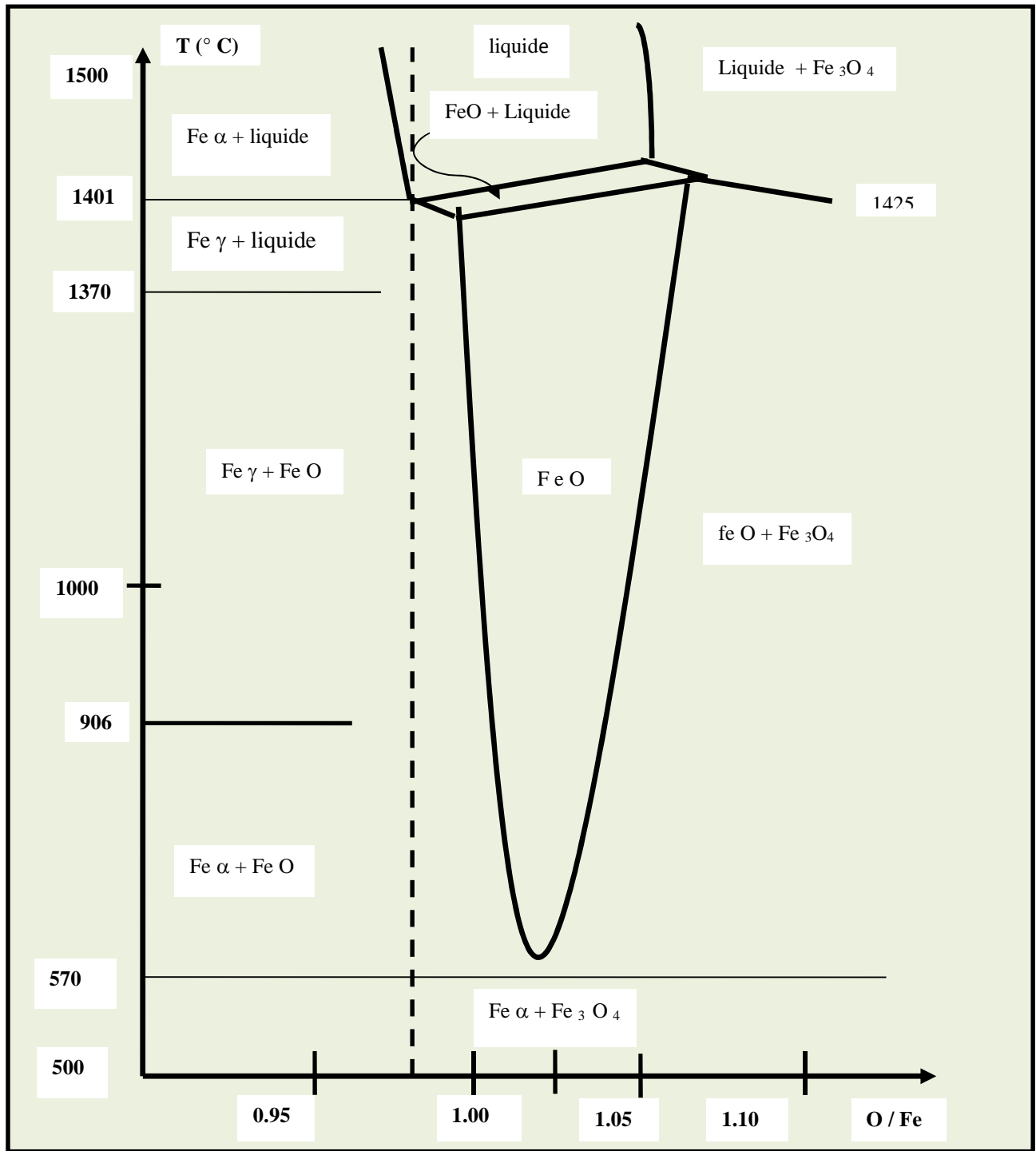


Figure.V.4: Diagramme des phases des systèmes Fer-Oxygène

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  $T = 1200^\circ\text{C}$ , le rapport O/Fe peut varier entre les valeurs comprises entre 1,02 et 1,08.

### V.11.2. 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  $\text{O}^{2-}$  (1,40 Å) et des ions du fer II  $\text{Fe}^{2+}$  (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 MO ; 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  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$
- 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  $\text{FeO}_{1+y}$
- 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.

Etudions, par exemple, la grandeur  $\langle a \rangle$ , valeur moyenne de l'arête de la maille cristalline cubique figure.V.5 .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.

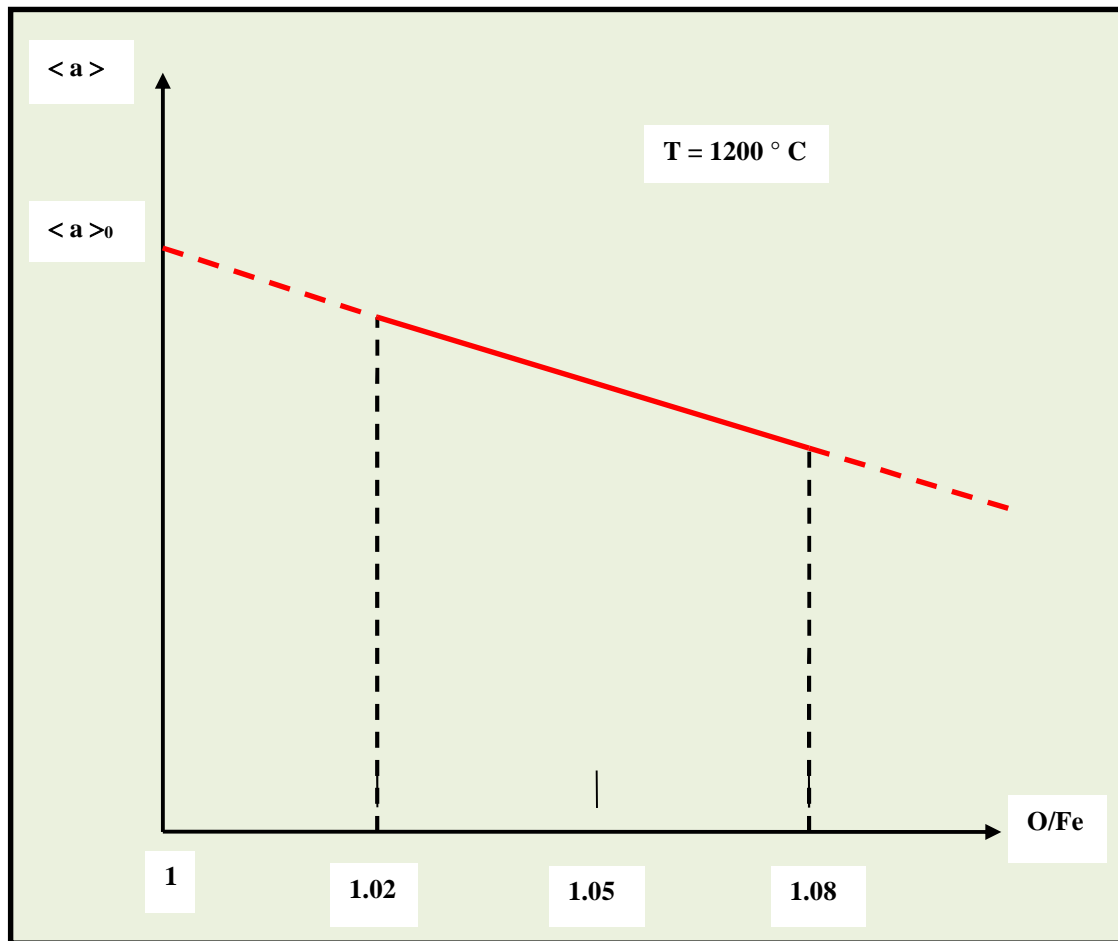


Figure. V.5: Grandeur  $\langle a \rangle$ , valeur moyenne de l'arête de la maille cristalline cubique

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 figure .V.6. Les trois variations théoriques de  $M$  en fonction d' $O/Fe$  selon les trois hypothèses (les graphes sont des fonctions homogographiques 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.

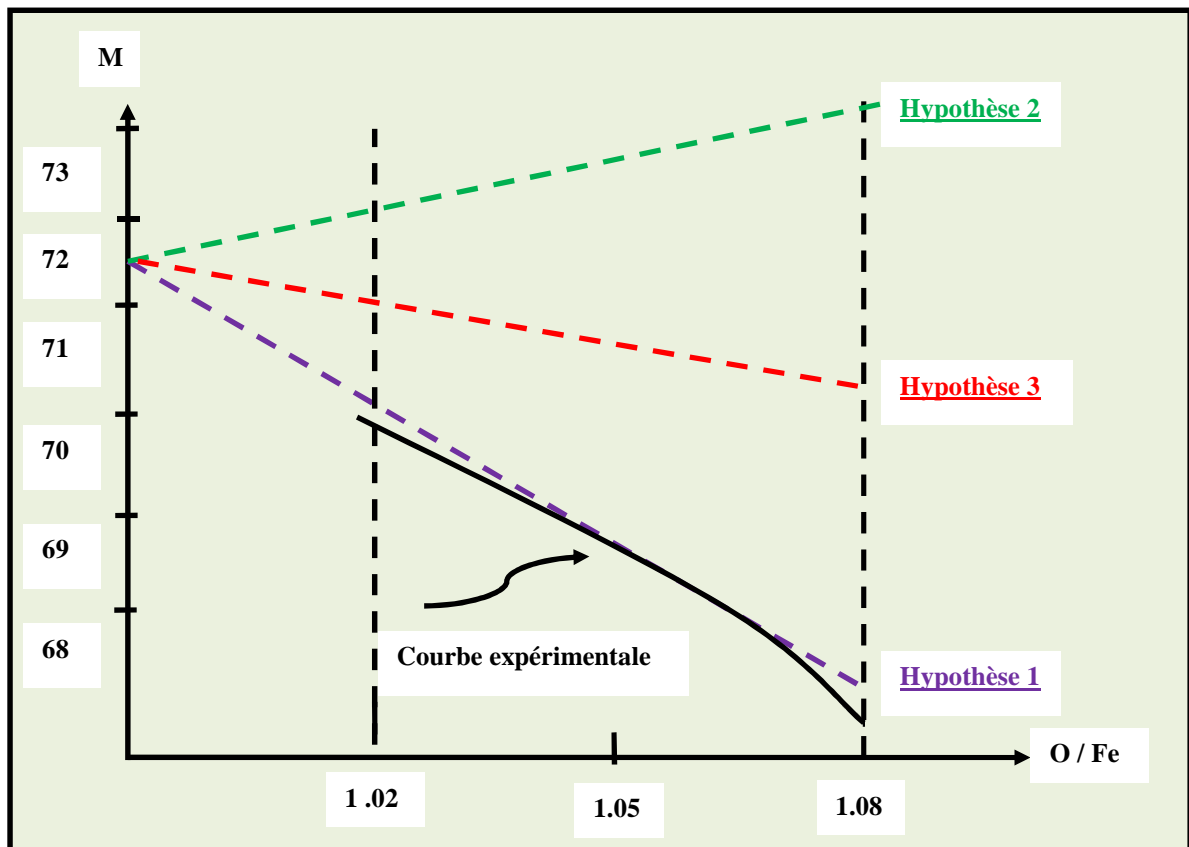


Figure .V.6: Evolution de la « masse molaire » du cristal en fonction du paramètre  $O / Fe$

### V.11.3. Propriétés physique associées à la non stœchiométrie

Du fait de la présence de lacunes ou d'éléments chargés en insertion, la migration d'espèces chargées est facilitée dans un solide ionique non-stœchiométrique, ce qui conduit à des propriétés conductrices particulières. Comme un cristal ionique doit être globalement neutre, la non-stœchiométrie implique la présence d'électrons ou de trous qui peuvent être piégés dans le cas où le métal est un élément de transition ; ces électrons et trous sont à l'origine de centres colorés F (de l'allemand Farbe, « couleur » qui correspondent à la

vibration d'un électron piégé dans une lacune anionique : ce phénomène est fréquent dans les halogénures d'alcalin

#### ***V.11.3.1. Non stœchiométrie ioniques des éléments de transition***

Dans cette fiche, on se limitera à l'étude des cas limites de non-stœchiométrie rencontrée dans les oxydes des éléments de transition, sachant que le formalisme est le même pour n'importe quel autre cristal ionique d'un élément de transition. Du fait de la neutralité électrique du cristal, la non-stœchiométrie dans un composé ionique implique l'existence d'électrons en cas d'excès de cations, ou le défaut d'électrons (existence de trous) dans le cas d'un excès d'anions. Ces électrons et trous peuvent être facilement piégés par un élément de transition, qui a la particularité de posséder plusieurs états d'oxydation stables.

Les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation d'un cristal. Ils peuvent mettre en jeu des espèces appartenant au cristal parfait (défauts intrinsèques) ou n'appartenant pas au cristal parfait (défauts extrinsèques). La figure V.7 ; présente les défauts ponctuels susceptibles d'exister dans le cristal MO, avec X et Y respectivement un cation et un anion n'appartenant pas au cristal parfait.

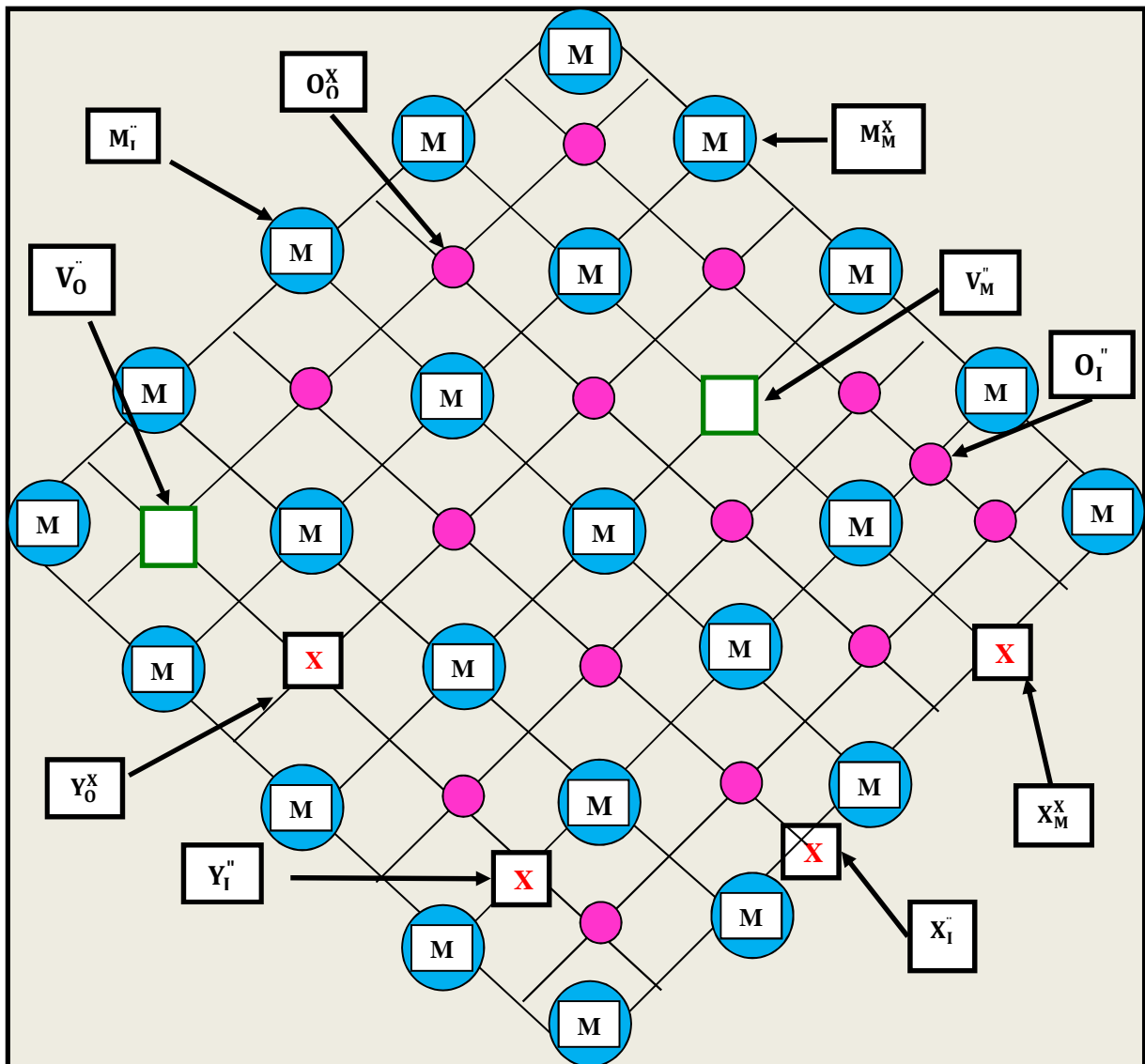


Figure.V.7: Représentation schématique des défauts ponctuels dans un oxyde MO

- ☑ La première lettre correspond à l'espèce considérée : M pour le métal et O pour l'oxygène, X et Y pour un cation et un anion étranger au cristal, V pour une lacune (absence d'atome).
- ☑ L'indice indique le site du réseau occupé par l'espèce : M pour un site du métal, O pour un site de l'oxygène, i pour un site interstitiel.
- ☑ L'exposant indique la charge électrique du défaut : Il s'agit de la charge relative du défaut par rapport à la charge du site normal. On note  $x$  (facultatif) pour une charge nulle, Pour une charge positive et  $-$  pour une charge négative.

Pour la suite de cette partie, nous ne nous intéresserons pas aux défauts extrinsèques impliquant une espèce étrangère au cristal parfait. Les défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) sont des espèces chargées qui sont compensées par des charges négatives (électrons  $e^-$ ) ou positives (trous  $h^+$ ) afin de maintenir l'électroneutralité du cristal. L'oxyde MO peut ainsi être considéré comme un semi conducteur intrinsèque de type n ou p selon la nature des défauts :

- ✓ Semi-conducteur de type n par cations interstitiels : défauts =  $(M_i^{\cdot\cdot} + 2 e^-)$
- ✓ Semi-conducteur de type n par lacunes anioniques : défauts =  $(V_O^{\cdot\cdot} + 2 e^-)$
- ✓ Semi-conducteur de type p par anions interstitiels : défauts =  $(O_i^{''} + 2 h^+)$
- ✓ Semi-conducteur de type p par lacunes cationiques : défauts =  $(V_M^{''} + 2 h^+)$

Il existe deux types d'oxydes non-stœchiométriques : les oxydes sur-stœchiométriques et les oxydes sous-stœchiométriques.

#### V.11.3.2. Oxydes sur-stœchiométriques

Ce sont des oxydes déficitaires en métal. Le défaut majoritaire consiste en général en une lacune en métal, l'ion oxyde étant trop gros pour se positionner sur un site interstitiel. Ces lacunes métalliques apparaissent dans l'oxyde MO par réaction entre le dioxygène et le cristal MO ; le dioxygène s'adsorbe à la surface de l'oxyde et s'y dissocie pour donner deux atomes d'oxygène. Pour que l'oxygène s'intègre au cristal, il doit être chimiquement identique aux atomes d'oxygène déjà présents dans le cristal. Il doit donc gagner deux électrons pour former l'anion  $O^{2-}$  ; ces deux électrons sont prélevés dans le cristal : il y a formation de deux trous.

#### V.11.3.3. Oxydes sous stœchiométriques

Ce sont des oxydes déficitaires en oxygène. Les défauts majoritaires consistent en général en une lacune d'oxygène, ou un cation en position interstitielle, les deux pouvant coexister de manière équivalente. Ces lacunes en oxygène apparaissent dans l'oxyde MO par formation de dioxygène, les électrons libérés au cours de cette formation restant piégés dans la lacune. Ces électrons peuvent rester libre ou être à leur tour piégés par le cation de transition qui voit son état d'oxydation diminuer (réduction du cation). Ce type d'oxyde se

rencontre principalement lorsque le degré d'oxydation du métal est élevé. La zircone, dans sa forme  $ZrO_{2-x}$ , est un exemple d'oxyde sous stœchiométrique.

#### ***V.11.3.4. Influence du champ cristallin***

Il est relativement important de savoir où se localisent les cations des éléments de transition lorsqu'ils sont impliqués dans la création d'un défaut ponctuel. La théorie du champ cristallin indique que ces cations de transition se retrouvent de préférence dans les sites octaédriques d'anions oxyde que dans les sites tétraédriques; car l'énergie de stabilisation due au champ cristallin est supérieure dans le cas d'un environnement octaédrique, sauf pour les configurations  $d^{10}$ ,  $d^5$ ,  $d^0$  (l'ion oxyde est un ligand à - champ faible) qui peuvent donner lieu aux deux types d'environnement.

#### **Exemple de la wüstite**

La wüstite est l'oxyde ferreux  $FeO$  non-stœchiométrique. Données Cristallographiques : la wüstite cristallise suivant la structure  $NaCl$ . Les mesures de masse volumique ainsi que la détermination du paramètre de maille par diffraction des rayons X montrent un défaut en fer: quelques sites cationiques sont vacants (défauts de Schottky), ils sont accompagnés par la formation d'ions ferriques. La wüstite a donc pour formulation :  $Fe_{1-x}O$ .

#### ***V.11.3.5. Centres colorés dans les cristaux ioniques***

La coloration des pierres précieuses est un exemple emblématique de l'influence des défauts sur les propriétés physiques. Le cristal de corindon  $Al_2O_3$ , transparent, prend une valeur inestimable si quelques atomes de chrome viennent se substituer aux atomes d'aluminium. Pour une concentration d'impuretés substitutionnelles aussi faible que le pourcent, la pierre prend une profonde coloration rouge et est appelée « rubis »... Le saphir, pierre précieuse de couleur bleue, est également obtenue à partir du corindon en substituant l'aluminium par du fer et du titane.

La Figure .V.8 ; donne un aperçu de l'immense variété de colorations que l'on peut obtenir dans un cristal de fluorure de calcium  $CaF_2$ , suivant le type de défaut ponctuel affectant la structure : lacunes, impuretés substitutionnelles...





Figure. V.8: Cristaux de fluorine  $\text{CaF}_2$

La grande variété de couleur observée est liée à l'existence de défauts ponctuels (lacunes, impuretés substitutionnelles) ou association de défauts ponctuels (inclusions d'ions moléculaires). Les cristaux purs et exempts de défauts sont transparents (1). La fluorine violette doit sa couleur à la présence de lacunes sur les sites habituellement occupés par le fluor (2). Les autres couleurs s'expliquent par la présence d'impuretés chargées, sous forme d'ions simples ou moléculaires.

Les différentes colorations obtenues sont liées à la présence de centres colorés. Il s'agit de zones dans lesquelles les électrons subissent le potentiel électrostatique créé par les défauts ponctuels chargés. Il en résulte l'apparition de niveaux d'énergie discrets  $\{E_1, E_2, \dots, E_n\}$ . Les photons d'énergie peuvent être absorbés pour générer des transitions électroniques entre les niveaux  $E_i$  et  $E_j$ . La couleur perçue correspond aux longueurs d'ondes non absorbées. Les centres colorés F correspondent à une lacune d'ion négatif. Les électrons qui auraient dû être localisés sur cet ion se trouvent en excès dans la structure. Ceux-ci vont se localiser au niveau de la lacune qui présente une charge partielle positive figure.V.6. Le potentiel électrostatique vu par ces électrons  $V_{e^-}$  peut être modélisé de la manière suivante :

$$\begin{cases} V_{e^-} = 0 & (r < R) \\ V_{e^-} \rightarrow +\infty & (r \geq R) \end{cases}$$

Dans cette expression, on a appelé  $r$  la distance séparant les électrons du centre de la lacune et  $R$  le rayon effectif du centre coloré. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer un ensemble de niveaux discrets d'énergie :

$$E_n = \frac{1}{2m^*} (n\pi\hbar / 2R)^2 \quad (\text{V.21})$$

Les cristaux d'halogénures alcalins peuvent présenter des centres colorés F, suite à une exposition aux rayonnements ionisants par exemple. La Figure 10 montre le spectre d'absorption optique dans différents chlorures. Les pics d'absorption correspondent à l'énergie de transition entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$  définis plus haut. Celle-ci est donnée par la formule :

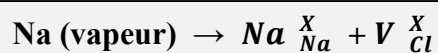
$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = (3\pi^2\hbar^2 / 2m^* 2R^2) \quad (\text{V.22})$$

La valeur de  $R$  étant proportionnelle au paramètre de maille cubique  $a$  de la structure, on s'attend à un décalage vers les basses énergies lorsque  $a$  augmente, ce qui est bien vérifié.

#### V.11.3.6. Obtention d'un centre coloré

Ils ont été découverts en 1938 en étudiant des halogénures alcalins, notés MX. Lorsqu'on les chauffe en présence de vapeur du métal alcalin M, ils acquièrent une forte coloration attribuée à des défauts que l'on appellera centre F (de l'allemand Farbe = couleur). Ces structures peuvent être observées dans le cas des oxydes de tungstène, de titane et de niobium. Ces phases sont appelées, respectivement, du nom de leur découvreur, phases de Magnéli, Wadsley et Anderson. Expérience simple de préparation d'un composé non-stœchiométrique : Prenons du chlorure de sodium NaCl stœchiométrique (daltonide).

C'est un composé cristallin bien connu, blanc et isolant électrique. Chauffons-le à 800 °C dans une atmosphère de vapeur de sodium ou de potassium. Après refroidissement, le chlorure de sodium est devenu jaune et conducteur. Il est devenu non-stœchiométrique car le sodium, à l'état de vapeur s'est introduit dans le réseau du NaCl suivant la réaction :-



Une lacune de chlore neutre correspond à une lacune ayant piégé un électron, qui est celui fourni par l'atome de sodium ionisé en  $\text{Na}^+$ . En fait, cet électron est délocalisé sur les cations qui entourent la lacune, comme on peut le représenter sur la figure. V.9. Un tel défaut s'appelle un centre F ; (de l'allemand Farbe = couleur).

Un centre F est une lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune. La distribution de cet électron en excès est fortement concentrée au niveau de lacune.

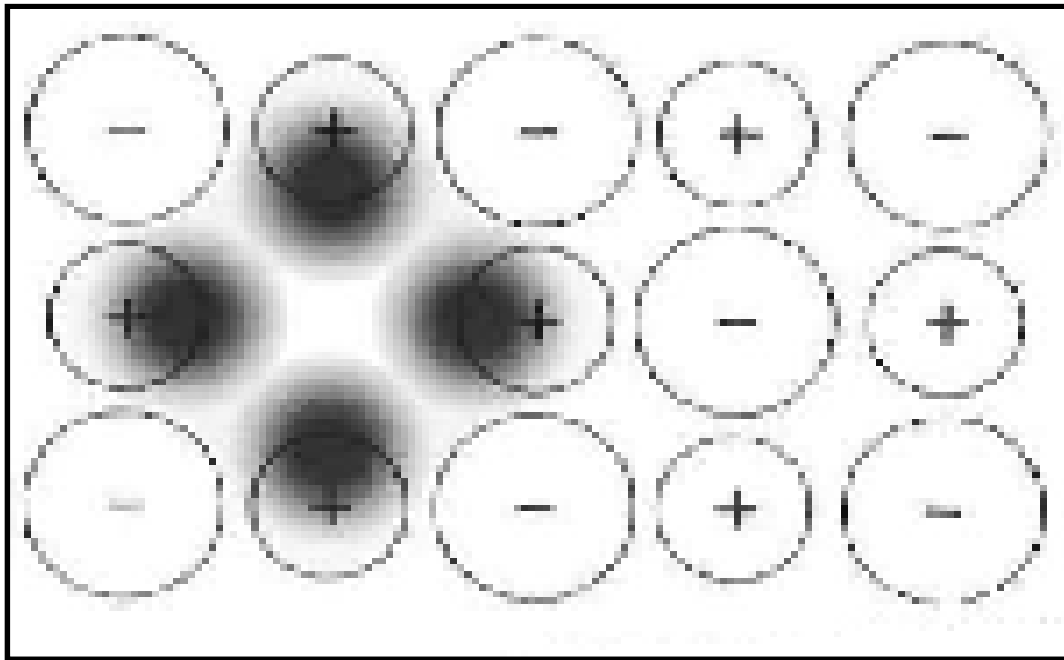


Figure.V.9 : Centre coloré dans un cristal de type MX

#### V.11.3.6.1. Etapes d'obtention d'un centre coloré

- ✎ Ajout d'un excès d'atome alcalin au cristal (par exemple introduction d'un excès de l'ion métallique par chauffage du cristal dans la vapeur du métal alcalin).
- ✎ Au contact du cristal, le métal alcalin s'ionise : le cation alcalin  $\text{M}^+$  occupe une lacune du réseau, alors que l'électron est piégé par un site, qui était initialement occupé par un ion halogénure  $\text{X}^-$ . L'électron ainsi piégé peut absorber de la lumière visible et le cristal devient coloré.
- ✎ Le composé peut alors être considéré comme un composé non stœchiométrique  $\text{M}_{1+\delta}\text{X}$   
Avec très petit  $\delta$  ou comme une solution diluée « d'électrure de sodium ».

V.11.3.6.2. Spectres d'absorption des halogénures alcalins présentant des centres F

Selon la figure V.10 ; de gauche à droite, le numéro atomique/rayon ionique des cations augmente, de même que le paramètre  $a$  de la maille cubique. Le pic d'absorption se décale vers les grandes longueurs d'ondes quand le paramètre de maille augmente.

La couleur des cristaux est donnée par les composantes du spectre visible transmises : orangé pour NaCl (absorption dans le bleu), violacé pour KCl (absorption dans le vert-jaune).

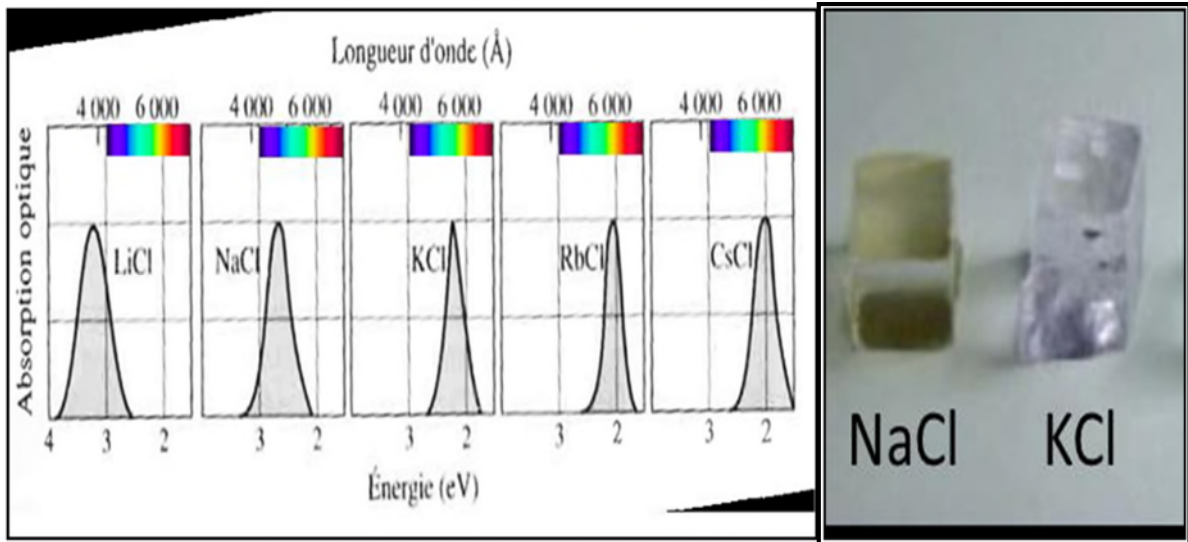


Figure .V.10: Absorption optique en fonction de la longueur d'onde mesurée pour différents chlorures contenant des centres F

Tableau V.1. Les couleurs et les longueurs d'ondes des cristaux d'halogénures d'alcalins présentant des centres F

	Chlorures		Bromures		Fluorures	
	$\lambda$ (nm)	couleurs	$\lambda$ (nm)	couleurs	$\lambda$ (nm)	couleurs
<b>Li</b>	388	Jaune vert	459	orange	225	.....
<b>Na</b>	459	Jaune orange	539	pourpre	344	.....
<b>K</b>	563	violet	620	Bleue vert	459	.....
<b>Rb</b>	620	Bleut vert	689	Bleue vert	.....	.....

#### V.11.4. Conductivité électrique

Les défauts ponctuels affectent la conductivité des métaux comme des semi-conducteurs. Les métaux possèdent des porteurs de charges libres à toutes les températures. La résistivité est alors gouvernée par la mobilité de ces porteurs. Dans ce cas, les impuretés augmentent la résistivité en perturbant le parcours des électrons. Dans les semi-conducteurs, la conduction est assurée par un petit nombre d'électrons qui se délocalisent au fur et à mesure que la température augmente. La conductivité dépend donc à la fois du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité.

La conductivité électrique  $\sigma$ , qui s'exprime en Siemens par mètre ( $S.m^{-1}$ ), est proportionnelle à la charge électrique libre transportée. Pour un seul type de porteur de charge, portant chacun la charge élémentaire  $e$  en valeur absolue, elle vaut :

$$\sigma = n e \mu \quad (\text{V.23})$$

Où  $n$  représente le nombre de porteurs de charge et  $\mu$  la mobilité du porteur au sein du cristal. Pour plusieurs types de porteurs de charge, elle est égale à la somme des conductivités individuelles.

$$\sigma = \sum_i n_i e \mu_i \quad (\text{V.24})$$

En conséquence, les propriétés de conduction d'un cristal réel proviennent de la superposition des propriétés de conduction intrinsèques, dues uniquement à la nature du cristal parfait correspondant, et des propriétés de conduction extrinsèques, dues à la présence de défauts au sein du cristal :

$$\sigma_{cristal} = \sigma_{intrinsèque} + \sigma_{extrinsèque} \quad (\text{V.25})$$

##### V.11.4.1. Bandes d'énergie dans les cristaux réels

L'existence de bandes d'énergie dans les solides a été abordée à l'occasion de l'étude des cristaux parfaits de types covalents et métalliques. Cette caractéristique permettait de prévoir les propriétés intrinsèques de conduction d'un cristal parfait: conducteur métallique, isolant ou semi-conducteur (dont le nombre de porteurs de charge en mouvement est intermédiaire entre les deux).

Les cristaux réels présentent également des bandes d'énergie, entre lesquelles peuvent cependant exister des niveaux d'énergie discrets dus à la présence de défauts dans le solide, ce qui peut provoquer des changements de comportement par rapport au cristal parfait. Un

solide métallique réel sera toujours métallique; cependant, du fait de la présence de défauts (ponctuels), un composé isolant (covalent ou ionique) ou même un semi-conducteur intrinsèque peuvent présenter des propriétés particulières, le plus fréquemment de semi-conduction. On parle de propriétés extrinsèques.

On appelle semi-conduction de type N un phénomène de semi-conduction associé à des mouvements de charges en majorité négatives. De même, on appelle semi conduction de type p un phénomène de semi-conduction associé à des mouvements de charges en majorité positives

#### **V.11.4.2.Présence d'impuretés**

Les cas les plus fréquemment rencontrés concernent le dopage des semi-conducteurs intrinsèques (silicium, germanium,..) par des impuretés des colonnes 13 (aluminium, gallium,...) et 15 (phosphore, arsenic,...).

En général, le nombre d'impuretés introduit est très supérieur au nombre de charges intrinsèques en mouvement à température ambiante, de façon à pouvoir contrôler le type de semi-conduction; il reste cependant très inférieur au nombre d'atomes de l'élément, ce qui justifie l'appellation « impureté ».

Les semi-conducteurs obtenus sont appelés semi-conducteurs extrinsèques Cette technique de dopage est très utilisée en électronique, elle permet d'obtenir les deux types de semi-conduction en fonction du type d'impureté introduit.

- Si une impureté issue de la colonne 13 (atome accepteur d'électron) est ajoutée, on obtient un semi-conducteur de type P (des trous, porteurs positifs, assurent la semi-conduction extrinsèque).
  
- Si une impureté issue de la colonne 15 (atome donneur d'électron) est ajoutée, on obtient un semi-conducteur de type N (des électrons, porteurs négatifs, assurent la semi-conduction extrinsèque).

V.11.4.2.1. Semi-conducteurs de type P (trous) et de type N (électrons)

Certains composés non-stœchiométriques possèdent des trous ou des électrons piégés par des lacunes (de façon à respecter la neutralité électrique) : ils conduisent à des semi-conducteurs de type P (trous) et de type N (électrons) Il est possible de doper les semi-conducteurs en porteurs de charge, en procédant à des substitutions adéquates. Prenons l'exemple du silicium : chaque atome possède 4 électrons de valence répartis dans 4 orbitales hybridées  $sp^3$ , lui permettant d'établir des liaisons covalentes avec ses atomes voisins.

Supposons maintenant que l'on substitue quelques atomes de silicium ( $Z = 14$ ) par des atomes de phosphore ( $Z = 15$ ). Ces derniers possèdent 5 électrons de valence, et s'insèrent donc dans la structure de coordinence 4 en donnant un électron libre pour la conduction (figure .V.11 .a).Ainsi, on peut contrôler finement le nombre de porteurs de charges  $-e$  dans le silicium de par la concentration en phosphore. A l'inverse, une substitution des atomes de silicium par des atomes de bore ( $Z = 5$ , 3 électrons de valence) permet de créer une population de porteurs de charge  $+e$  (figure .V.11.b).

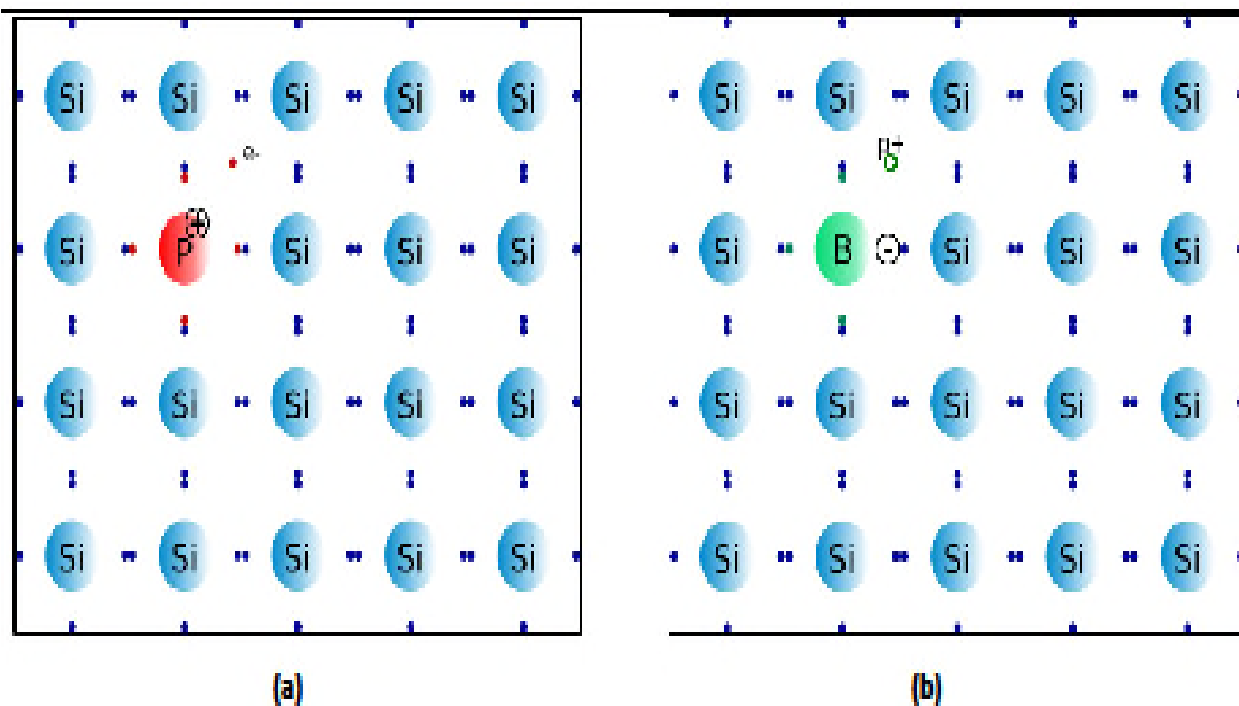


Figure. V.11 : Insertion d'impuretés dans un cristal de silicium



(a) Le phosphore a 5 électrons de valence, alors que le silicium n'en a que 4. Par conséquent, 4 des électrons du phosphore forment des liaisons tétraédriques covalentes semblables à celles du silicium. Le 5e électron est alors disponible pour la conduction.

(b) Le bore n'a que 3 électrons de valence. Il ne peut compléter ses liaisons tétraédriques qu'en prenant un électron sur une liaison Si-Si, laissant ainsi un trou dans la bande de valence du silicium. Ce trou de charge positive peut participer à la conduction.

**Dopage : Exemple** du Silicium (colonne IV) dopé par soit :

(En position substitutionnelle et non interstitiel)

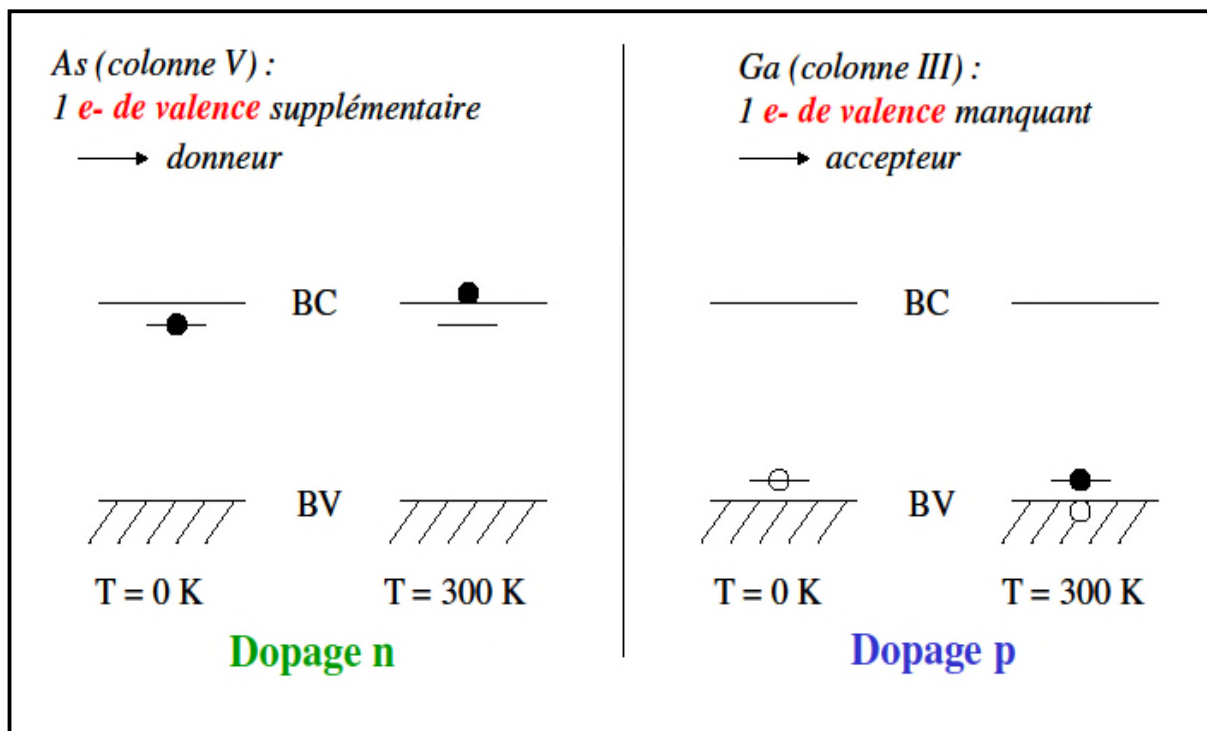


Figure. V.12 : Semi-conducteurs de type P (trous) et de type N (électrons)

V.11.4.2.2. Conduction ionique dans un cristal réel

Un des aspects les plus importants des défauts ponctuels est qu'ils permettent le déplacement des atomes ou des ions dans la structure. La présence de défauts ponctuels permet d'imaginer comment les atomes peuvent se déplacer par diffusion dans le réseau d'où l'existence de conductivité ionique (c'est à dire transport des ions sous l'effet d'un champ électrique extérieur).



#### V.11.4.2.2. 1. Mécanisme par saut (ou lacune)

Le mécanisme par lacune peut être envisagé pour témoigner du mouvement des ions à travers un réseau selon la figure. V.13 :

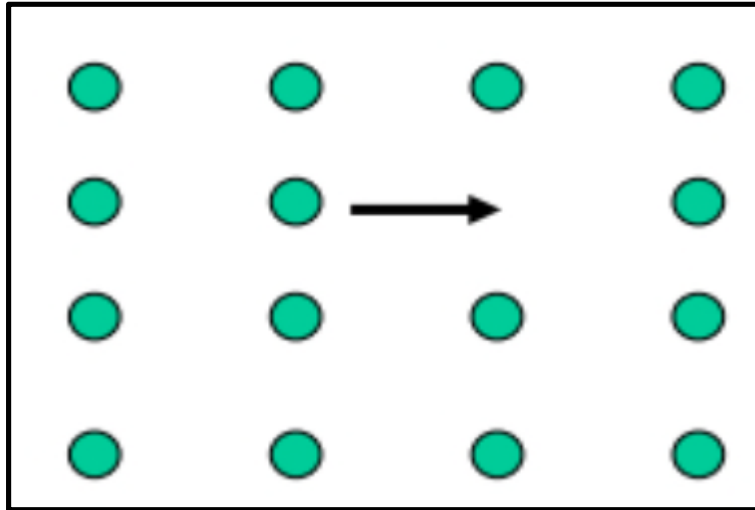


Figure. V.13: Mécanisme par lacune

Dans le mécanisme par lacune, un ion peut sauter de sa position normale dans le réseau vers un site voisin équivalent mais vacant. On peut considérer de manière équivalente le mouvement de la lacune.

#### V.11.4.2.2. 2. Application au chlorure de sodium NaCl

Le chlorure de sodium est caractérisé par des défauts de type Schottky. Les ions mobiles sont les ions de sodium  $\text{Na}^+$  car ils sont de plus petite taille donc plus mobiles que les ions chlorure. Considérons la structure de type NaCl dont une maille avec lacune d'ion  $\text{Na}^+$  est schématisée ci-dessous (figure V.14.a) Pour aller du centre de la maille vers un site adjacent vacant, l'ion  $\text{Na}^+$  dispose de deux chemins possibles marqués en pointillés sur la (figure V.14. b).

↳ Le chemin passant par le point (4) : c'est le chemin le plus direct, cependant le plus improbable car cela exige que le sodium passe entre deux ions  $\text{Cl}^-$  en empilement compact, donc très proches l'un de l'autre. Ce qui représente un coût énergétique considérable.

↳ Le chemin passant par (1)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3) : ce chemin passe d'abord par l'une des faces triangulaires de l'octaèdre (point (1)), suivi d'un passage par le point (2), équidistant de quatre ions  $\text{Cl}^-$  et finalement passage par une autre face triangulaire (point (3)) avant d'arriver sur le site octaédrique vacant.

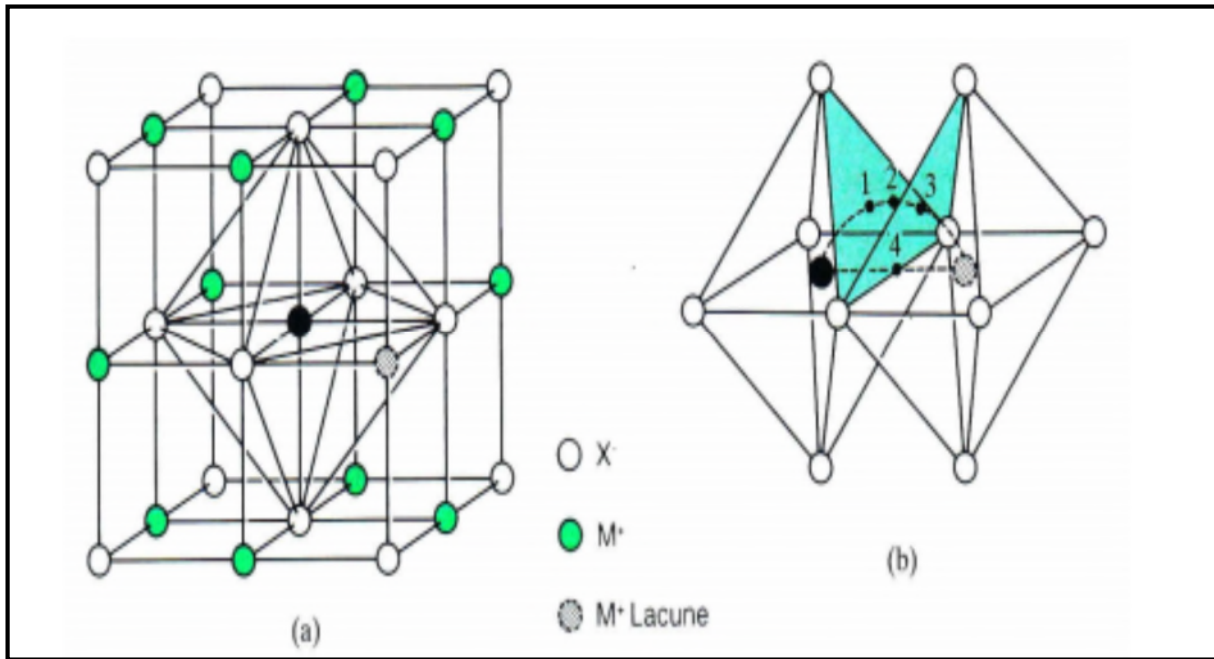


Figure.V.14 : Conduction par saut dans le cristal NaCl

V.11.4. 3. Valeurs de conductivités électriques

Les valeurs typiques de la conductivité électrique sont données dans le tableau ci-dessous :

	Matériaux	$\sigma$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Conducteurs ioniques	Cristaux ioniques	$< 10^{-16}$ à $10^{-2}$
	Electrolytes solides	$10^{-1}$ à $10^3$
	Electrolytes forts (liquides)	$10^{-1}$ à $10^3$
Conducteurs électroniques	Métaux	$10^3$ à $10^7$
	Semi-conducteurs	$10^{-1}$ à $10^4$
	Isolants	$< 10^{-10}$

En général, la conductivité des solides ioniques est faible en raison de la difficulté de déplacement des porteurs dans le réseau cristallin. De plus, la conductivité est liée à la concentration de défauts. Plus la température est élevée et plus la concentration de défauts est importante. Le chlorure de sodium à 800 °C présente une conductivité  $\sigma$  de l'ordre  $10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$  ; tandis qu'à la température ambiante, cette conductivité n'est que de l'ordre de  $10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$ .

1. J. Angenault, Symétrie et structure, cristalochimie du solide, cours et exercices corrigés. Paris : Vuibert; DL 2001
2. A. hamou, S. Georges, Electrochimie des solides, Exercices corrigés avec rappels de cours. EDP Sciences 2011
3. E. Curis, L. Heinrich, Architecture de la matière ,1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> années – toutes sections. Bréal, Rosny 1998
4. L. Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, cour et exercice corrigés, Masson, Paris, 1997
5. F. Marucco, Chimie du solides, cours, EDP Sciences, 2004
6. L. Priester, Les matériaux, histoire, sciences et perspectives, CNRS EDITION, Paris, 2008
7. C. Monty. Défauts ponctuels dans les oxydes, Non-stœchiométrie et transport de matière. Physique Colloque, , 39 (C2), pp.C2-74-C2-85, (1978)
8. R. Collongues, Le solide cristallin. Presses Universitaires de Paris (1973)
9. M.F. Ashby, Choix des matériaux en conception mécanique, Dunod, Paris, 482 p,(2000)
10. Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 522 p,(1997)
11. G.E. Dieter, Jr., Mechanical Metallurgy, Mc Graw-Hill, New York, 615 p,(1961)
12. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson, Paris, 1107 p,(1998)
13. A. Raskin, Cour Rappels atomistique, Structure des métaux, Des alliages et des céramiques, Université Médicale virtuelle francophone 2009-2010
14. N. Carpron, Chimie des solides, du cristal parfait au cristal réel, Niveau M2 Université Sorbonne Paris (2012)
15. A. Hidouri, Cours de matériaux métalliques (1er année licence appliquée génie mécanique technologie à ISET Gafsa ,2016-2017
16. Ph. Fleury, les défauts ponctuels dans les cristaux, Bulletin de l'union des physiciens, N°658, Paris
17. Y. Parsa. Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine. Matériaux. Université Grenoble Alpes, (2018)
18. M. Belahouel, cours et exercices corrigés en métallurgie, destiné au L3- LMD métallurgie, université des sciences et de la technologie d'Oran 2016- 2017

19. M. Gabor, Etude du rôle des défauts ponctuels dans la thermoluminescence des monocristaux d'alumine –Alpha Effets des traitements thermique, Université de Nice –Sophia Antipolis (2000)