

Cristallochimie II

- ▣ **Rappel Cristallochimie I**
- ▣ **Structures complexes**
 - Composés de type MO_3
 - Composés de type AMO_3 : Corindon M_2O_3 ; Pérovskite AMO_3
 - Composés de type AM_2O_4 Spinnelle
- ▣ **Non stœchiométrie** : cristal parfait, cristal réel, défauts
- ▣ **Solutions solides** : solutions solides de substitution, solutions solides d'insertion, loi de Vegard

1- Rappel Cristallochimie I

Généralités

X définit le rapport du rayon cationique par le rayon anionique

Le rayon des cations r^+ dépasse rarement 1 Å, celui des anions r^- est généralement de l'ordre de 2 Å.

$$\chi = \frac{r^+}{r^-}$$

Le mode d'empilement des ions, le plus compact possible, dépend du rapport des rayons du cation et de l'anion.

Selon la valeur, du rapport r^+/r^- , on observera différents types de structure.

1- Rappel Cristallographie I

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique (CsCl)

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$$

Site octaédrique (NaCl)

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1$$

Site tétraédrique (ZnS)

2- Structures complexes

Structure type MO_3

Les trioxydes MO_3 ont une structure-type ReO_3 qui cristallise dans le système cubique ($a = 3.742 \text{ \AA}$).

Trioxyde de rhénium

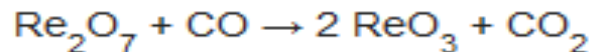


TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS																	
http://www.periodni.com/fr/																	
<div> <div> <p>1 1.0079</p> <p>H</p> </div> <div> <p>2 4.0026</p> <p>He</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>3 6.941</p> <p>Li</p> </div> <div> <p>4 9.0122</p> <p>Be</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>11 22.990</p> <p>Na</p> </div> <div> <p>12 24.305</p> <p>Mg</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>19 39.098</p> <p>K</p> </div> <div> <p>20 40.078</p> <p>Ca</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>27 58.933</p> <p>Co</p> </div> <div> <p>28 58.933</p> <p>Ni</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>35 72.64</p> <p>Br</p> </div> <div> <p>36 79.904</p> <p>Kr</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>43 92.906</p> <p>Tc</p> </div> <div> <p>44 93.907</p> <p>Ru</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>51 127.60</p> <p>I</p> </div> <div> <p>52 126.905</p> <p>Xe</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>63 200.59</p> <p>Bismuth</p> </div> <div> <p>64 200.59</p> <p>Po</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>75 186.207</p> <p>Re</p> </div> <div> <p>76 187.033</p> <p>Os</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>83 208.980</p> <p>Bi</p> </div> <div> <p>84 208.980</p> <p>Po</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>91 232.037</p> <p>Pa</p> </div> <div> <p>92 238.028</p> <p>U</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>101 262.109</p> <p>Lr</p> </div> <div> <p>102 262.109</p> <p>Rf</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>103 261.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>104 261.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>105 262.109</p> <p>Ac</p> </div> <div> <p>106 262.109</p> <p>Th</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>107 261.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>108 261.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>109 262.109</p> <p>Ac</p> </div> <div> <p>110 262.109</p> <p>Th</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>111 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>112 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>113 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>114 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>115 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>116 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>117 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>118 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>119 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>120 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>121 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>122 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>123 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>124 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>125 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>126 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>127 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>128 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>129 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>130 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>131 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>132 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>133 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>134 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>135 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>136 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>137 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>138 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>139 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>140 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>141 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>142 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>143 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>144 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>145 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>146 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>147 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>148 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>149 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>150 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>151 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>152 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>153 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>154 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>155 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>156 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>157 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>158 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>159 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>160 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	
<div> <div> <p>161 262.109</p> <p>La</p> </div> <div> <p>162 262.109</p> <p>Ce</p> </div> </div>																	

ReO₃ est un solide rouge.

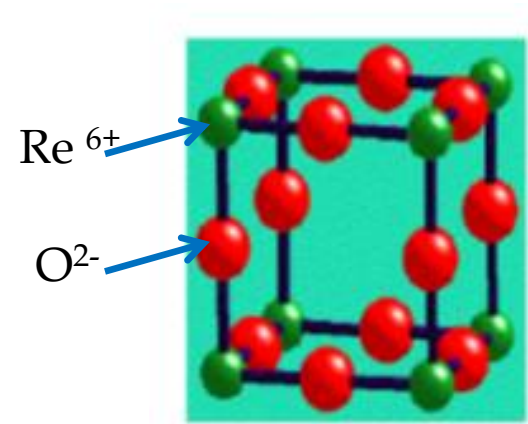
ReO₃ est le seul trioxyde stable du groupe 7 (Mn, Tc, Re).

Préparation de ReO_3 : réduction de l'oxyde de rhenium(VII) par le CO

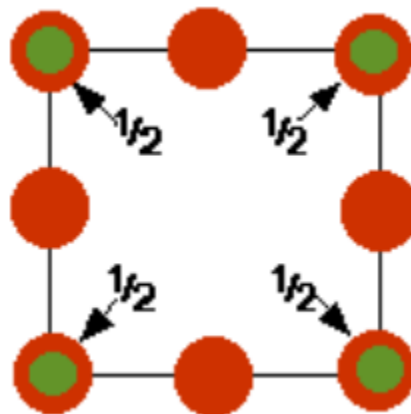
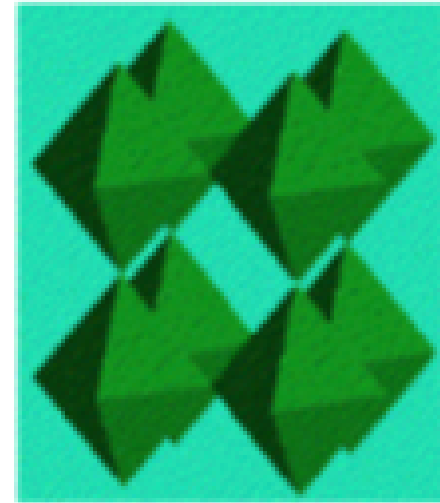
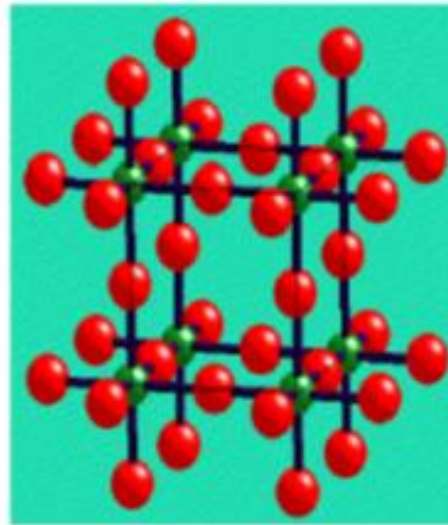


2- Structures complexes

Structure type MO_3



Re^{6+} au sommet du cube
 O^{2-} milieu des arêtes



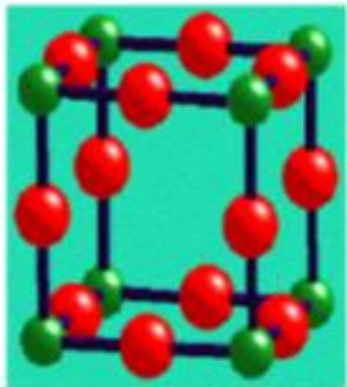
Octaèdres d'oxygène avec au centre un Re : Les octaèdres ReO_6 partagent seulement les sommets

2- Structures complexes

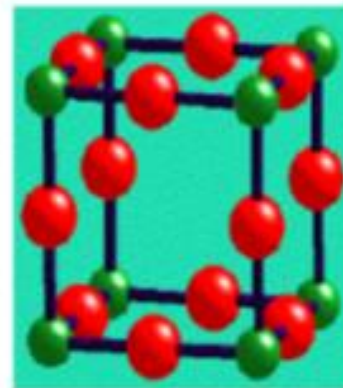
Structure type MO_3

Cette structure laisse apparaître des grandes cavités capables d'accueillir des gros cations c'est la cas de la structure pérovskite ABO_3

Trioxyde de rhénium



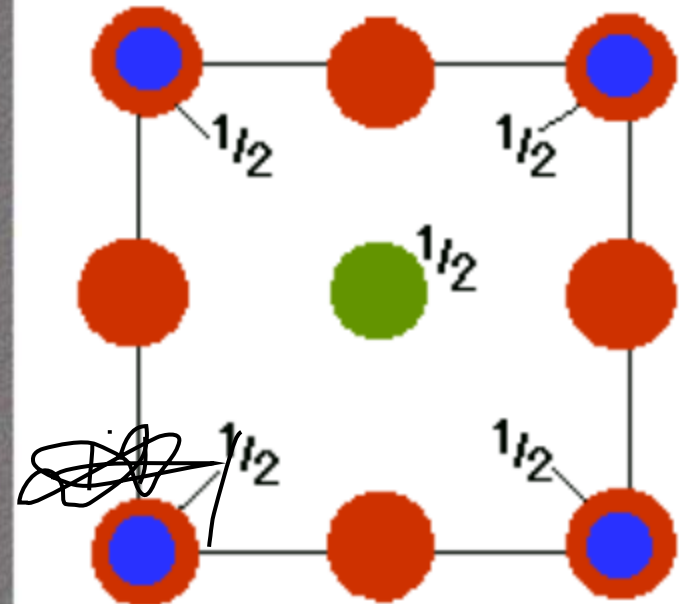
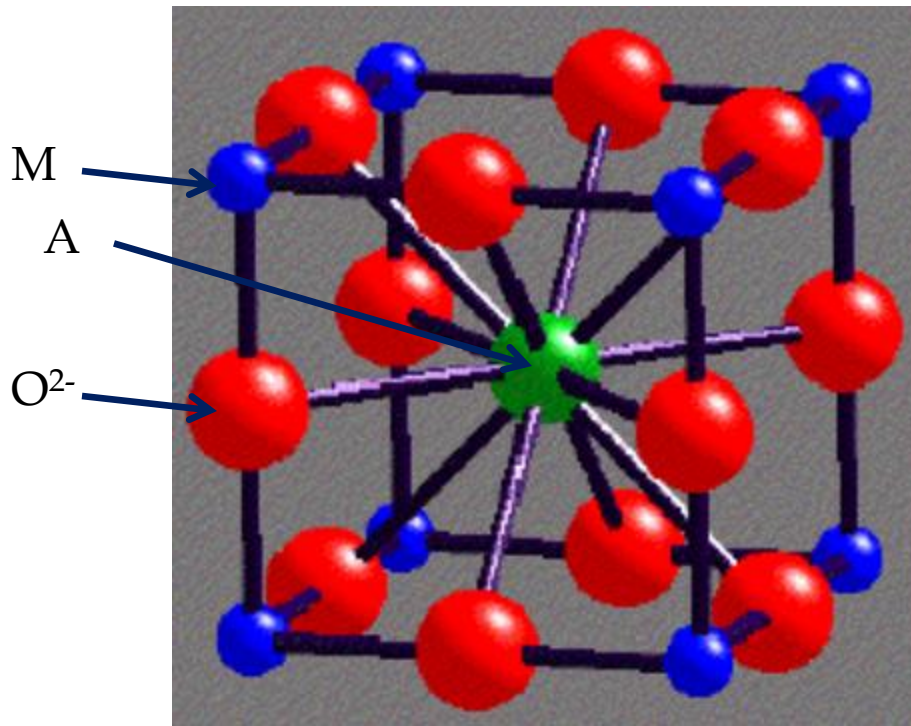
Pérovskite ABO_3



2- Structures complexes Composés de type AMO_3

Composés de type AMO_3 :

- ▣ $A = M$ (M_2O_3) : structure type Corindon Al_2O_3
- ▣ $A \neq M$: structure type Pérovskite AMO_3



2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Corindon (M_2O_3)

Le corindon Al_2O_3 est le chef de file d'un groupe avec l'hématite Fe_2O_3 , le groupe du corindon-hématite, contenant des matériaux ayant tous la même structure cristalline et une formule générale du type M_2O_3 où M peut être un cation tel que le fer, le titane, l'aluminium, le chrome, le vanadium, le magnésium, l'antimoine, le sodium, le zinc et/ou le manganèse :

- Corindon : Al_2O_3
- Hématite : Fe_2O_3
- Eskolaite : Cr_2O_3
- Karelianite : V_2O_3
- Tistarite : Ti_2O_3

Ces matériaux peuvent être métalliques/semi-conducteurs (Ti_2O_3 , V_2O_3) ou isolants (Cr_2O_3 , Fe_2O_3). À part l'oxyde de Titane, ces matériaux présentent aussi une mise en ordre **antiferromagnétique**.

2- Structures complexes

Composés de type AlO_3

structure type Corindon

Le corindon est une espèce minérale composée d'oxyde d'aluminium anhydre cristallisé, de formule Al_2O_3 et aussi parfois noté $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des traces de fer, de titane, de chrome, de manganèse, de nickel, de vanadium et de silicium. Certains cristaux peuvent atteindre un mètre de long.



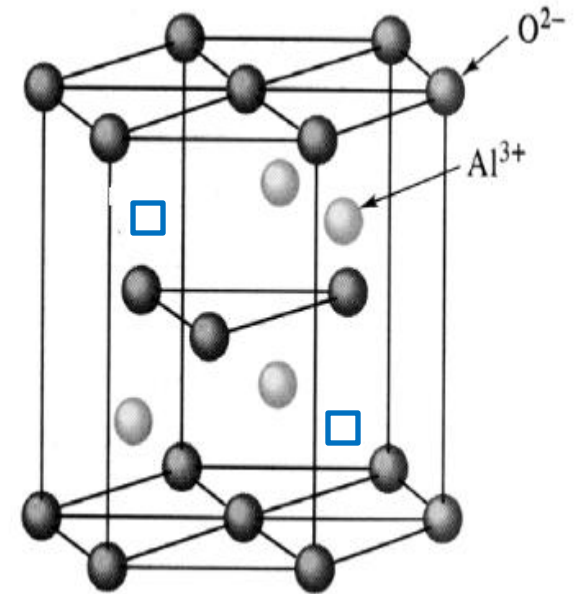
2- Structures complexes

Composés de type AlO_3

structure type Corindon

Structure corindon : Les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact, avec donc une alternance de plans **A-B** ; les ions Al^{3+} occupent **les deux-tiers des sites interstitiels octaédriques** de manière ordonnée, avec trois types de plans **a**, **b** et **c** en alternance. Les paramètres de maille hexagonale sont :

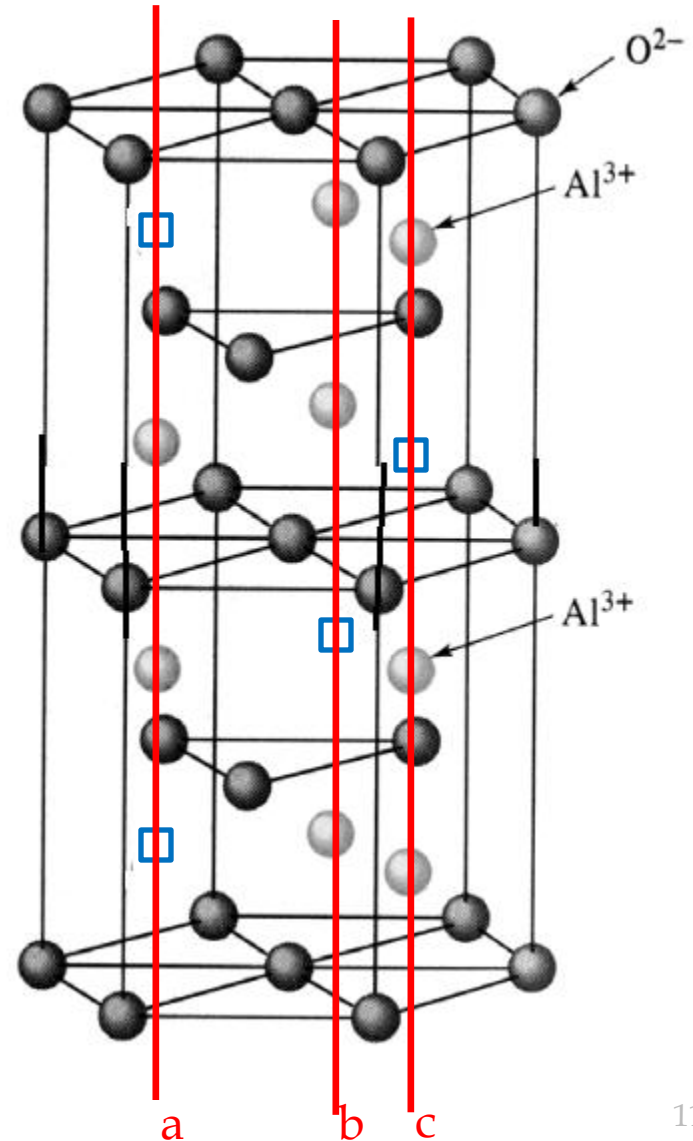
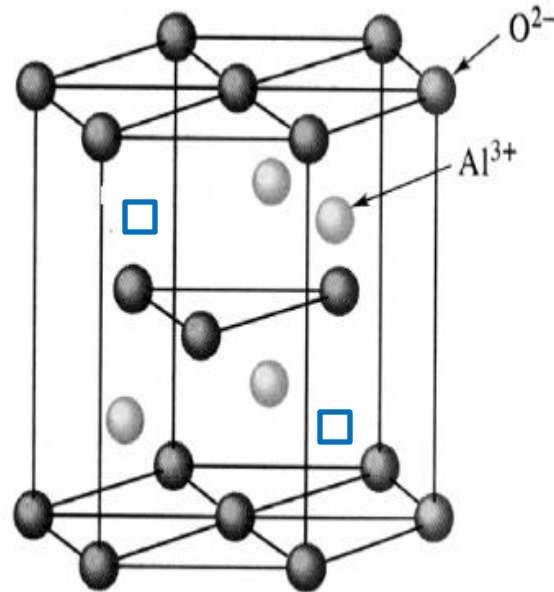
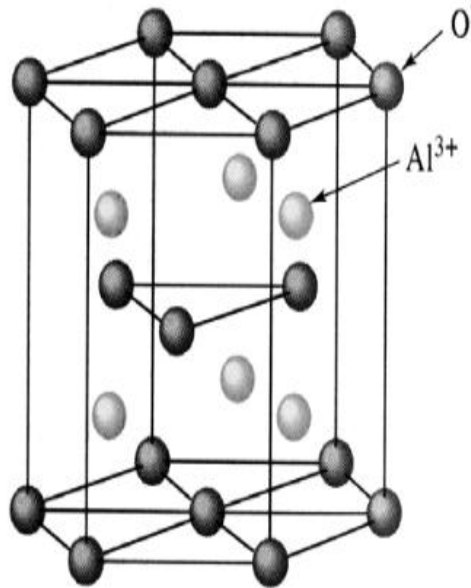
$a = 4,76 \text{ \AA}$;
 $c = 12,97 \text{ \AA}$.



2- Structures complexes

Composés de type AlO_3

structure type Corindon

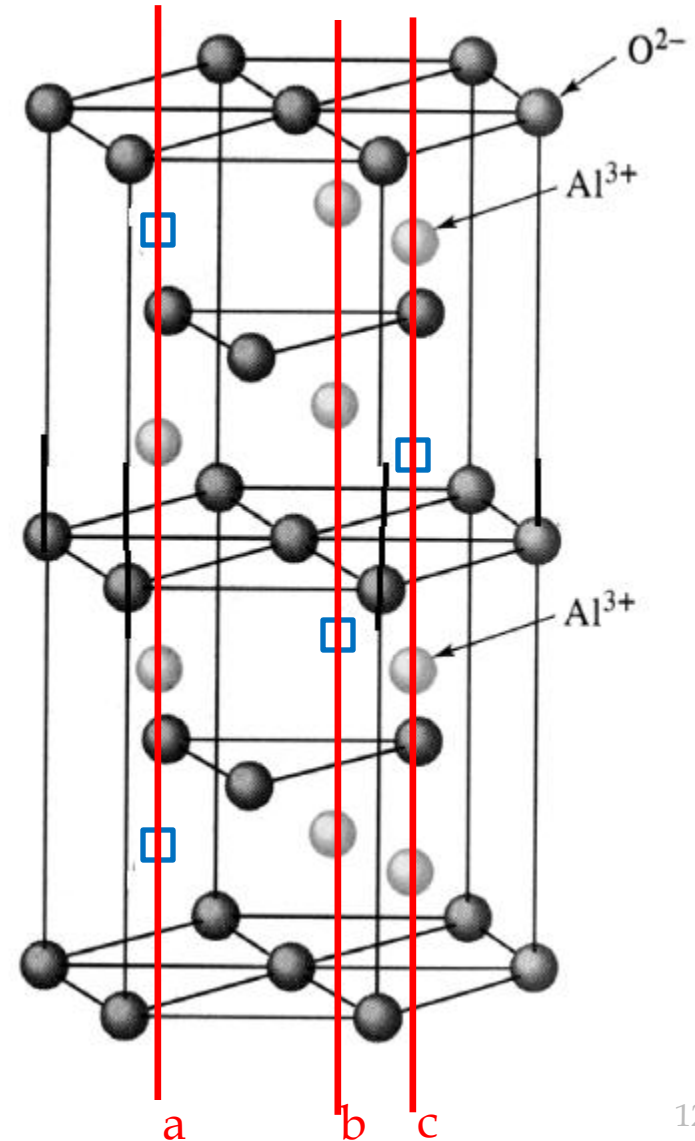


2- Structures complexes

Composés de type AlO_3

structure type Corindon

□	Al	Al	□
Al	Al	□	Al
Al	□	Al	Al
□	Al	Al	□
Al	Al	□	Al
Al	□	Al	Al

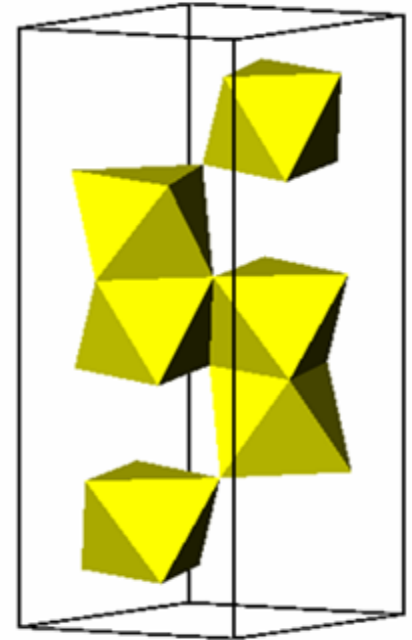
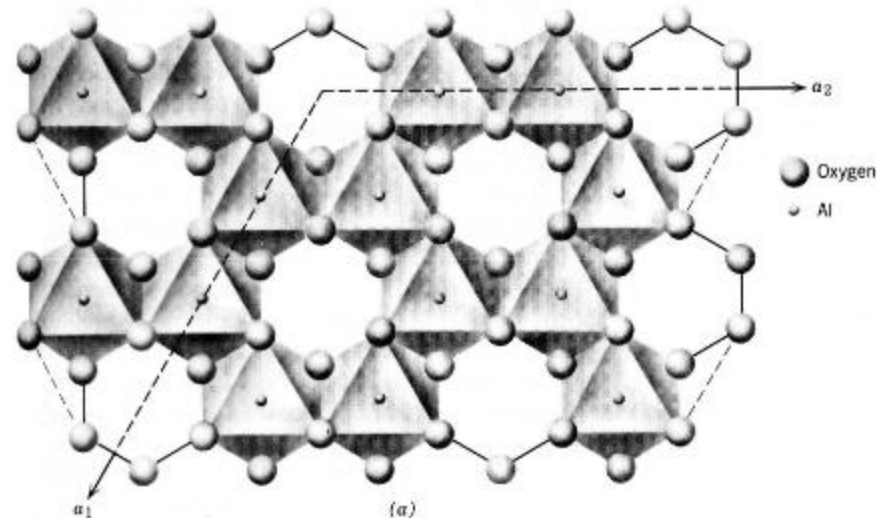


2- Structures complexes

Composés de type AlO_3

structure type Corindon

□	Al	Al	□
Al	Al	□	Al
Al	□	Al	Al
□	Al	Al	□
Al	Al	□	Al
Al	□	Al	Al



- La coordinnence des ions O^{2-} est 4, approximativement tétraédrique.
- Les octaèdres AlO_6 partagent des arêtes et des faces entraînant une distorsion du polyèdre:
- 3 distances Al-O à 2,94 Å et 3 distances Al-O à 2,12 Å.

2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Corindon

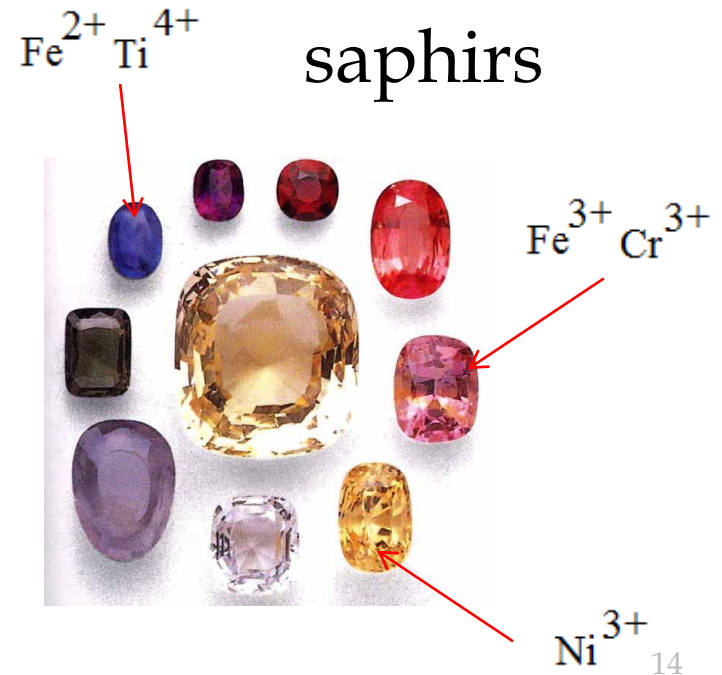
La substitution de quelques % d'ions Al^{3+} par des ions Cr^{3+} forme le rubis dont la couleur rouge résulte de transitions d-d dans les ions Cr^{3+} .

La présence simultanée de très faible quantité d'ions Fe^{2+} et Ti^{4+} (environ 1%) forme le saphir bleu.

La couleur résulte d'un transfert d'intervalence entre les ions situés dans les deux sites octaédriques reliés par une face.



Rubis
 Cr^{3+}



2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

La pérovskite, du nom du minéralogiste russe L. A. Perovski, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale AMO_3 présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et M : ferroélasticité (par exemple SrTiO_3), ferroélectricité (par exemple BaTiO_3), antiferroélectricité (par exemple PbZrO_3), ferromagnétisme (par exemple YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3), etc.

2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

Si les cations **A et M sont des tailles voisines**, l'oxyde AMO_3 adopte le type structural corindon dans lequel la distribution des cations dans les sites octaédriques est très variable :

- ▣ Cations A^{3+} et M^{3+} (MnFeO_3 , FeCrO_3) : les cations A et M sont distribués de manière statistique.
- ▣ Cations A^{2+} et M^{4+} : distribution ordonnée par plan
- ▣ Cations A^+ et M^{5+} : distribution ordonnée par site

2- Structures complexes

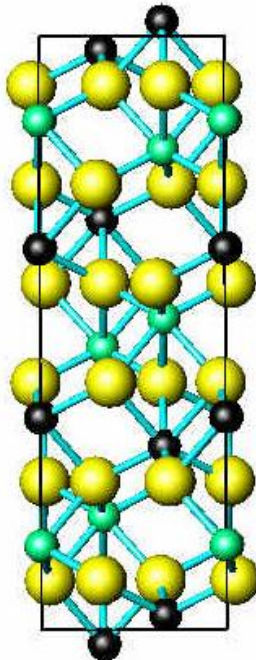
Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

Structure ilménite FeTiO_3

Cations A^{2+} et M^{4+} (exemple FeTiO_3): distribution ordonnée par plan

- ▣ 2Al^{3+} remplacés par Fe^{2+} et Ti^{4+}
- ▣ Exemples : CoTiO_3 ; MgMnO_3

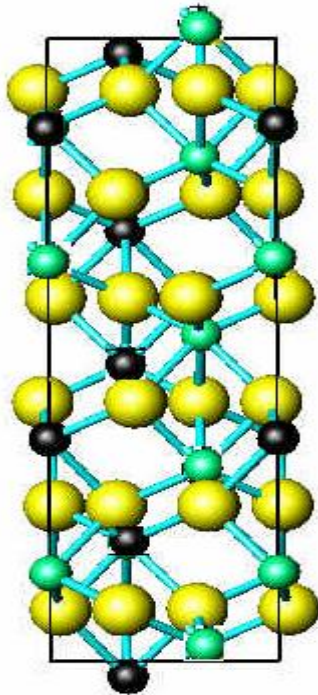


Fe	Fe	□	Fe
□	Ti	Ti	□
Fe	□	Fe	Fe
Ti	Ti	□	Ti
□	Fe	Fe	□
Ti	□	Ti	Ti
Fe	Fe	□	Fe

2- Structures complexes Composés de type AMO_3 structure type **Pérovskite**

Structure type LiNbO_3

- ▣ Cations A^+ et M^{5+} (exemple LiNbO_3) : distribution ordonnée par site



Li	Nb	□	Li
□	Li	Nb	□
Nb	□	Li	Nb
Li	Nb	□	Li
□	Li	Nb	□
Nb	□	Li	Nb
Li	Nb	□	Li

2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

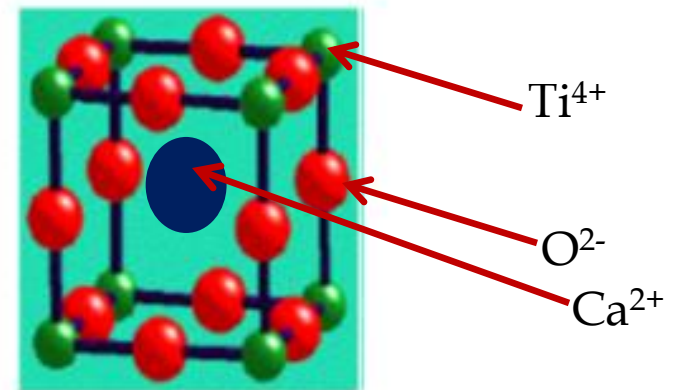
structure type Pérovskite

Lorsque les cations **A et M ont des tailles différentes ($R_A > R_M$)**, l'oxyde AMO_3 adopte la structure pérovskite.

Pour CaTiO_3 , par exemple, elle peut être considérée comme dérivée de la structure ReO_3 dans laquelle les cations Ti^{4+} occupent les sommets, les anions occupent le milieu des arêtes et les cations Ca^{2+} , en coordination 12 occupent le centre des mailles:

$$R(\text{Ca}^{2+}) = 1,2 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Ti}^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$$

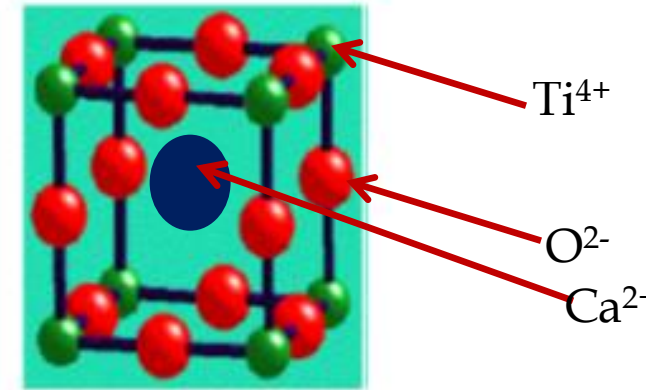


2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

- ▣ Réseau: Cubique P (structure idéalisée),
- ▣ Ca occupe les sites vacants du motif ReO_3
- ▣ Ti^{4+} : $(0, 0, 0)$;
- ▣ Ca^{2+} : $(1/2, 1/2, 1/2)$;
- ▣ O^{2-} : $(1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2)$
- ▣ *Coordinance*
- ▣ Ca : 12
- ▣ Ti : 6
- ▣ O : octaèdre distordu ($4 \times \text{Ca} + 2 \times \text{Ti}$)
- ▣ *Polyèdres*

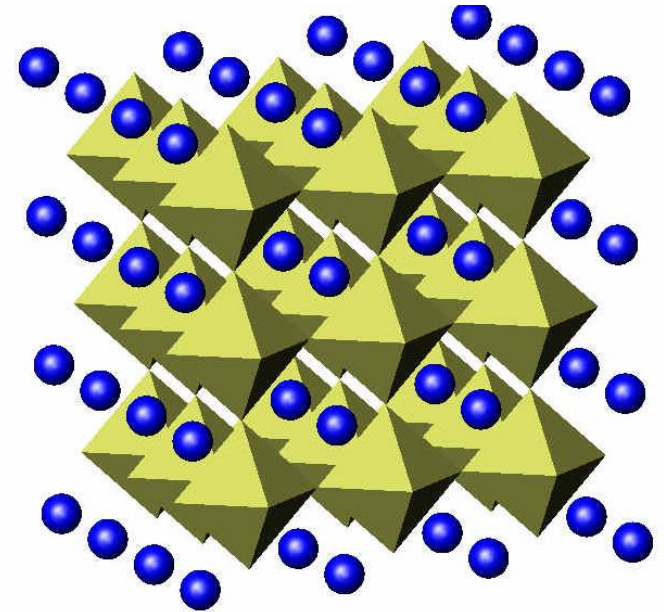
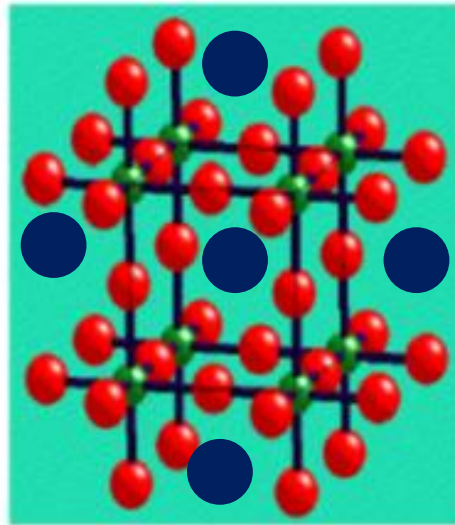
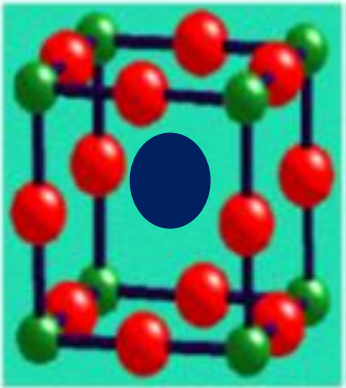


- Octaèdres TiO_6 liés par sommet
- CaO_{12} liés par les faces

2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type **Pérovskite**

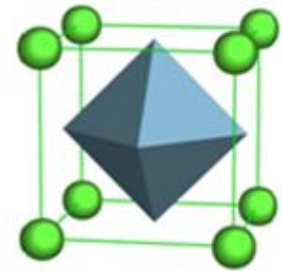


2- Structures complexes

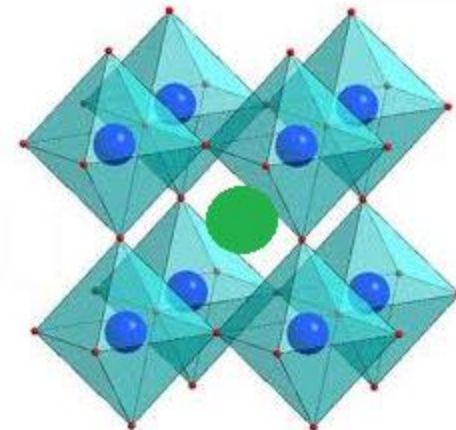
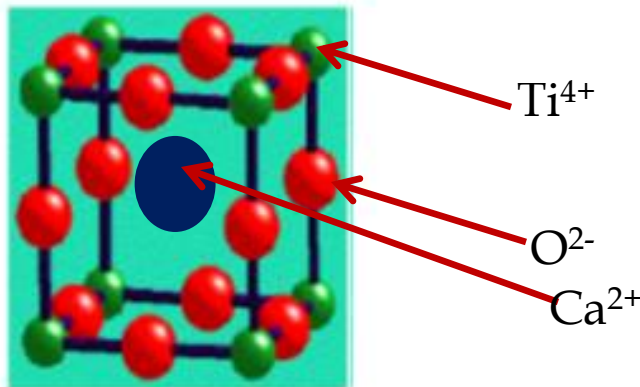
Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

- La structure peut être décrite comme un réseau cubique d'ions Ca^{2+} , avec les ions O^{2-} placés au centre des faces et les ions Ti^{4+} occupant le site octaédrique au centre de la maille.



- Elle peut également être décrite comme étant constituée d'octaèdres TiO_6 reliés par les sommets, entre lesquels s'intercalent les ions Ca^{2+} occupant les sites de coordination égale à douze et entourés de huit octaèdres.



2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

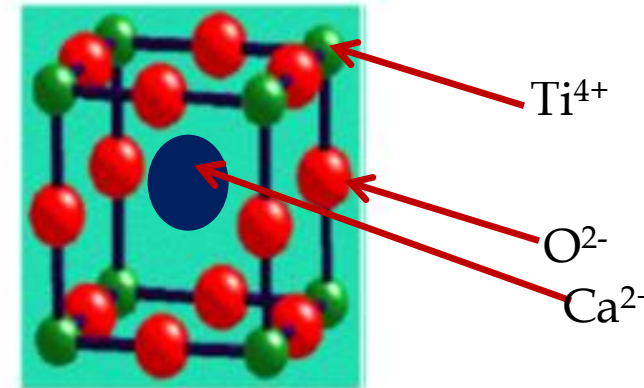
structure type Pérovskite

▣ La structure pérovskite idéale est formée si les cations sont tangents aux anions ce qui impose la condition géométrique :

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_M + R_O)$$

▣ C'est en fait une condition très stricte et Goldschmidt a introduit **un facteur de tolérance** t permettant d'expliquer l'existence d'une telle structure pour une large gamme de rayons ioniques:

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_M + R_O)$$



2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_M + R_O)$$

Suivant les valeurs de t , on observe des structures cubiques plus ou moins distordues :

- ▣ $1 < t < 0,95$ structure cubique (SrTiO_3 , SrZrO_3 , SrSnO_3 , BaZrO_3 , LaMnO_3)
- ▣ $0,95 > t > 0,9$ distorsion quadratique (RbTaO_3 , KNbO_3)
- ▣ $0,9 > t > 0,8$ distorsion orthorhombique (PbTiO_3 , GdFeO_3)
- ▣ $t > 1$ distorsion quadratique (BaTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3)

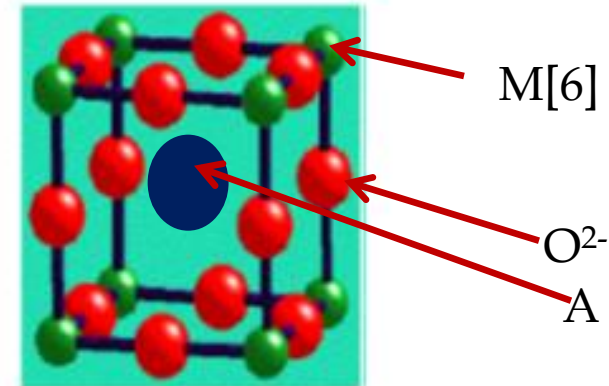
2- Structures complexes

Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

Si $t > 1$, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation M est plus petit que la cavité octaédrique. Dans ce cas, M se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances M-O et diminuer la coordinence de M. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique. C'est le cas de BaTiO_3 et PbTiO_3 à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} sont déplacés suivant un des axes d'ordre 4.

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_M + R_O)$$



2- Structures complexes

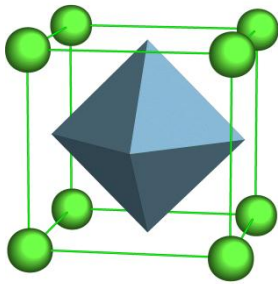
Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

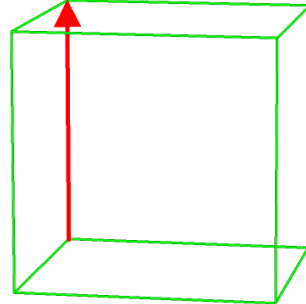
$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_M + R_O)$$

- Si $t < 1$, le cation M remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinence de A. En outre et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de BiFeO_3 .

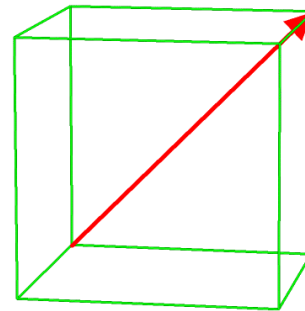
- ▣ Dans les deux cas ($t < 1$ et $t > 1$), la symétrie de la maille est abaissée et une déformation de celle-ci est observée.



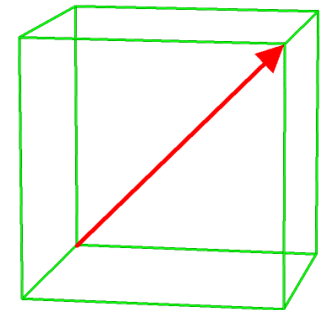
Cubique P



Quadratique P



Orthorhombique C



Rhomboédrique R

T (K) — — — 393 — — — — — 278 — — — — — 183

2- Structures complexes

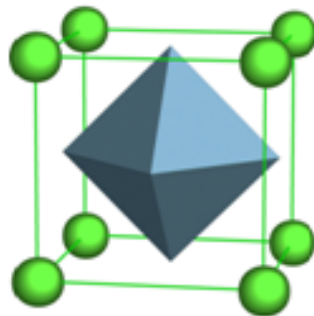
Composés de type AMO_3

structure type Pérovskite

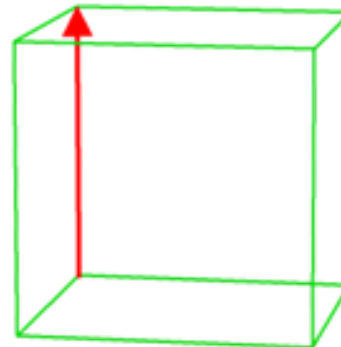
Exemple : BaTiO_3

Pour BaTiO_3 , le facteur t est égal à 1,06 entraînant une distorsion quadratique de la structure ($a = b = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$).

Cette distorsion quadratique a pour conséquence une distorsion notable du polyèdre TiO_6 . Ce qui induit la présence d'un moment électrique permanent, dans le solide, à l'origine des propriétés ferroélectriques du matériau.



Cubique P



Quadratique P

2- Structures complexes

structure type Pérovskite

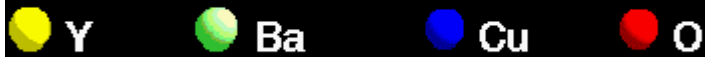
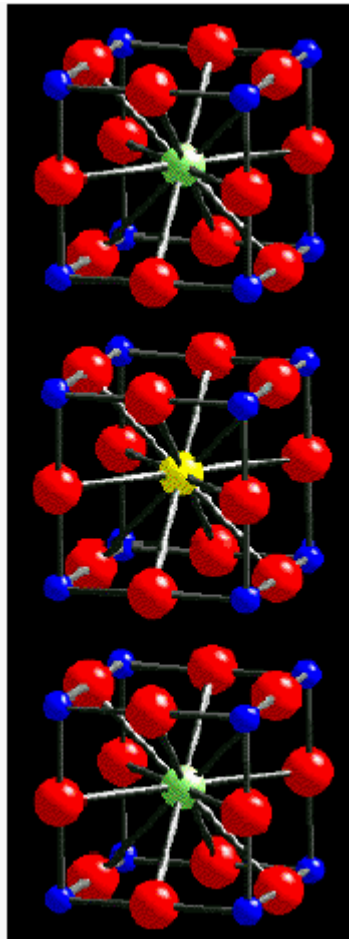
Supraconducteurs

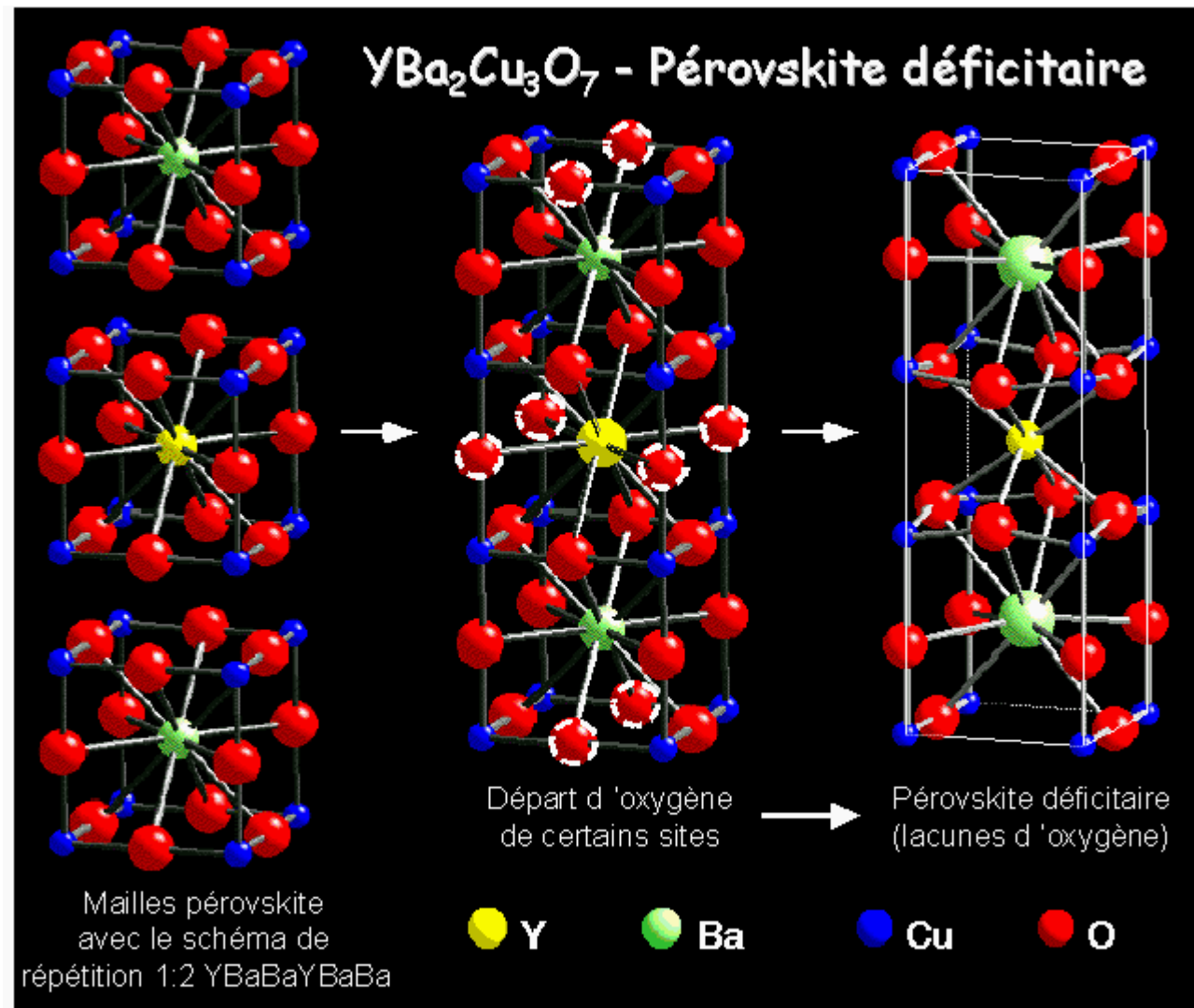
- ▣ A très basses températures, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux tels le plomb, le mercure ou certains oxydes changent radicalement.
- ▣ Ces matériaux deviennent supraconducteurs. Les supraconducteurs ont deux caractéristiques remarquables. Au-dessous d'une température critique T_c , **leur résistance électrique est nulle**. Ils présentent également l'**effet Meissner** : ils sont repoussés par un champ magnétique.
- ▣ Ce phénomène, découvert il y a cent ans, est une manifestation particulièrement marquante de la physique quantique à l'échelle humaine : les nombreux électrons du matériau se regroupent dans une même onde quantique qui s'étend sur de très grandes distances.

2- Structures complexes structure type Pérovskite Supraconducteurs

Substitution dans la structure type pérovskite :

- ▣ **les oxydes supraconducteurs** : l'un des oxydes supraconducteurs les plus étudiés est les cuprates de baryum et d'yttrium de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (appelé familièrement « 123 ») ~~qui présentent des propriétés de supraconduction (conduction électrique avec une résistance nulle) à $T < 93^\circ\text{K}$. la description structurale de ces phases~~ peut être effectuée de la manière suivante :
 - La structure parfaite (AMO_3) correspondrait à la stœchiométrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ avec la substitution d'un tiers des ions Ba^{2+} par des ions Y^{3+} . Ceci entraînerait l'existence d'un ion Cu^{3+} et de 2 ions Cu^{4+} par motif $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$.
 - La présence d'ions Cu^{4+} est évitée par un déficit du réseau en ions O^{2-} et la composition est intermédiaire entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ soit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



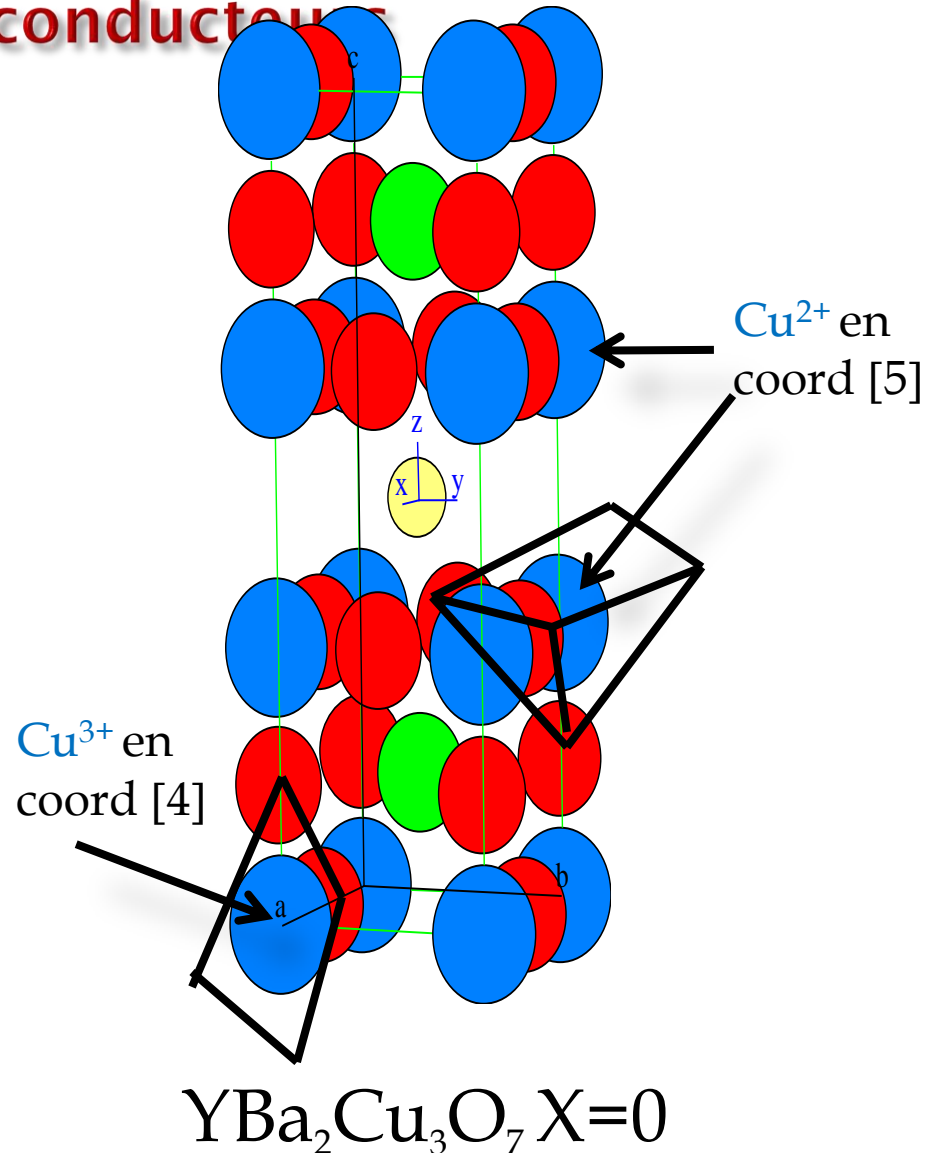


2- Structures complexes structure type Pérovskite

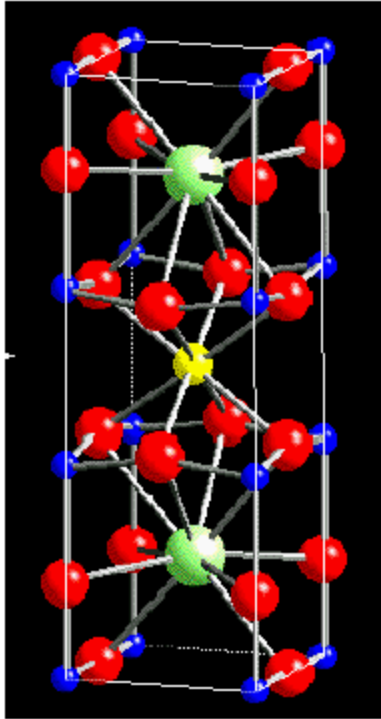
Supraconducteur



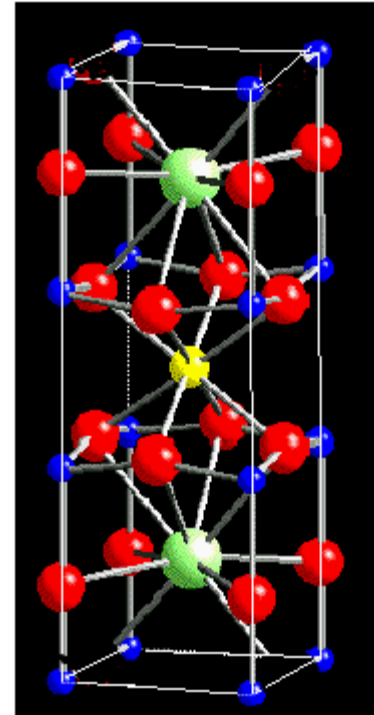
Pour $x = 0$ la neutralité électrique du réseau implique l'existence de 2 ions Cu^{2+} et d'un ion Cu^{3+} par motif. Les ions oxygène manquent sur les arêtes verticales de la partie centrale de la maille et sur deux arêtes horizontales au sommet et à la base de la maille. La structure comporte des feuillet d'ions Cu^{2+} en coordination 5 (pyramide à base carrée) et des chaînes d'ions Cu^{3+} en coordination 4 (Plan-carré).



2- Structures complexes structure type Pérovskite Supraconducteurs



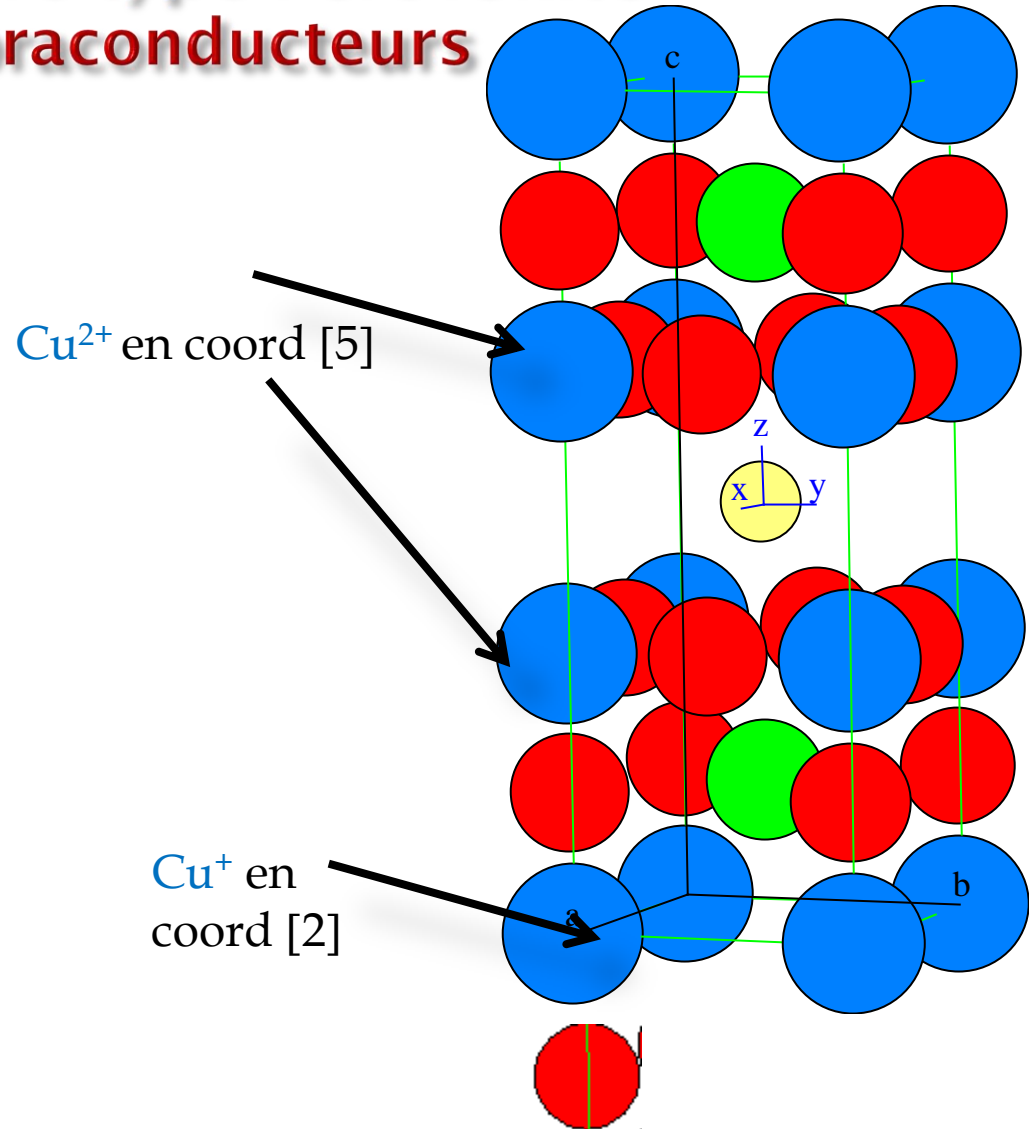
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
 $X=0$

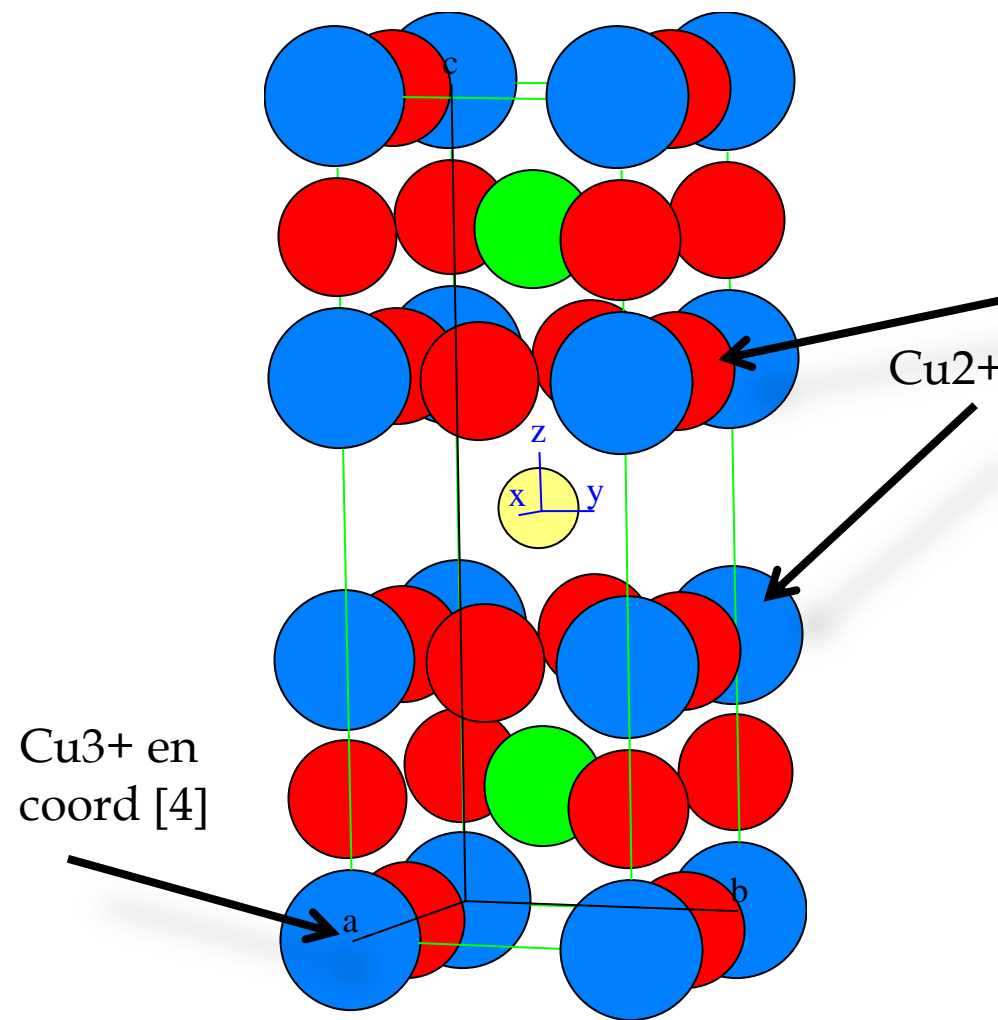


$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
 $X=1$

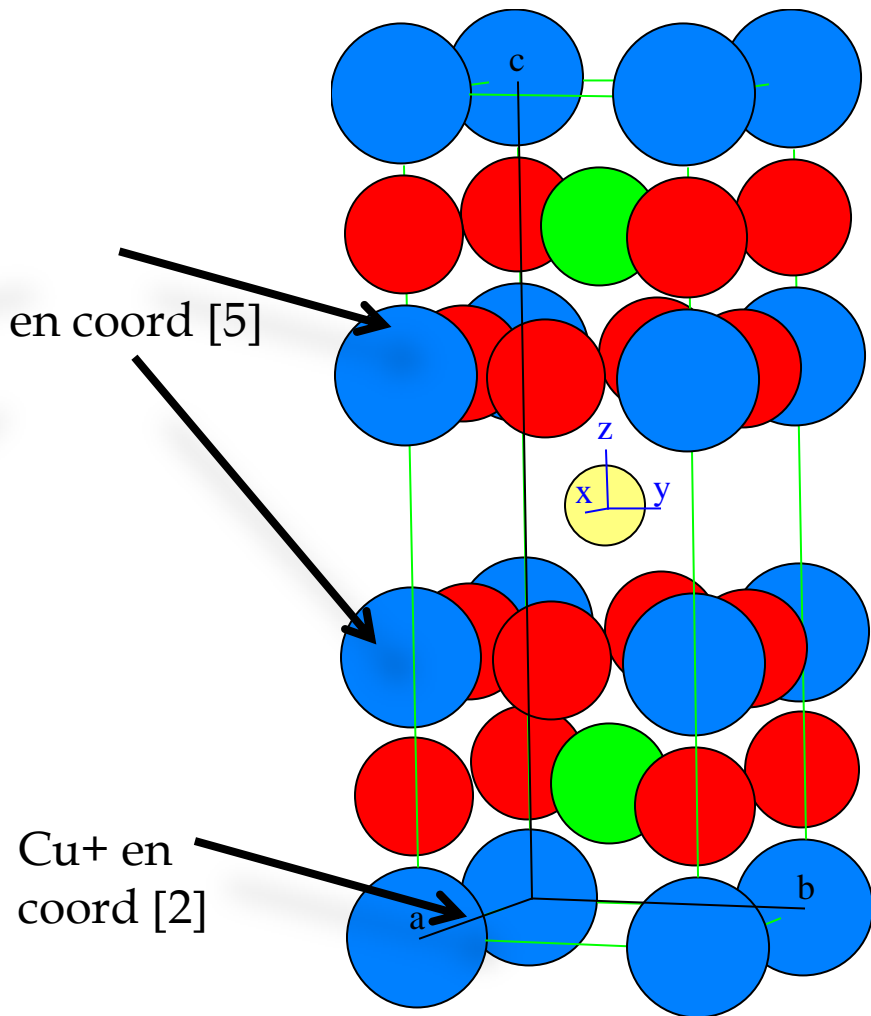
2- Structures complexes structure type Pérovskite Supraconducteurs

▣ Pour $x = 1$, la maille comporte 2 ions Cu^{2+} et un ion Cu^+ . Il manque alors 1 ion O^{2-} sur les arêtes horizontales au sommet et à la base de la maille en plus de ceux déjà manquant pour $x = 0$. Les ions Cu^{2+} forment toujours les feuillets de pyramides à base carrée reliées par les ions Cu^+ en coordination 2.





YBa₂Cu₃O₇
X=0



YBa₂Cu₃O₆
X=1

2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

- ▣ Le **spinnelle** est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie. Celui de couleur rouge a longtemps été confondu avec le rubis, ce qui lui vaut une grande quantité de synonymes. Ses principaux pays producteurs sont le Sri Lanka, la Birmanie et le Tadjikistan.
- ▣ La première description a été réalisée en 1546 par Georg Bauer, dit Georgius Agricola. Le nom dérive du latin spina, « épine », en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes. La structure spinnelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915); une description détaillée de cette structure a été donnée par plusieurs auteurs .

Cristaux de spinnelle dans leur gangue de calcite blanche.



2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

- ▣ **Spinnelle AM_2O_4** : Le métal **bivalent** **A** peut être Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, et le métal **trivalent** **M** : Al, Fe, Cr, V, Ga, In.
- ▣ Dans les oxydes de structure spinnelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation M. Trois types de Spinnelle :

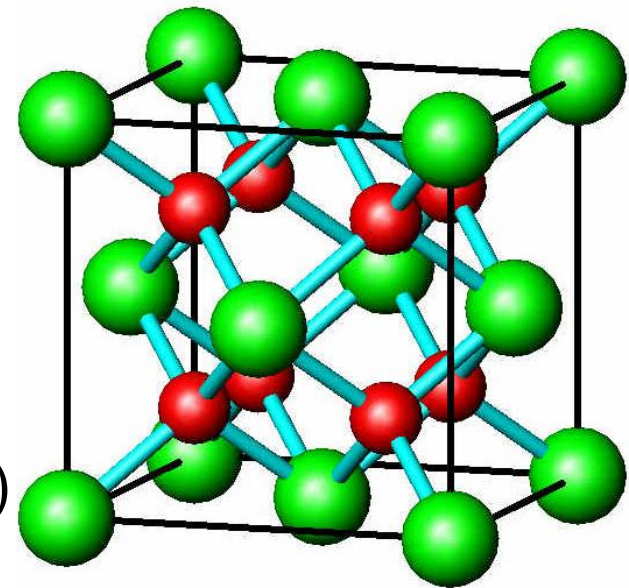
a- Spinnelle Directe : $A_T[M_2]_O O_4$

Exemple : $MgAl_2O_4$

b- Spinnelle Inverse : $M_T[AM]_O O_4$

Exemples : $MgIn_2O_4$ ($In[MgIn]O_4$)

Fe_3O_4 ($Fe^{3+}[Fe^{2+} Fe^{3+}]O_4$)



2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

c- Spinnelle Intermédiaire : $[M_{2\lambda}A_{(1-2\lambda)}]_T[A_{2\lambda}M_{(2-2\lambda)}]_O O_4$

Pour un spinnelle normal $\lambda = 0$, pour un spinnelle intermédiaire $0 < \lambda < 0,5$ et pour un spinnelle inverse $\lambda = 0,5$

Exemples de structure spinnelle :

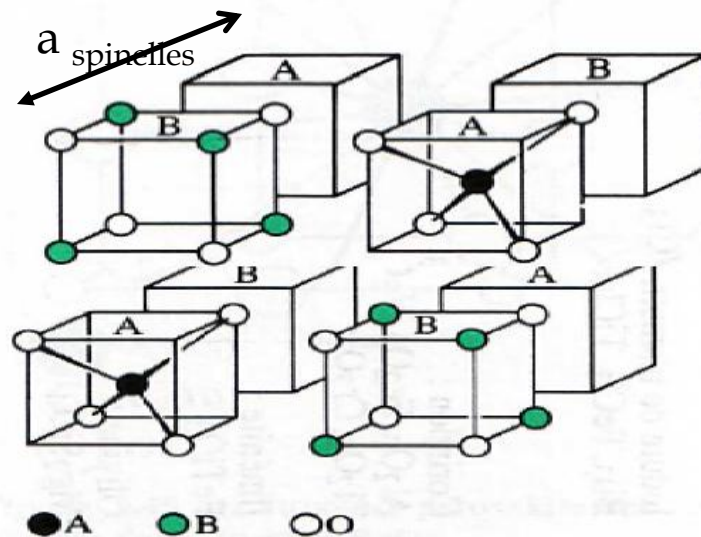
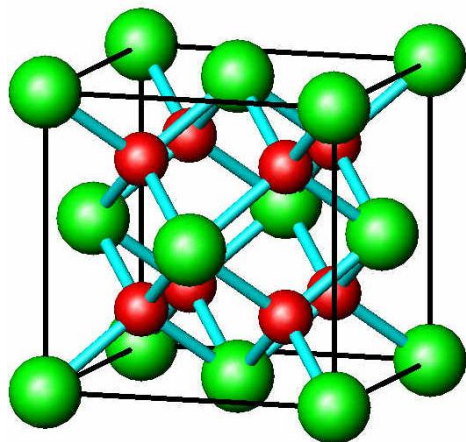
- ▣ **Type Direct :** $NiCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, MgV_2O_4 , $CuMn_2O_4$
- ▣ **Type Inverse :** $CuFe_2O_4$, $CuGa_2O_4$, Fe_3O_4 ,

AB_2O_4	Spinnelle 2-3	Spinnelle 4-2
Normal	$MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ $MgCr_2O_4$, Co_3O_4	
Inverse	Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$	$TiZn_2O_4$, $SnCo_2O_4$

2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

- La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AM_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous allons définir dans la suite la plus petite maille multiple cubique.
- Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites M et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites M sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupements formulaires de type AM_2O_4 .



2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

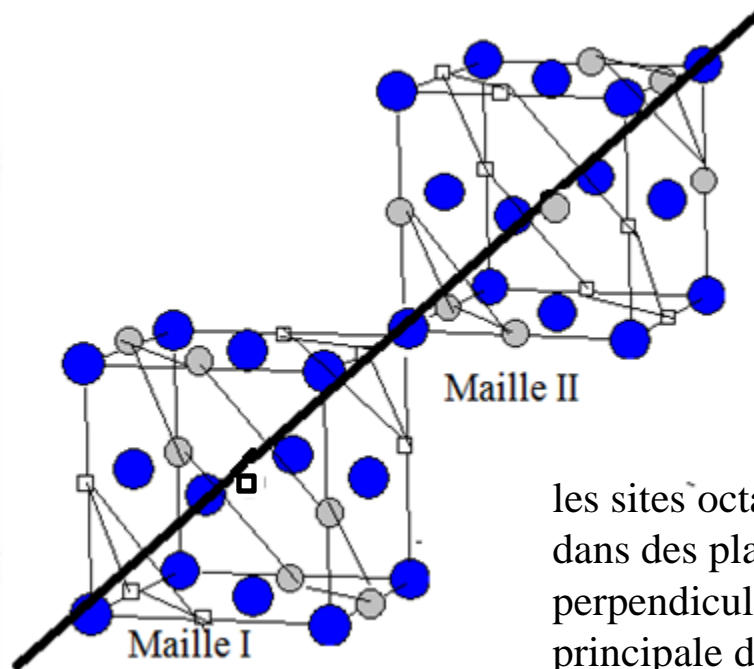
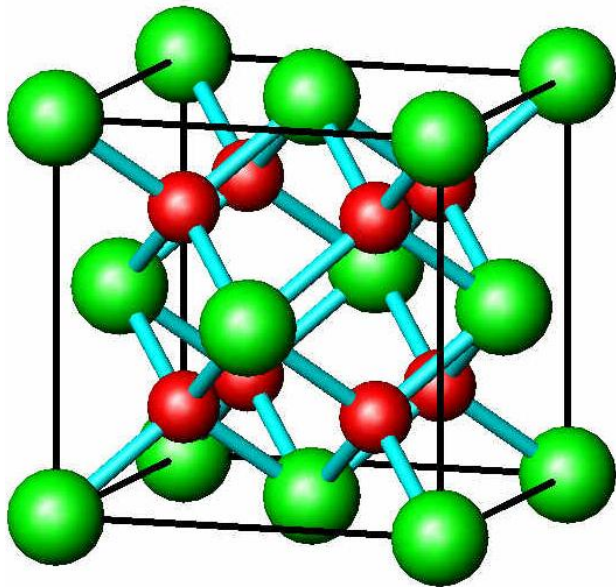
Description générale La structure spinelle



O^{2-} : occupent CFC

A^{2+} : 1/8 des sites tétraédriques

M^{3+} : 1/2 des sites octaédriques



les sites octaédriques sont ordonnées dans des plans empilés perpendiculairement à la diagonale principale du cube.

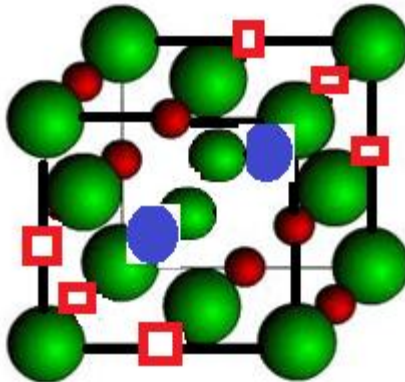
Un plan cationique sur deux est vide.

2- Structures complexes

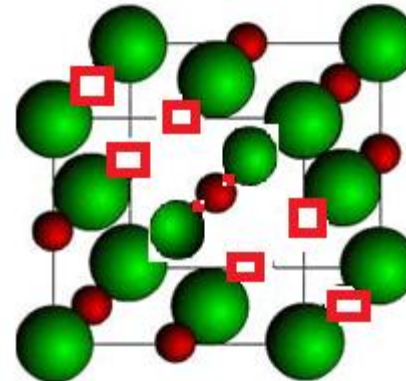
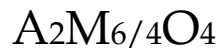
Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

Description générale La structure spinelle

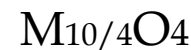
- On note a_{spinelle} le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $a' = a/2$.
- AM_2O_4
 - O^{2-} : occupent CFC
 - A^{2+} : 1/8 des sites tétraédriques
 - M^{3+} : 1/2 des sites octaédriques



Maille A



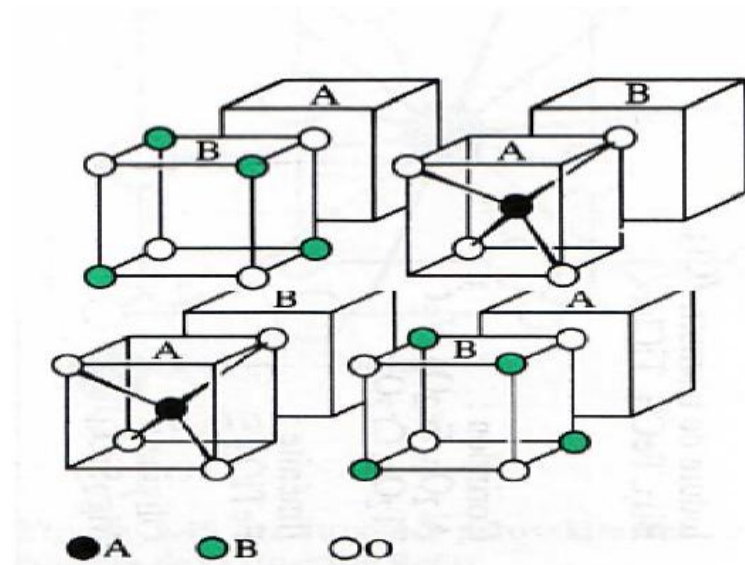
Maille B



2- Structures complexes

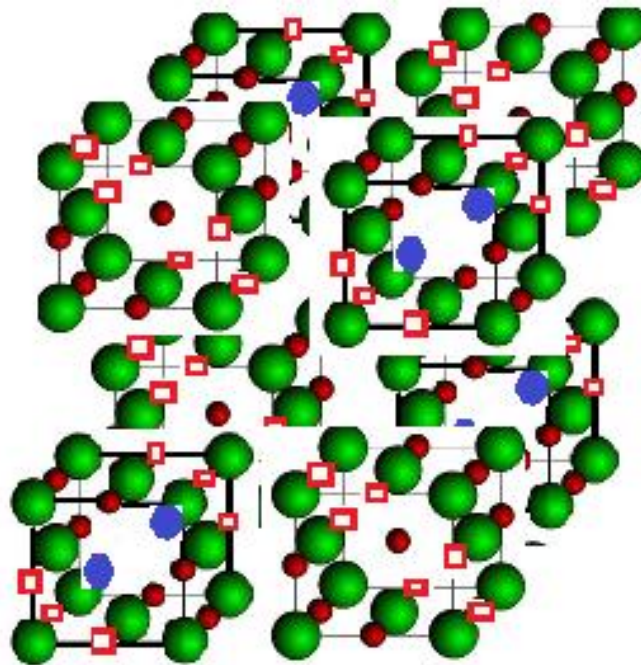
Composés de type AM_2O_4 Spinnelle

- ▣ La maille spinelle comprend
- ▣ 4 mailles A et 4 mailles B disposées d'une façon ordonnée
- ▣ $A_8M_{16}O_{32} = 8 AM_2O_4$
- ▣ 8 motifs/maille



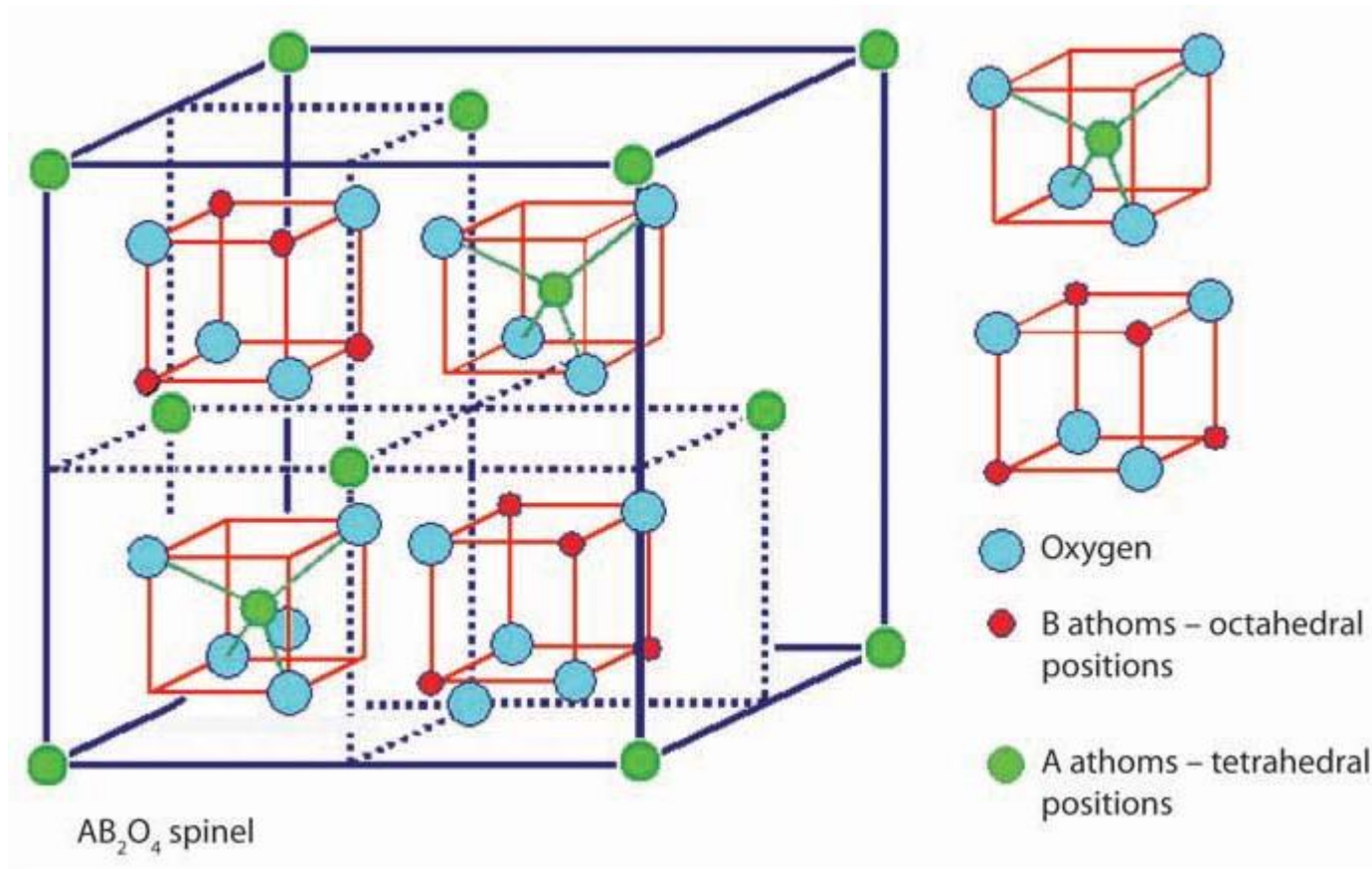
2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle



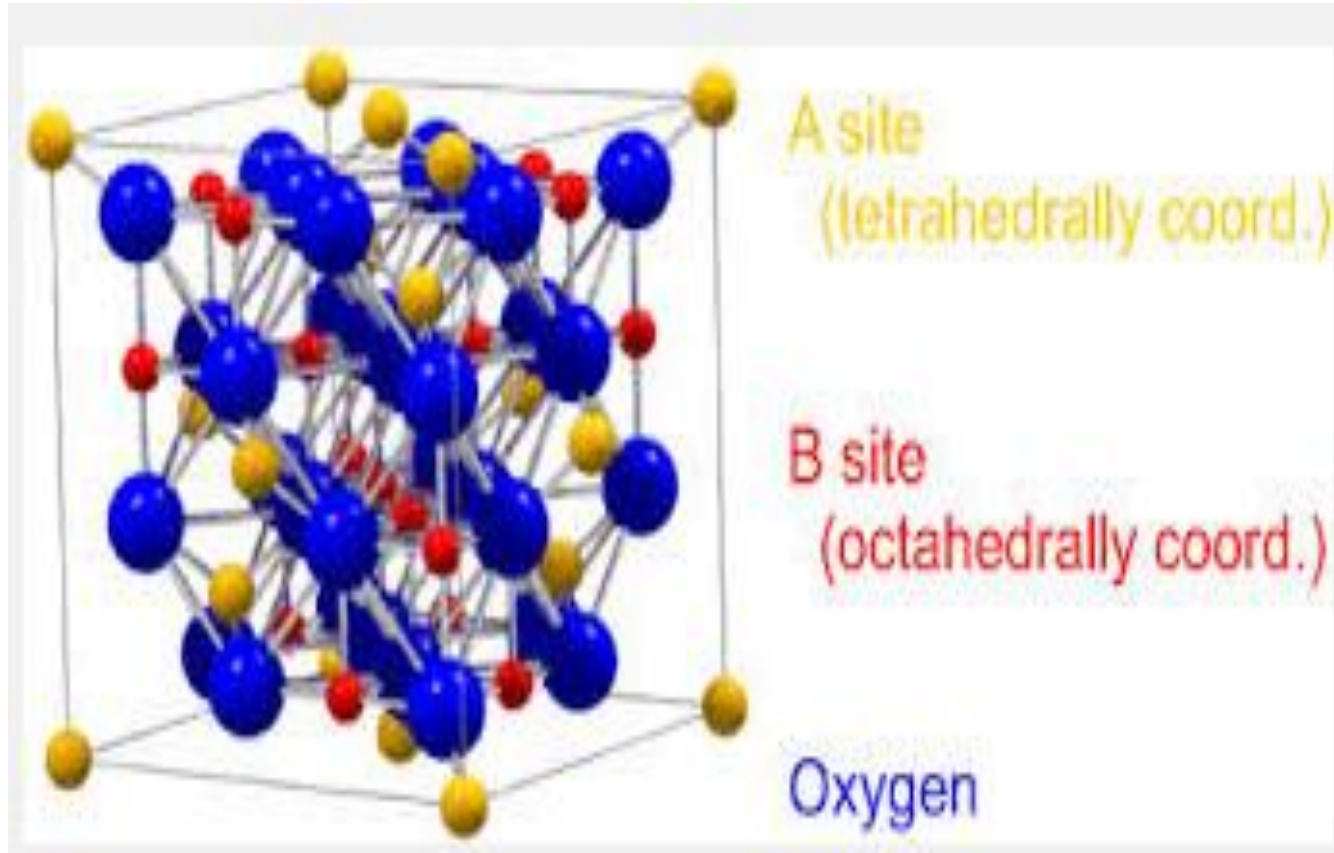
2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle



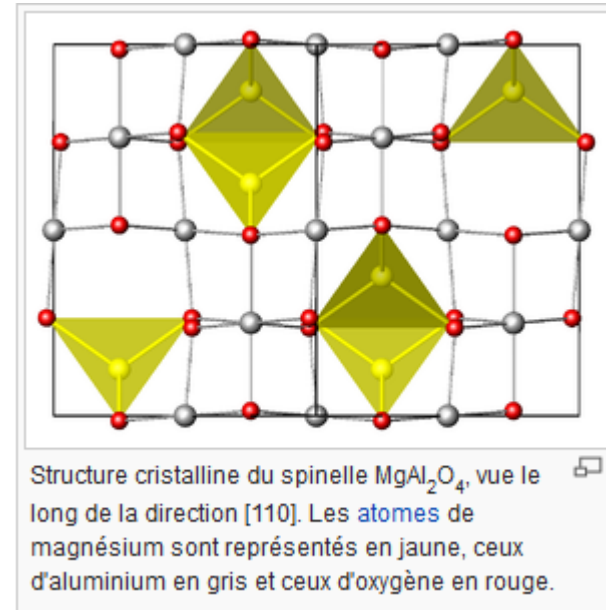
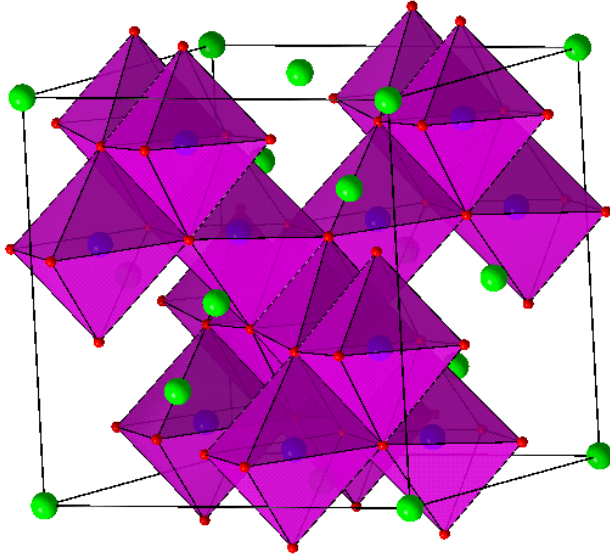
2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle



2- Structures complexes

Composés de type AM_2O_4 Spinnelle



Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cations dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal.

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle

Rappel sur les propriétés des atomes :

- ▣ A chaque électron d'un atome ou ion correspond un moment magnétique. Lorsque la somme des moments est nulle; c'est le cas où tous les e- sont appariés; l'atome est diamagnétique.
- ▣ A chaque e- non apparié correspond un moment magnétique non nul:

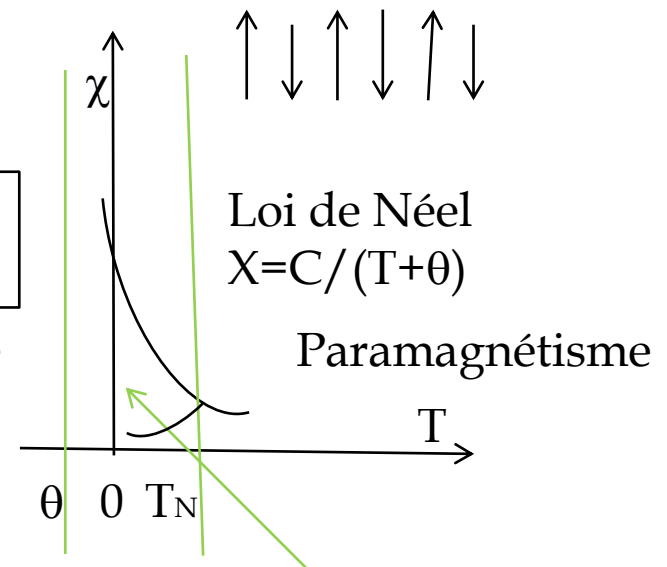
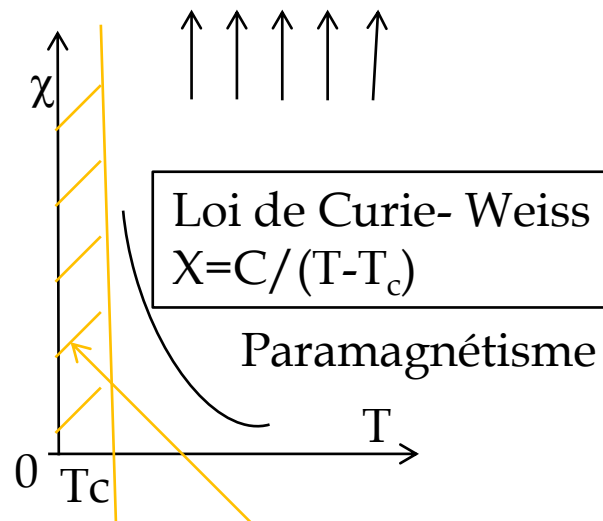
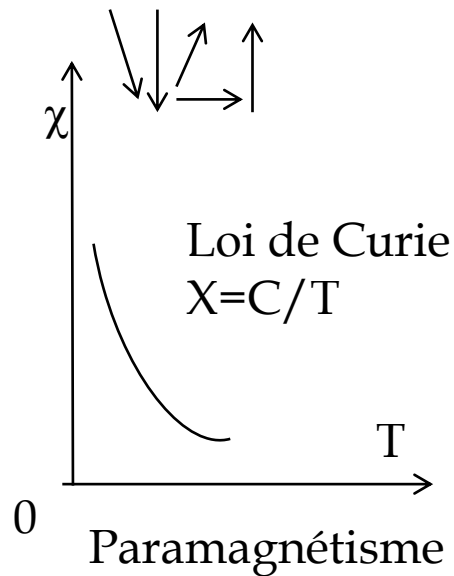
$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$$

où n est le nombre d'électrons célibataires, S est le spin total.

- ▣ Diamagnétisme: pas d'e- célibataires

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle



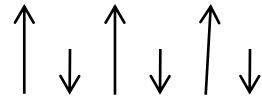
Paramagnétisme : toutes les substances qui possèdent des orbitales partiellement remplies sont paramagnétiques : les éléments de transition 3d et terres rares 4f.

Ferromagnétisme et **antiferromagnétisme** : pour certaines substances, on constate qu'au dessous d'une certaine température, le comportement paramagnétique disparaît et laisse place à une zone où existe une aimantation, spontanée qui provient de l'alignement soit parallèle des moments magnétiques des atomes; c'est le ferromagnétisme; soit antiparallèle c'est l'antiferromagnétisme

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle

Ferrimagnétisme :



- ▣ L'existence de deux sous-réseaux magnétiques qui sont dus à l'existence de deux types de sites entraînent un alignement des moments magnétiques dans chaque type de site. Et par conséquent un moment résultant non nul.
- ▣ Le composé Fe_3O_4 présente une aimantation à température ambiante (c'est un aimant) ; il faut chauffer au dessus de $T_C = 585^\circ\text{C}$ pour faire disparaître l'aimantation donc passer d'un caractère ferrimagnétique à paramagnétique.

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle

- ▣ $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$
- ▣ Sites octaédriques : $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$: $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
- ▣ Sites tétraédriques : $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$
- ▣ Le ferrimagnétisme résulte d'un couplage entre les moments portés par les ions des sites octaédriques et les ions des sites tétraédriques.
- ~~▣ Il en résulte que l'aimantation théorique correspond à $M = S_{[6]} - S_{[4]}$~~
- ▣ soit $M = S_{(\text{Fe}^{2+})} = 4,9\mu_B$ puisque Fe^{2+} est un ion d^6 (donc $n=2S=4$) et $\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$
- ~~▣ Résultat en bon accord avec l'expérience $M_{\text{exp}} \simeq 4.5 \mu_B$~~

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle

- ▣ L'intérêt de cette structure est lié aux propriétés magnétiques présentées par les ferrites spinelles AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, \dots$).
- ▣ $ZnFe_2O_4$ est un spinelle direct présentant la distribution cationique $(Zn)[FeFe]O_4$
- ▣ Ce composé est **ANTIFERROMAGNETIQUE** pour $T_N < 15\text{ K}$; les moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} sont opposés d'un octaèdre à l'autre donc pas d'aimantation.

2- Structures complexes

Magnétisme dans les composés à structure spinelle

Autres exemples :

- ▣ On peut facilement prévoir que pour NiFe_2O_4 (spinelle inverse) le moment magnétique attendu est $2.8 \mu_B$.
- ▣ Ces valeurs, en bon accord avec les valeurs expérimentales, montrent tout l'intérêt de la connaissance de la structure spinelle pour comprendre ces propriétés.
- ▣ La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques.
- ▣ Les plus marquées sont celles des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les sites tétraédriques ; et celles des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} pour les sites octaédriques.

3- Non stœchiométrie

▣ Non stœchiométrie :

- ▣ Dans un corps composé qui contient deux éléments, si la proportion de ces deux éléments est identique à celle du groupement formulaire, on dit que le composé est stœchiométrique. Si les défauts modifient la composition du cristal, le composé est non stœchiométrique.
- ▣ Le cas le plus classique est l'oxyde de fer FeO dont la formule est en fait Fe_{1-x}O . Cette absence de stœchiométrie entière vient du fait que cet oxyde de fer possède une proportion importante de fer(III) parmi les fer(II), et qu'il faut, pour respecter l'électroneutralité de l'oxyde, moins d'ions fer que d'ions oxyde.
- ▣ Suivant des conditions expérimentales le déficit en atome de fer peut aller jusqu'à $\text{Fe}_{0.862}\text{O}$.

3- Non stœchiométrie

Cristal parfait

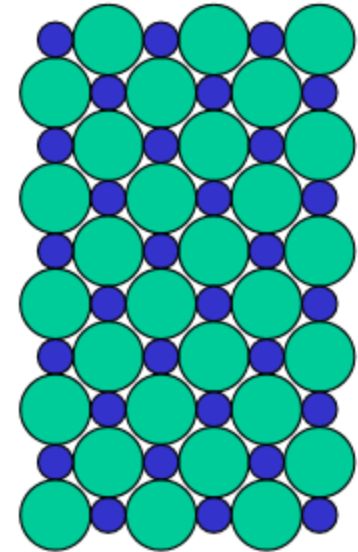
■ Le cristal parfait : Dans une structure cristalline idéale, même arrangement autour des atomes, périodicité non perturbée = pas de défauts. **Le cristal parfait est infini et parfaitement ordonné 3D**, or la surface des cristaux peut être essentielle (Alumine, anodisation) mais aussi les défauts internes du cristal qui peuvent avoir un rôle crucial dans la conduction et les autres propriétés physiques des cristaux.

- Un Cristal parfait n'existe pas (notamment au dessus de 0 K), agitation thermique → présence de défauts (modification local de l'arrangement 3D du cristal parfait) qui modifient propriétés macro du cristal.

Certains influent sur la résistance mécanique (défauts étendus), d'autre sur les propriétés physicochimiques (défauts ponctuels). Défaut intrinsèque (dislocation), extrinsèque (impureté) → couleur à certaines pierres précieuses.

Conclusion : On montre en thermodynamique statistique que l'enthalpie libre d'un réseau cristallin parfait est infiniment grande, un tel cristal ne peut donc jamais exister, sauf au zéro absolu, et des défauts se créent dans sa structure (L'existence même de la surface extérieur du solide constitue en soi un défaut par rapport au cristal parfait infini dans toutes les direction).

Cristal parfait :
Structure type MX (M^+X^-)
(1:1)



3- Non stœchiométrie

Cristal réel

Les défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins. Les propriétés des cristaux sont classées en deux catégories :

1) Les propriétés intrinsèques : liées à la structure atomique du cristal et à sa symétrie:

- **piézoélectricité** (est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique)

- **biréfringence** (propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope)

Ces propriétés sont modifiées par la présence de défauts : les conductibilités thermique et électrique des métaux, les phénomènes de croissance cristalline, la susceptibilité magnétique, etc....

2) Les propriétés extrinsèques : liées à la présence des défauts:

- comportement sous l'effet de contraintes appliquées (propriétés mécaniques)
- coloration/ centres colorés
- propriétés de diffusion (propriétés thermiques)
- réactions chimiques entre solides...

3- Non stœchiométrie

Les défauts

Les différents types de défauts

Il existe quatre sortes de défauts cristallins : défauts ponctuels, défauts linéaires, défauts plans et défauts à trois dimensions

1) Les défauts à 0-D

Affectent la structure sur quelques atomes isolés (faible volume, dimensions de l'ordre des distances interatomiques)

- les défauts ponctuels (*lacunes, interstitiels, atomes d'impuretés, etc.*)
- les défauts électroniques (*électrons, trous positifs...*) ou leurs associations

2) Les défauts linéaires (1-D)

dont deux dimensions sont petites et la troisième grande
Ils s'étendent suivant une ligne (une seule rangée d'atomes touchée à la fois)

- dislocations coin ou vis*

3- Non stœchiométrie

Les défauts

3) les défauts plans (2D)

Affectent un ou plusieurs plans du cristal:

- *fautes d'empilement*
- *joint de grains*
- *surface de macle*
- *nucléation en surface*

4) Les défauts volumiques (3D)

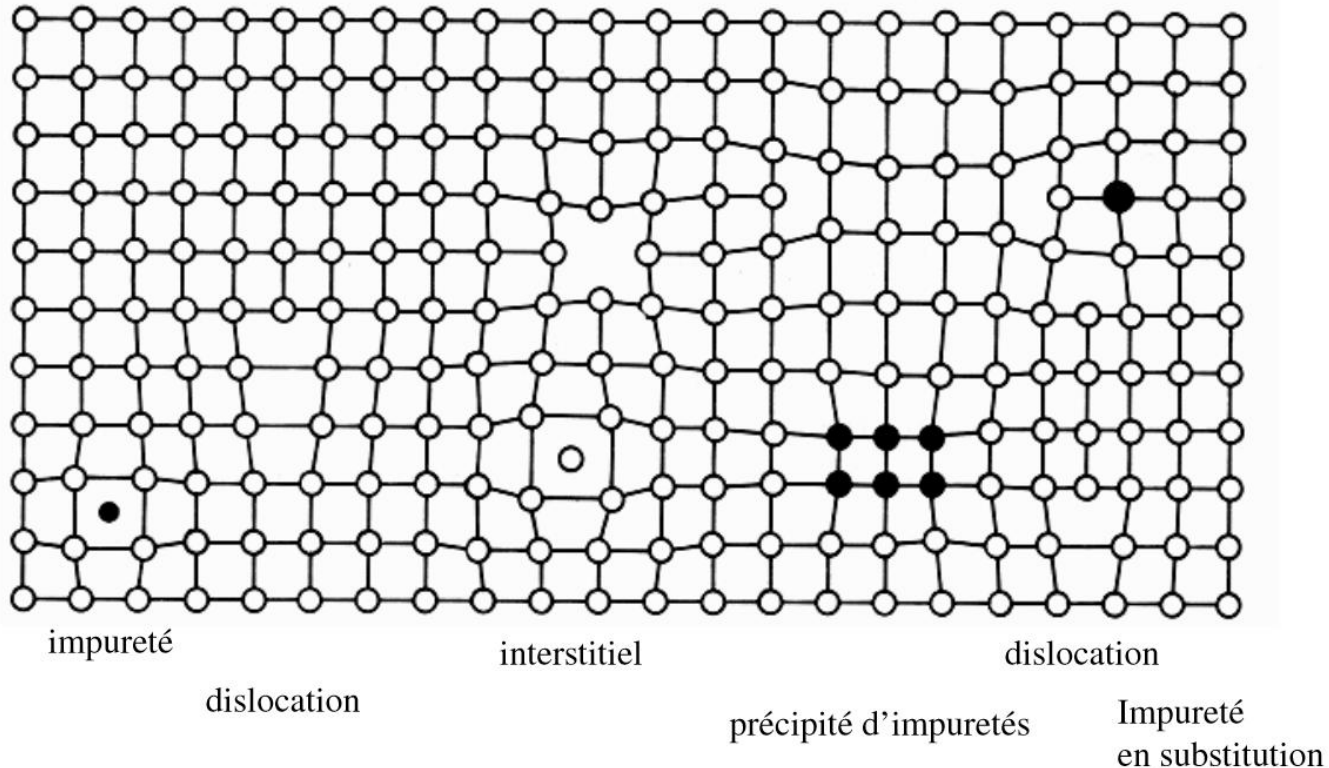
affectent des agrégats d'atomes:

- *contraintes élastiques d'origine externe ou interne*
- *précipités*
- *composés à plusieurs phases*

3- Non stœchiométrie

Les défauts

Différents types de défauts (1)



➡ Classification des défauts suivant leur **dimensionnalité**

3- Non stœchiométrie

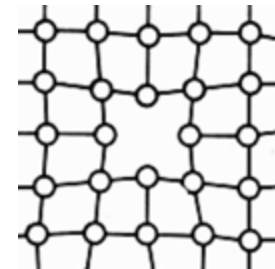
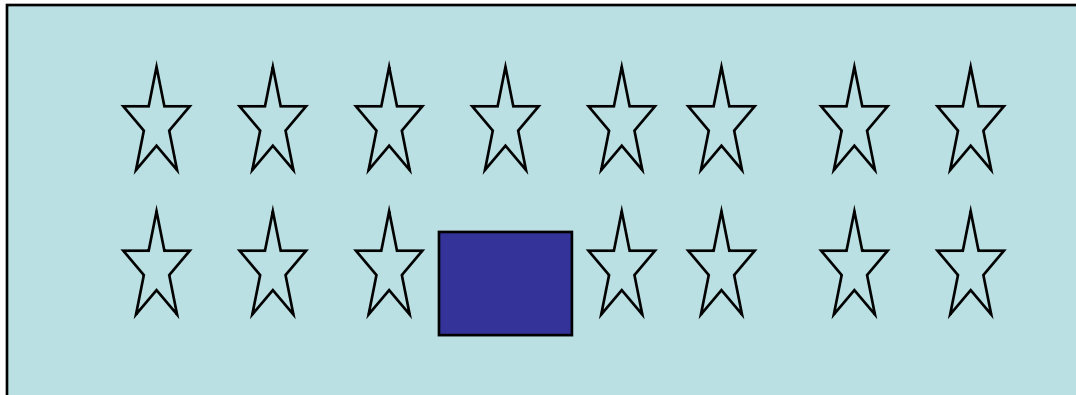
Les défauts 0-D

Les défauts 0-D = Les défauts ponctuels

Un défaut ponctuel entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés. Introduire un atome, c'est introduire une force. Ces défauts ponctuels entraînent donc des défauts autour d'un point

1) Les lacunes et les atomes en position interstitielle ou substitutionnelle

- **lacune** : absence d'ion dans un site normal du cristal

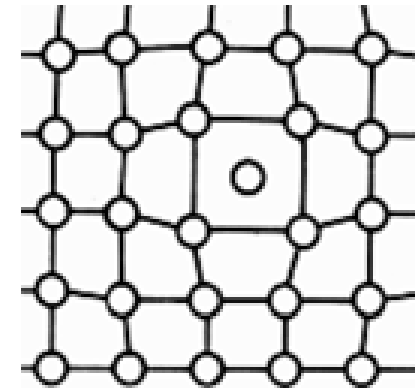
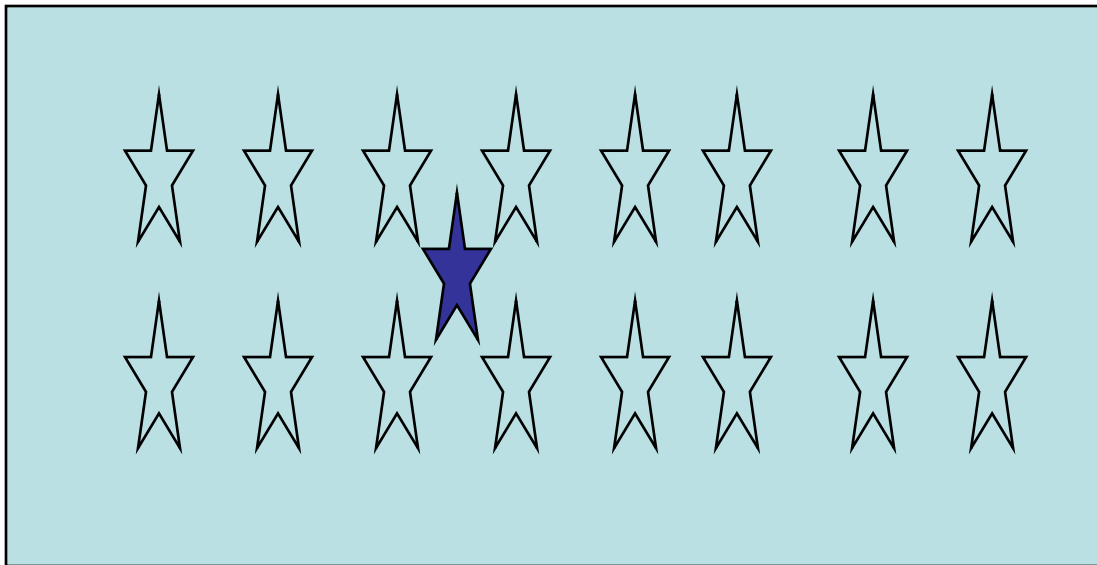


La présence de lacunes induit des charges non compensées dans le cristal = augmentation de l'énergie du cristal.

3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

- **atome en position interstitielle**: localisation d'un atome dans une position non conventionnelle dans le réseau du cristal parfait.
Déplacement des atomes voisins faible mais mesurable.



La présence d'atome en position interstitielle génère des distorsions locales qui vont induire une augmentation de l'énergie du cristal.

3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

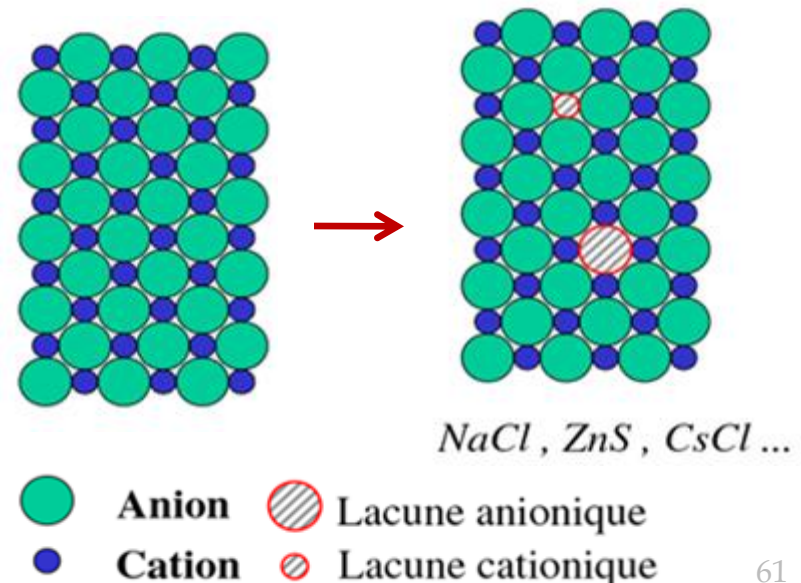
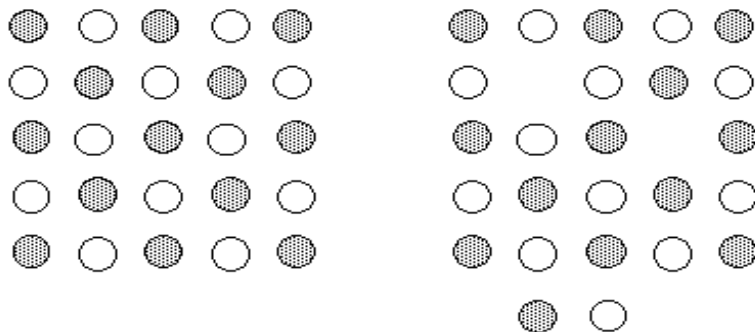
-les lacunes et interstitiels dans les cristaux ioniques

Le cristal doit rester neutre après la création d'une lacune or, on induit un déficit de charges local, donc une lacune ne peut être créée seule dans ce type de cristal

A) Les défauts de Schottky

Une **lacune de cation** va être corrélée avec une **lacune d'anion**, elles ne sont pas forcément adjacentes. Ces défauts se produisent à partir de la surface et se propagent dans le cristal.

Schottky Defect in a Stoichiometric lattice



3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

Le nombre n_t de lacunes en équilibre dans un matériau est fonction de la température comme l'indique l'équation suivante :

$$n_t = N \exp (- Q_t / kT)$$

N : nombre de site atomique

Q_t : représente l'énergie de formation d'une lacune

T : correspond à la température en kelvins

K : est la constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K
ou 8.62×10^{-5} eV/K

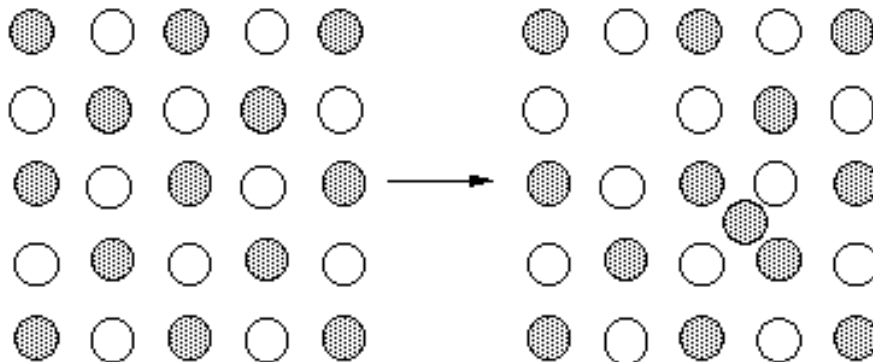
3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

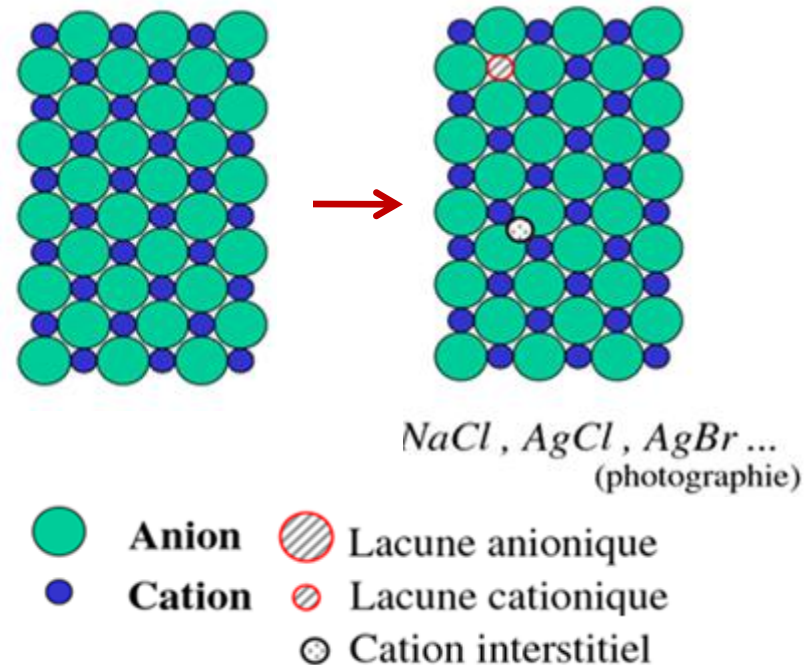
B) Les défauts de Frenkel : création de paire lacune - interstitiel

Un atome (de petite taille par rapport aux atomes du cristal) qui passe en position interstitielle va induire une lacune corrélée. La création spontanée d'une telle paire par agitation thermique est très peu probable car l'énergie nécessaire pour créer un interstitiel est de l'ordre de 5 eV; l'énergie à dépenser pour créer la lacune est environ 1 eV.

Frenkel Defect in a Stoichiometric Lattice



Frenkel Defects more common in Covalent Lattices, eg AgCl, where Ag goes in tetrahedral sites



3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

C) Les impuretés dans les cristaux

Un cristal n'est jamais totalement pur. Ce sont tous les atomes de natures différentes qui entrent dans la structure d'un cristal.

On peut aussi doper les cristaux pour modifier les propriétés électriques ou la couleurs par exemple.

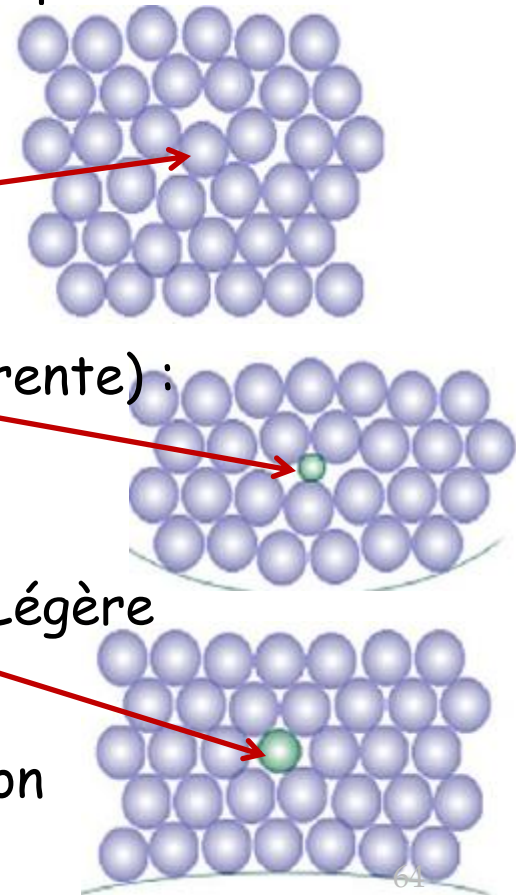
▪ Interstitiel (Atome en excès entre les sites cristallins du réseau):

- Auto-interstitiel (atome de même nature) :
Distorsion très forte du réseau ;
- Hétéro-interstitiel (atome de nature différente) :
impuretés (corps étrangers) ou éléments d'addition dans alliages.

—————→ Solution solide d'insertion

▪ Remplacement (Atome étranger de substitution) : Légère distorsion du réseau provoqué par la dimension différente des atomes.

—————→ Solution solide de substitution



3- Non stœchiométrie Les défauts 0-D



Coloration de l'olivine par incorporation d'impuretés de Fe^{2+} = Vert



Coloration de l'azurite par des impuretés de Cu^{2+}

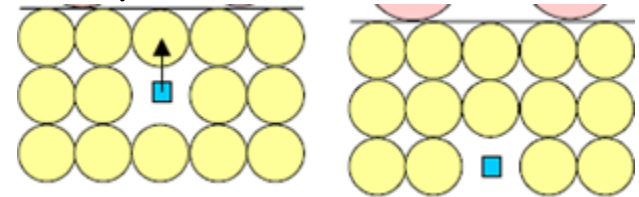
3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

Déplacement des défauts dans les cristaux

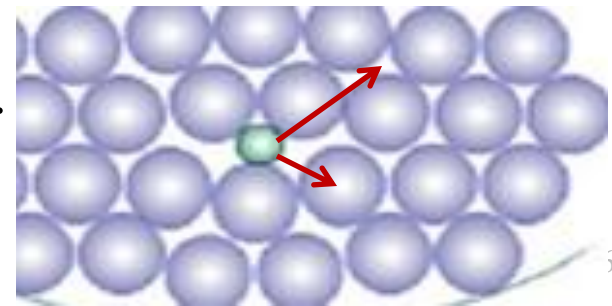
Le mouvement des défauts ponctuels permet le transport des charges dans les cristaux ioniques.

cas des lacunes: un atome ou un ion voisin de la surface vient se placer en surface et laisse un site inoccupé (une lacune) qui se propage ensuite à l'intérieur du cristal : sous l'action de l'agitation thermique, un atome ou ion voisin « saute » dans la position restée vacante, laissant à son tour une lacune, etc...



Cas des interstitiels: deux possibilités

- saut direct d'une position interstitielle à une autre
- saut par remplacement, l'interstitiel vient prendre la place d'un atome ou ion en position normale qui occupe à son tour une position interstitielle.

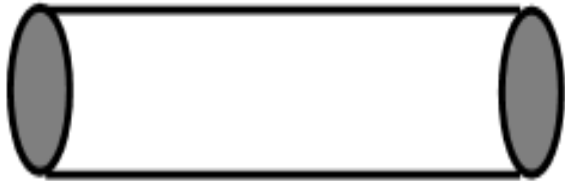


3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

Importance des lacunes FeO :

Expérience : A chaud (entre 500 et 1000°C)



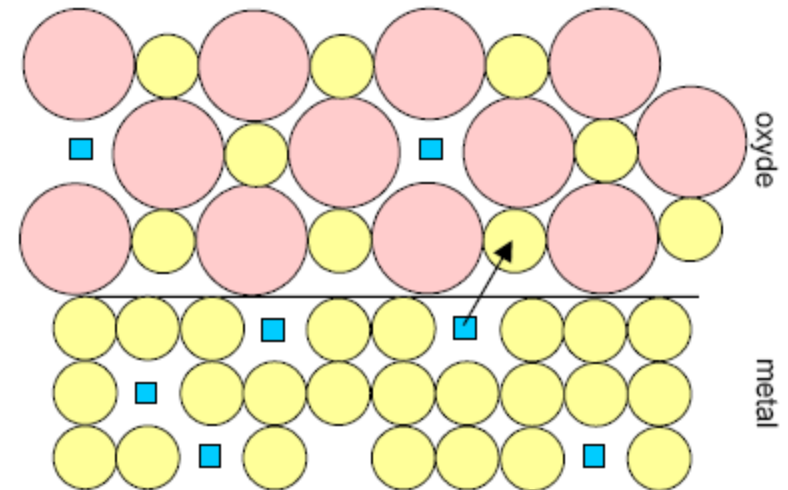
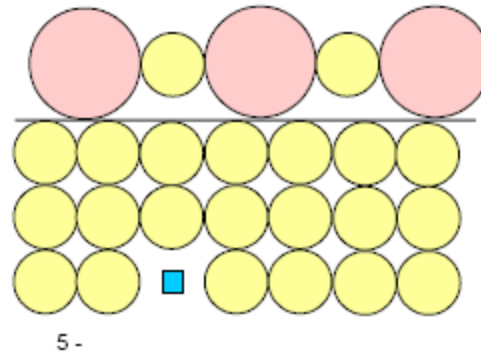
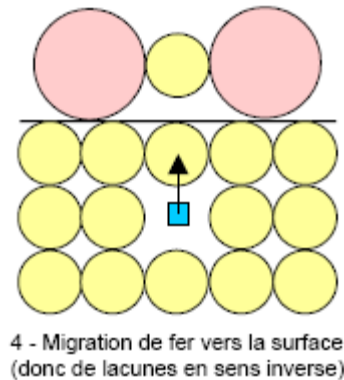
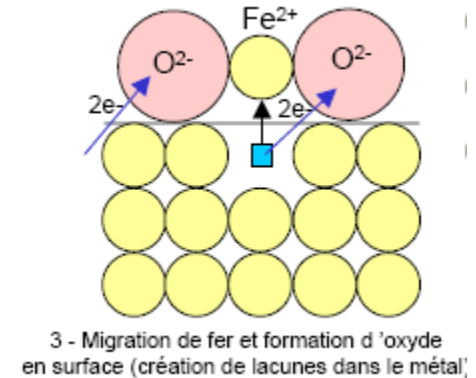
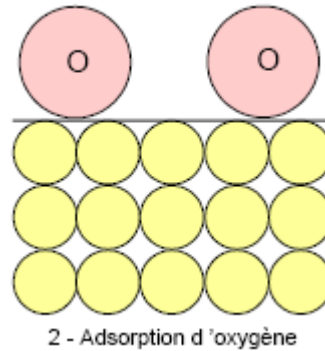
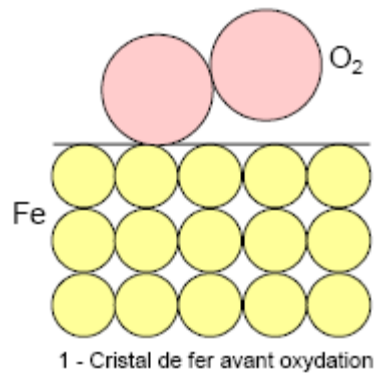
Avant oxydation : cylindre de fer



Après oxydation : tube de fer

3- Non stœchiométrie Les défauts 0-D

Explication :



3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

Défauts extrinsèques

Le dopage d'un cristal consiste à modifier sa composition en y ajoutant en faible quantité un autre élément sans modifier la structure cristalline. On utilise cette technique pour produire des composés non stœchiométriques aux propriétés remarquables.

Ainsi, dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage du silicium avec un élément plus riche en électrons tel que le phosphore conduit à une conduction par électrons. On obtient alors un semi-conducteur dit "de type n". Inversement le dopage avec un élément comportant moins d'électrons tel que le bore entraîne un déficit d'électrons et une conduction "par trous" caractéristique d'un semi-conducteur dit "de type p".

3- Non stœchiométrie

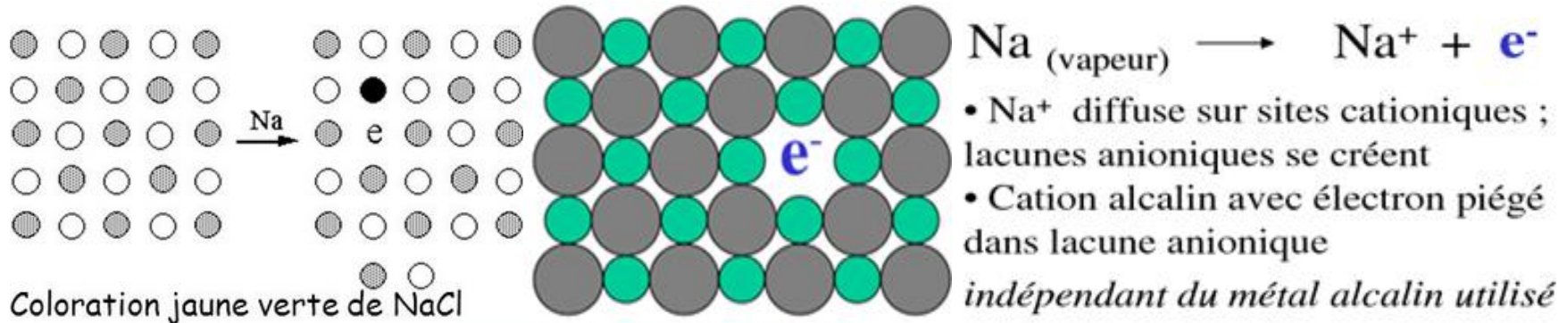
Les défauts électroniques (0-D)

Les centres colorés (liés à des défauts ponctuels)

- Halogénures alcalins (NaCl, KCl ...) : clairs et transparents
- Irradiation (ou chauffage dans métal alcalin) :

NaCl devient jaune-orangé, KCl violet, KBr bleu-vert ...

Centres F : découverts en 1938



Lacune anionique, occupée par un électron partiellement délocalisé sur les cations les plus proches voisins de la lacune

- Défaut \approx objet hydrogénoïde \longrightarrow niveaux d'E et absorptions optiques
- d'autres types de centres colorés : **centres M** (association de 2 centres F), **centres F_A**, **centres R**, **centres H** ...

3- Non stœchiométrie

Les défauts électroniques (0-D)

- L'**émeraude** : $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ Aluminosilicate de béryllium coloration allochromatique vert intense due à la présence d'**impuretés** : Cr^{3+} (béryl vert chromifère) (parfois V^{3+} -émeraudes vanadifères-)



- L'**améthyste** : Variété de quartz SiO_2 de couleur violette coloration résulte d'un centre coloré : ion Fe^{3+} , **substituant** quelques ions Si^{4+} ; au-delà de 250°C décoloration (reste une coloration jaune - citrine - ou verte de type allochromatique : Fe^{2+} ou Fe^{3+} à l'état de traces)

Allochromatiques : se dit des gemmes colorées par des impuretés sans lesquelles elles seraient d'une autre couleur.

3- Non stœchiométrie

Les défauts 0-D

modification des propriétés volumiques des cristaux

La production de défauts ponctuels = variation de volume
Contraction ou dilatation des mailles voisines et répercussion
à travers tout le cristal

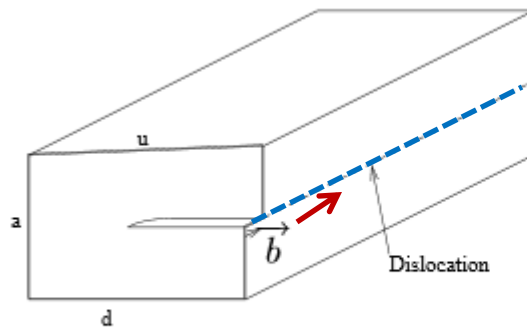
Il s'ensuit une variation moyenne du volume de la maille
cristalline qui peut être mesuré par diffraction des RX

3- Non stœchiométrie

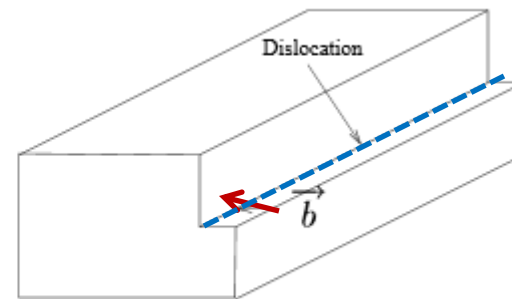
Les défauts linéaires (1-D)

Dislocations coins et vis

■ Une dislocation est un défaut 1D qui apparaît lors d'un glissement d'une partie du cristal. On caractérise une dislocation par le vecteur de glissement, appelé vecteur de Burgers, souvent noté \vec{b} . La portée d'une dislocation est typiquement de quelques mailles, environ 3 nm. On distingue deux cas : dans les dislocations vis, le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation, alors qu'il est perpendiculaire dans les dislocations coin. Ces deux cas sont représentés sur la figure ci-dessous :



Dislocation vis

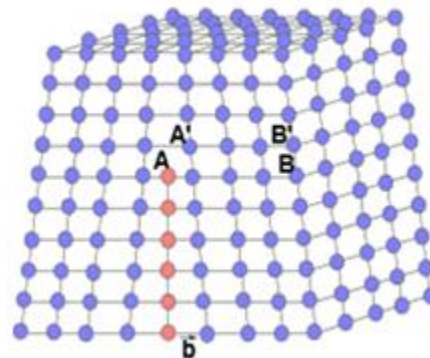
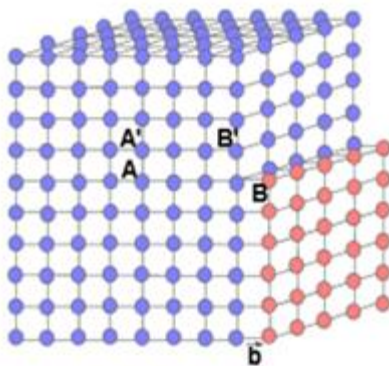
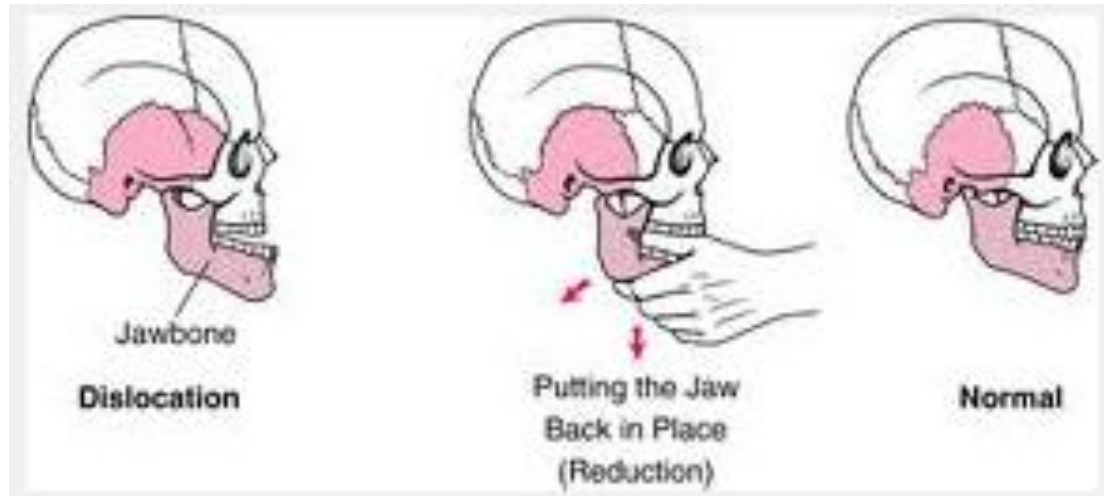


Dislocation coin

3- Non stœchiométrie

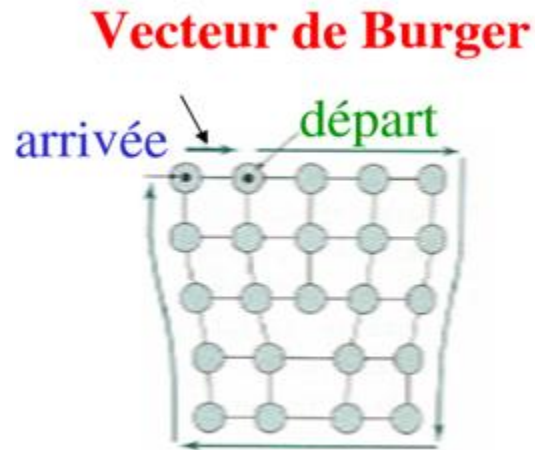
Les défauts linéaires (1-D)

Dislocations coins et vis



3- Non stœchiométrie

Les défauts linéaires (1-D)

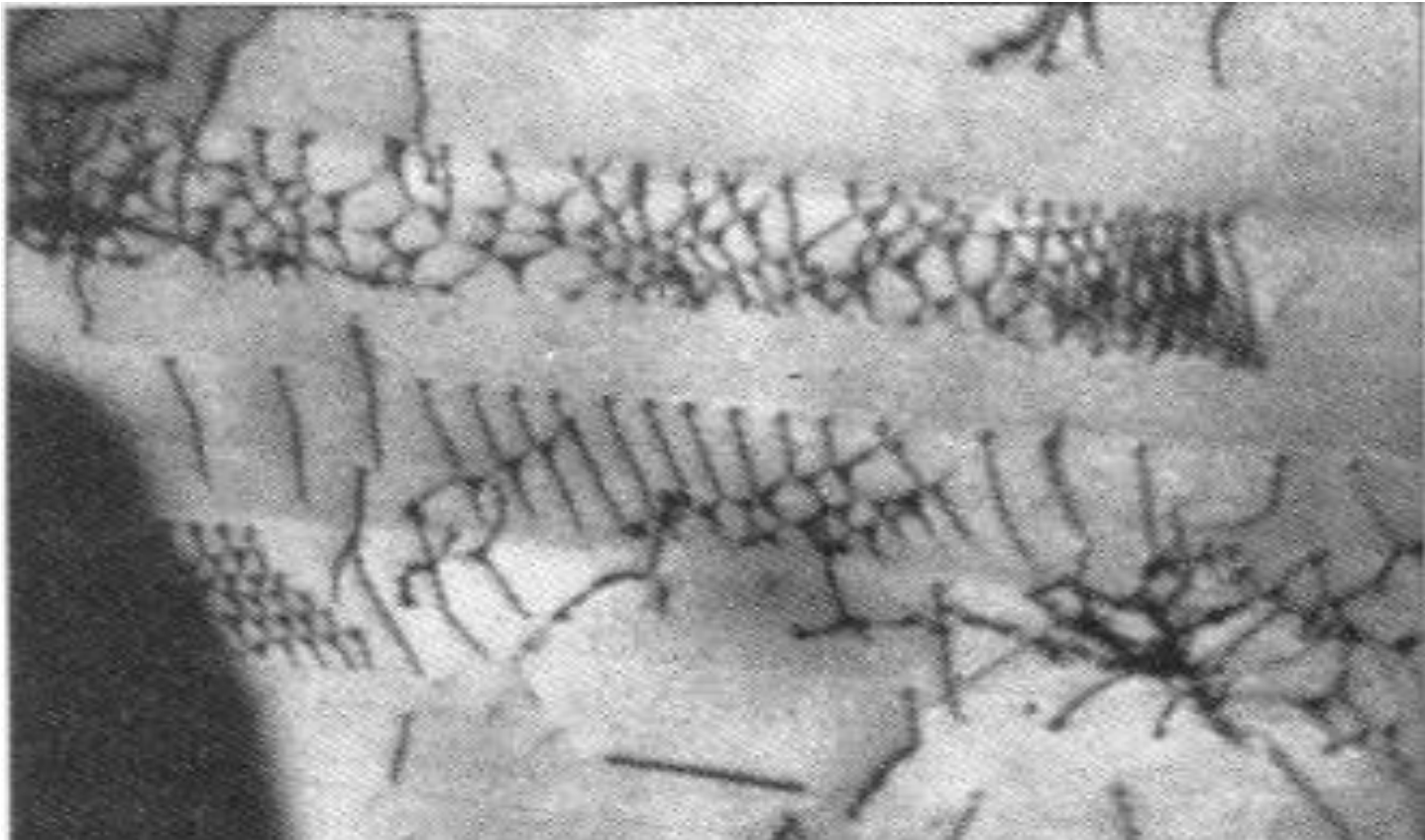


Vecteur de Burger : petit déplacement
Nécessaire à fermer la « boucle »
Autour du défaut (« circuit de Burger »)

3- Non stœchiométrie

Les défauts linéaires (1-D)

Dans les matériaux, il est très rare d'avoir une dislocation
Purement vis ou purement coin = dislocations mixtes



3- Non stœchiométrie

Les défauts linéaires (1-D)

- Intérêt de l'étude des dislocations dans les matériaux

Les dislocations modifient les propriétés du cristal

- déformabilité
- conductibilité...
- durcissement (écrouissage des métaux)

Les dislocations qui se déplacent sur des plans différents peuvent se rencontrer. Si elles sont de même signe, elles se bloquent
Le cristal se durcit.

- Les dislocations -vis sont importantes lors de la croissance cristalline.

3- Non stœchiométrie

Les défauts 2-D

La grande majorité des matériaux solides (ex. : minéraux des roches, métaux) sont cristallisés et formés de grains (ou microcristaux) plus ou moins gros et contenant des impuretés.

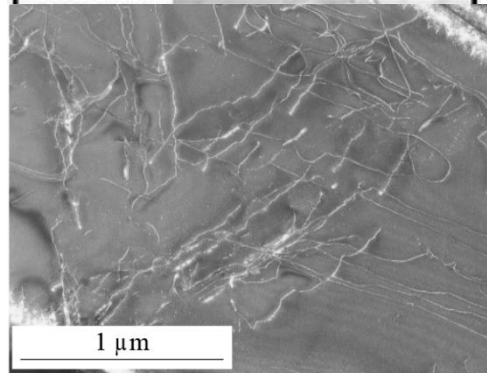
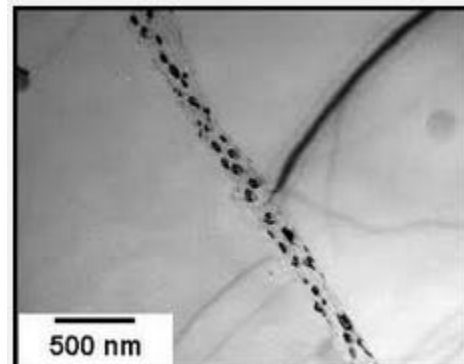
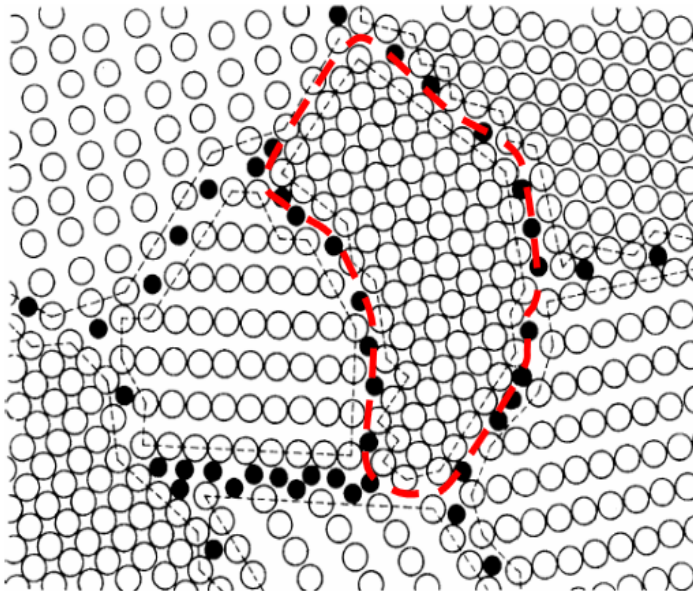
- ▣ Plusieurs type de défauts 2-D :
 - ▣ - Joints de grains ;
 - ▣ - Plans de cisaillement ;
 - ▣ - Fautes d'empilements ;
 - ▣ - Parois d'antiphase.

3- Non stœchiométrie

Les défauts 2-D

▣ - Joints de grains

▣ Les joints de grains représentent les interstices compris entre les microcristaux adjacents d'un matériau. La taille de ces microcristaux (ou grains) varie considérablement d'un échantillon à l'autre (souvent inférieure au micromètre, elle approche le mètre cube pour quelques cristaux de quartz ou de gypse, d'où le rôle souvent important de leurs zones de contact.



dislocations dans un
alliage de titane

3- Non stœchiométrie

Les défauts 2-D

▣ - Plans de cisaillement :

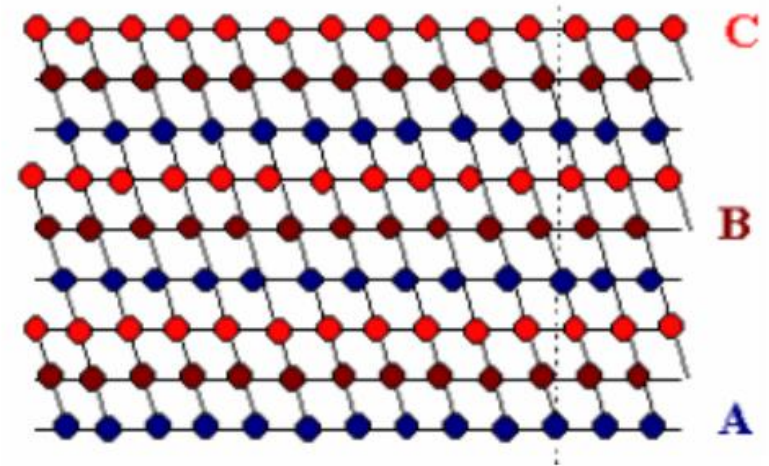
- ▣ Si une dislocation s'étend sur une très grande distance, on observera un glissement de part et d'autres pour supprimer la dislocation. De telles perturbations, visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquentes dans les oxydes supérieurs des éléments de transition,
- ▣ le cisaillement provoquant une réduction partielle du degré d'oxydation du cation.



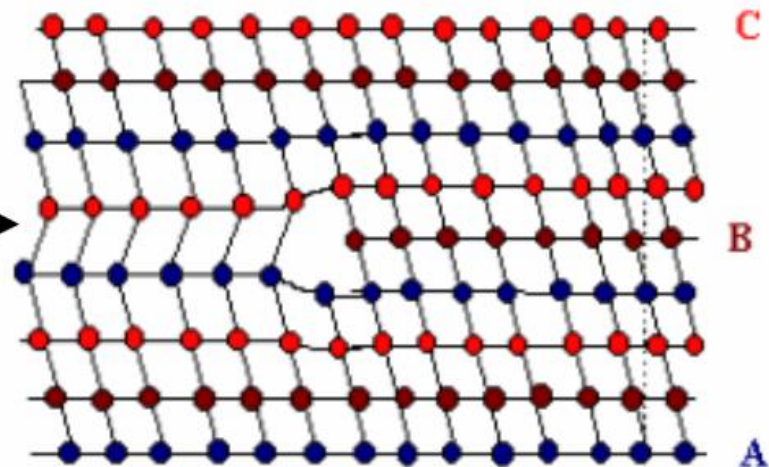
3- Non stœchiométrie

Les défauts 2-D

- ❑ - Fautes d'empilements ;
 - ❑ L'ordre des plans de la séquence est modifié; par exemple :
 - ❑ ...ABCABCABC...
 - ❑ On peut voir la macle comme un défaut d'empilement :
 - ❑ ...ABCABCACBACBA...
 - ❑ , où A représente le miroir.



Faute d'empilement →



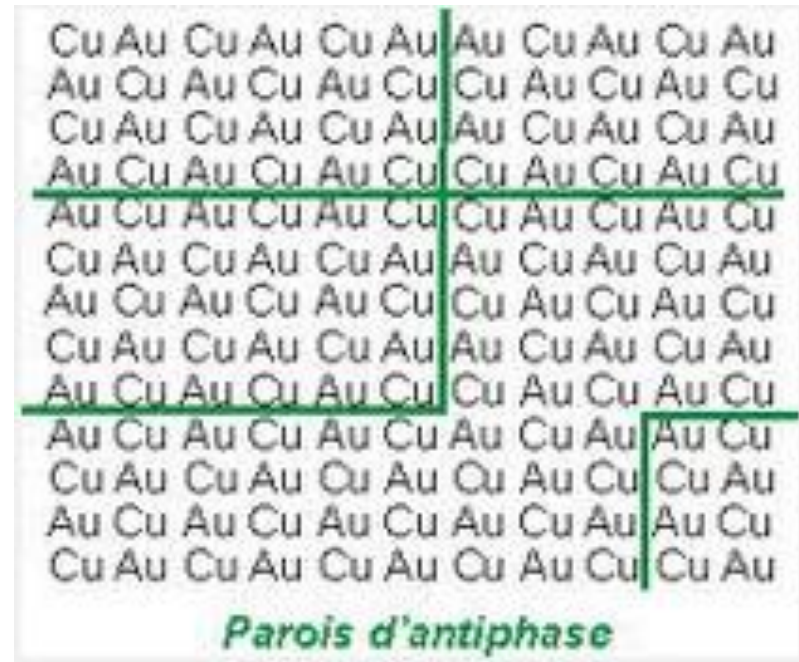
3- Non stœchiométrie

Les défauts 2-D

▣ - Parois d'antiphase.

▣ Ce défaut n'est présent que dans les composés :

M	X	M	X	M	X
X	M	M	X	M	X
M	X	X	M	M	X
X	M	X	M	X	M



3- Non stœchiométrie

Les défauts 3-D

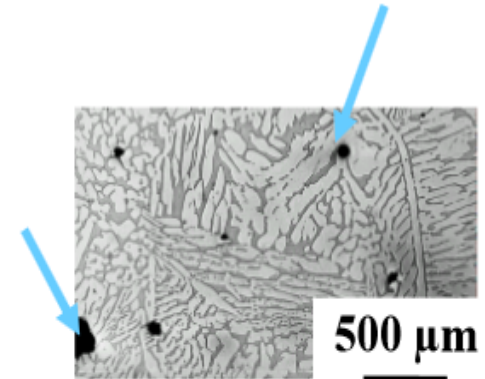
▣ Défauts volumiques :

Cavités : porosités (céramiques, métallurgie des poudres)
retassures (défauts de fonderie)...

Inclusions de matière étrangère au matériau

poussières de creusets

oxydes lors de l'élaboration d'un métal liquide...



4- Les solutions solides

Introduction

- À part quelques cas particuliers, les métaux sont rarement utilisés industriellement à l'état pur. Généralement on utilise des alliages qui sont des mélanges de plusieurs métaux purs en proportions données ; ils sont constitués de deux (alliages binaires), trois (alliages ternaires),... n éléments. Les alliages sont composés d'une phase (alliages monophasés) ou de plusieurs phases (alliages polyphasés). Une phase peut être définie comme étant une partie homogène du matériau ayant une composition chimique et une structure propres. À l'état solide, deux types de phases peuvent être mises en évidence : les solutions solides et les composés définis.
- Les alliages peuvent être étudiés comme des systèmes physiques dont la variance est donnée par la règle de Gibbs (ou règle des phases) : $v = n + 1 - \phi$

4- Les solutions solides

Introduction

- Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur.
- Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale (exemple le laiton α_1). Au delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire (exemple le laiton β_1).

4- Les solutions solides

Introduction

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini, dont la description sera donnée dans la partie suivante.

- ▣ Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :
 - soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
 - soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion

4- Les solutions solides

Par substitution

l'impureté occupe les mêmes sites que les atomes qu'elle remplace dans le cristal hôte

On peut réaliser une substitution si:

-la différence de taille entre l'atome impureté et les atomes du cristal hôte doit être inférieure ou égale à 15%. On traduit cette réalité en disant que le facteur de dimension doit être inférieur à 15 % :

$$\text{facteur de dimension} = \frac{d_{\text{solvant}} - d_{\text{soluté}}}{d_{\text{solvant}}} < 15\% \quad \text{avec } d : \text{les diamètres de A et B}$$

- leur électronégativité est comparable
- leur valence est la même
- la structure dans laquelle cristallise l'impureté et les atomes hôtes est la même (pour les métaux essentiellement)

4- Les solutions solides

Par substitution

Exemple: Si-Ge

taille

$R(\text{Si}) = 1.17 \text{ \AA}$

$R(\text{Ge}) = 1.22 \text{ \AA}$ Différence 4.1%

Electronégativité

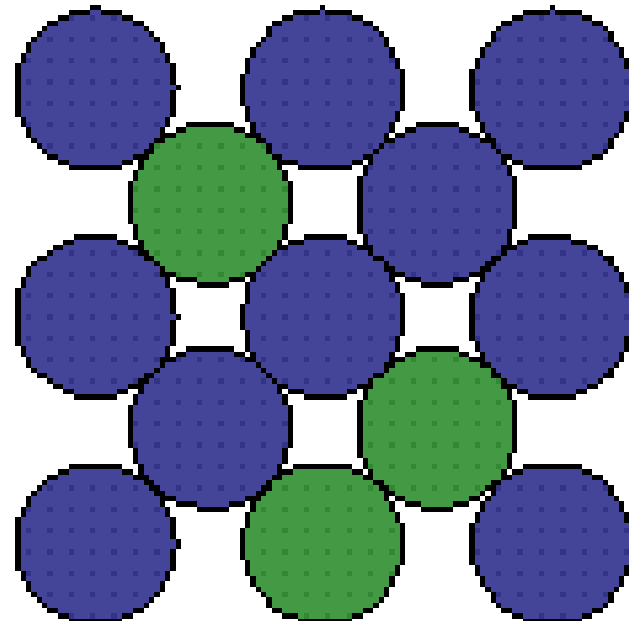
$\text{EN}(\text{Si}) = 1.90$

$\text{EN}(\text{Ge}) = 2.01$ Différence 5.5%

Valence Si^{4+} et Ge^{4+}

Structure cristalline tous deux
adoptent la structure du
diamant

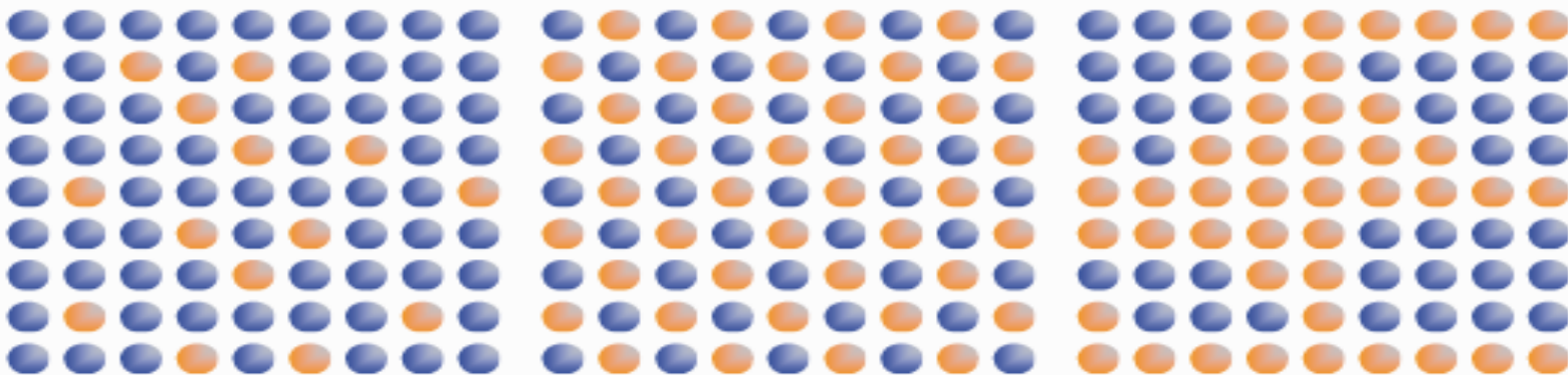
Cas de substitution totale



4- Les solutions solides

Par substitution

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. 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 ci-dessous.



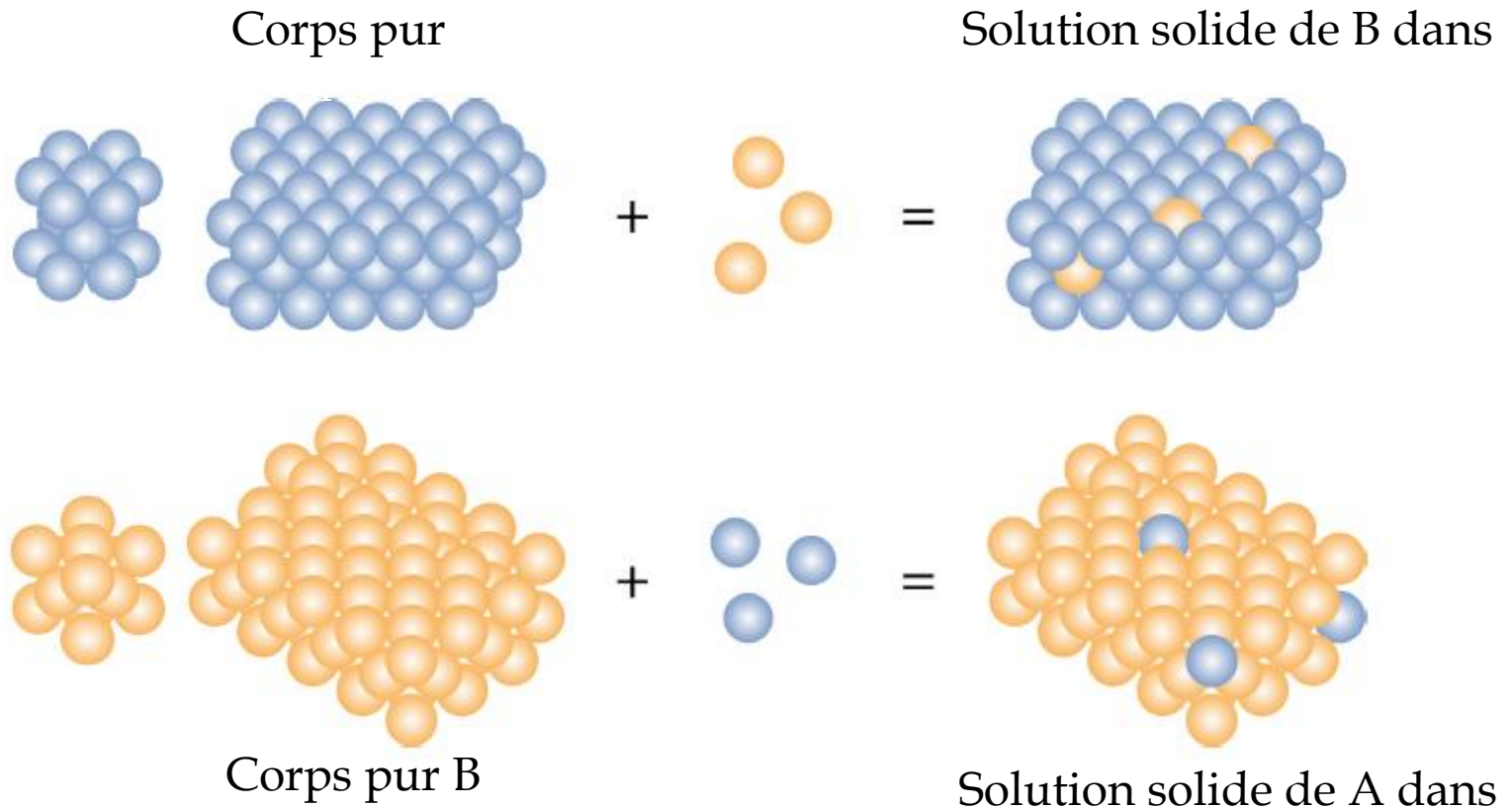
Solution désordonnée

Solution parfaitement ordonnée

Rassemblement

4- Les solutions solides

Par substitution



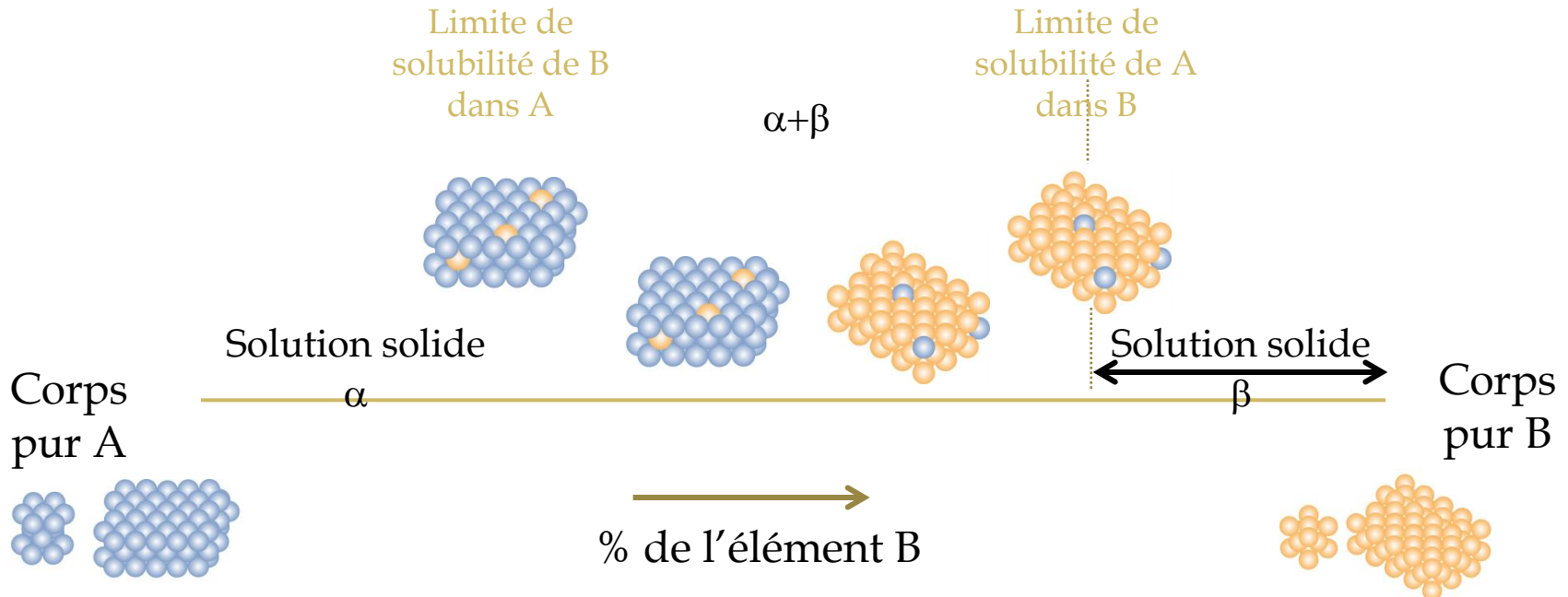
La substitution d'une partie des atomes du réseau de base par des atomes étrangers ne modifie pas la structure d'origine.

4- Les solutions solides

Par substitution

Quand la structure des deux corps purs que l'on souhaite mélanger est la même et quand les rayons atomiques des atomes qui constituent ces corps purs sont très proches, il arrive que l'on puisse réaliser des solutions solides de substitution pour tous les alliages dont la composition est comprise entre A pur et B pur (miscibilité totale).

Plus généralement, il existe une limite de solubilité qui limite le phénomène de substitution.

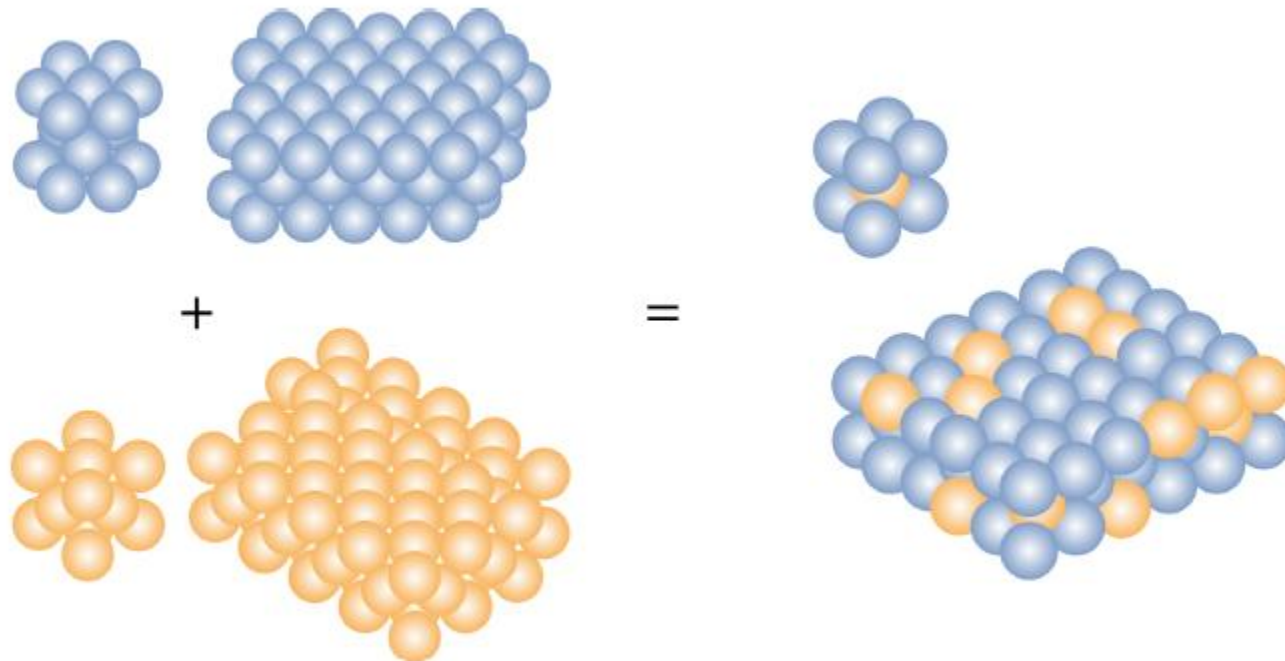


α et β sont des solutions solides primaires

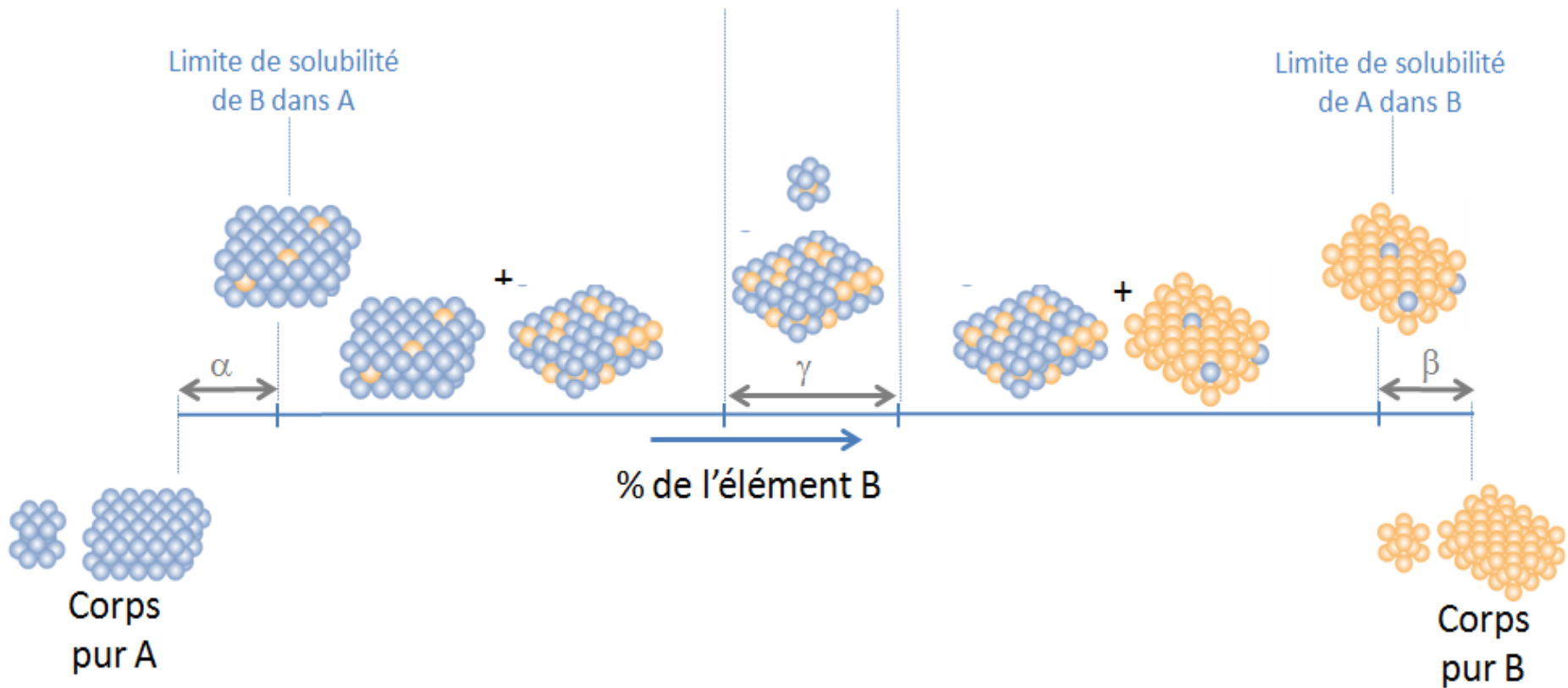
4- Les solutions solides

Par substitution

Pour certains éléments A et B, il est également possible de former des *solution solides intermédiaires*, c'est-à-dire pour des *compositions chimiques intermédiaires*. Leur structure cristalline est alors différente de celles des corps pur A et B.



4- Les solutions solides Par substitution



γ est une solution solide secondaire

4- Les solutions solides

Par substitution

Solutions ordonnées :

Dans le cas de solutions désordonnées, les deux éléments en présence doivent être équivalents. Dans le cas de solutions ordonnées, les liaisons entre les atomes des deux éléments sont énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons entre atomes de même type. A haute température, l'ordre sera détruit par l'agitation thermique qui provoque un brassage permanent des atomes sur les divers sites. La structure ordonnée disparaît à partir d'une température critique T_c (température de transformation ordre-désordre). On peut définir le degré d'ordre pour un alliage AB comme le rapport :

$$\delta = (\pi_A - x_A) / (1 - x_A) = (\pi_B - x_B) / (1 - x_B)$$

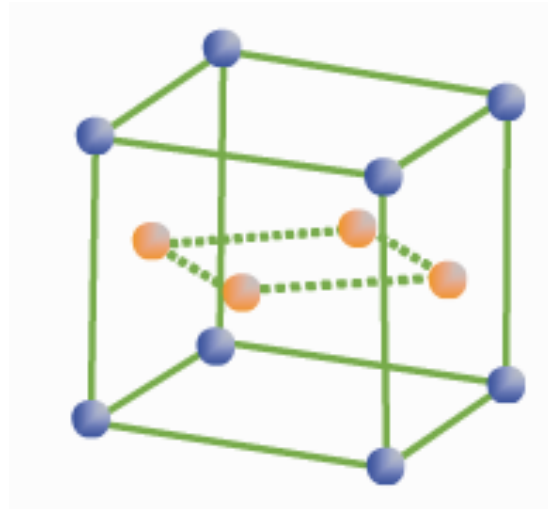
où x_A (resp. x_B) est la fraction atomique des atomes A (resp. B) et π_A (resp. π_B) la probabilité d'occupation d'un site déterminé par l'espèce A (resp. B). Dans le cas d'un ordre parfait, on a $\pi_A = \pi_B = 1$ et $\delta = 1$; dans le cas d'un désordre complet on a $\pi_A = x_A$, $\pi_B = x_B$ et $\delta = 0$.

4- Les solutions solides

Par substitution

Exemple de solutions ordonnées : La structure L 10 (type AuCu)

■ C'est une structure CFC formée par l'alternance de plans (001) d'atomes de (Cu) et de plans (001) d'atomes de (Au). Le cube perd ainsi certains de ses éléments de symétrie. La structure ordonnée devient quadratique avec $c/a = 0,93$ correspondant à un effet stérique de tassement de la structure. De telles structures où les atomes d'une espèce ont tendance à se placer sur certains sites ou certains plans particuliers sont appelées surstructures.

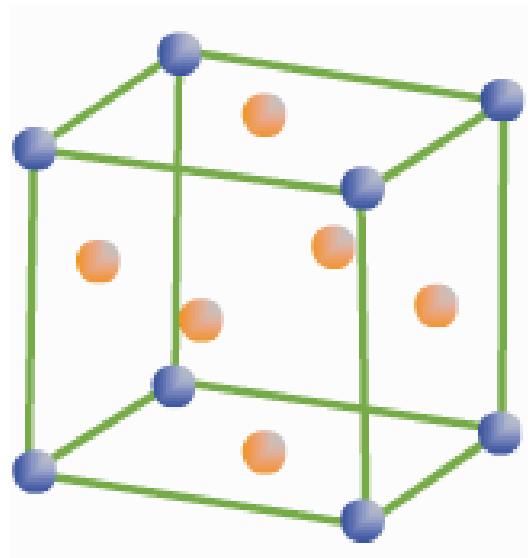


4- Les solutions solides

Par substitution

Exemple de solutions ordonnées : La structure L 12 (type AuCu_3)

- C'est également une structure CFC dans laquelle les atomes d'une espèce se trouvent aux sommets du cube et les atomes de l'autre espèce se trouvent aux centres des faces du cube, ce qui correspond dans le cas de Au et Cu à la composition stœchiométrique AuCu_3 . La symétrie de la maille n'est plus cubique à faces centrées mais cubique simple.

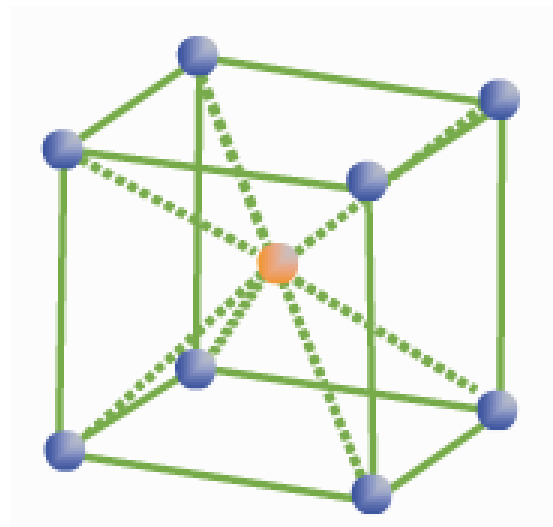


4- Les solutions solides

Par substitution

Exemple de solutions ordonnées : La structure L 2 (type CsCl ou laiton beta)

- Le laiton β a une structure CC. Pour la composition 50% atomique de Cu / 50% atomique de Zn, la structure ordonnée présente une alternance de plans de Cu et de Zn du type (001) ; une espèce d'atomes occupe le centre du cube et l'autre les sommets du cube. La symétrie cubique centrée est perdue, elle devient cubique simple.



4- Les solutions solides

Par substitution

la loi de VÉGARD

- Dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, le paramètre d de la maille élémentaire de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés purs. La loi de Végard indique que pour les solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique.
- La loi de Végard exprime le fait que les paramètres cristallins d'une solution solide de type $A_{1-x}B_x$ varient linéairement avec le taux de substitution x de A par B.

4- Les solutions solides

Par substitution

la loi de VÉGARD

Considérons toutes les compositions chimiques entre les corps pur A et B.

Cas 1: A et B possèdent la même structure (ex: CFC) et la miscibilité est totale.

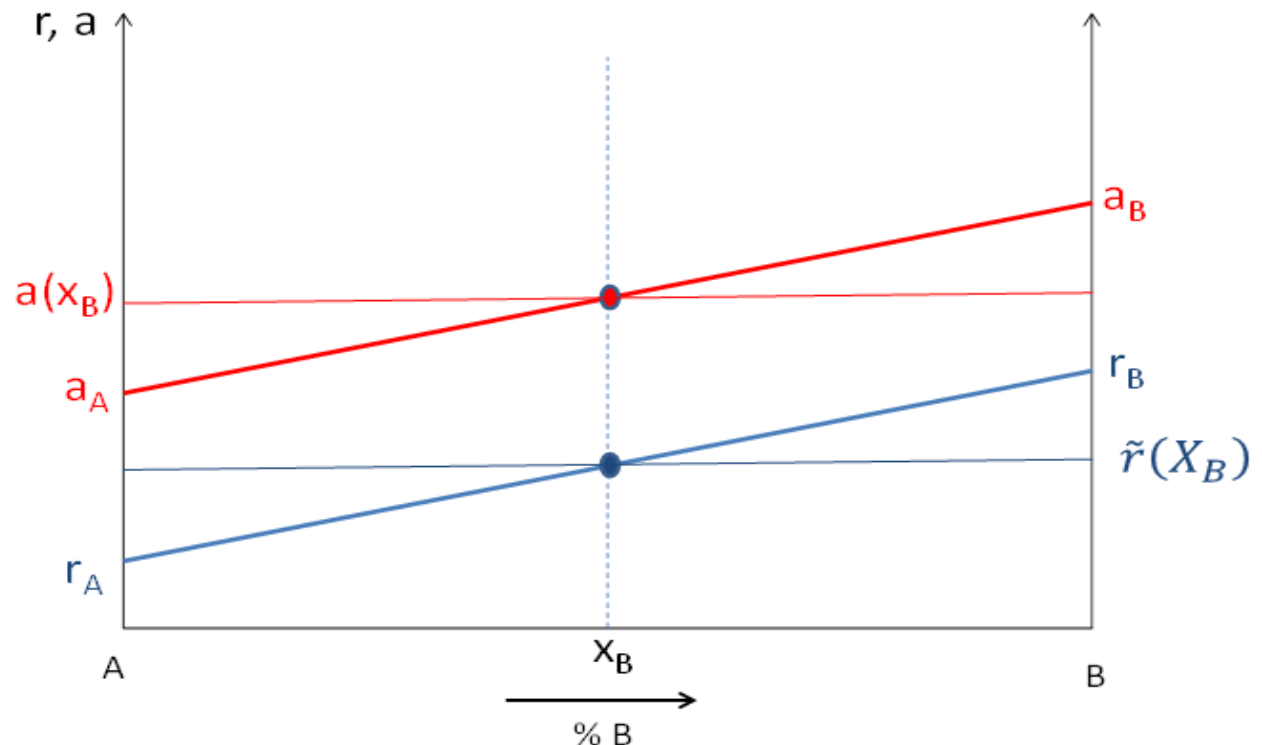
Il est possible de calculer un rayon atomique moyen pour un alliage de composition particulière x_B . Ceci permet de calculer le paramètre de maille de cet alliage.

Rayon atomique moyen

$$\begin{aligned}\tilde{r} &= X_A r_A + X_B r_B \\ &= (1 - X_B) r_A + X_B r_B\end{aligned}$$

Paramètre de maille (ici CFC)

$$a(X_B) = \frac{4\tilde{r}}{\sqrt{2}}$$



4- Les solutions solides Par substitution

la loi de VÉGARD

Considérons toutes les compositions chimiques entre les corps pur A et B.

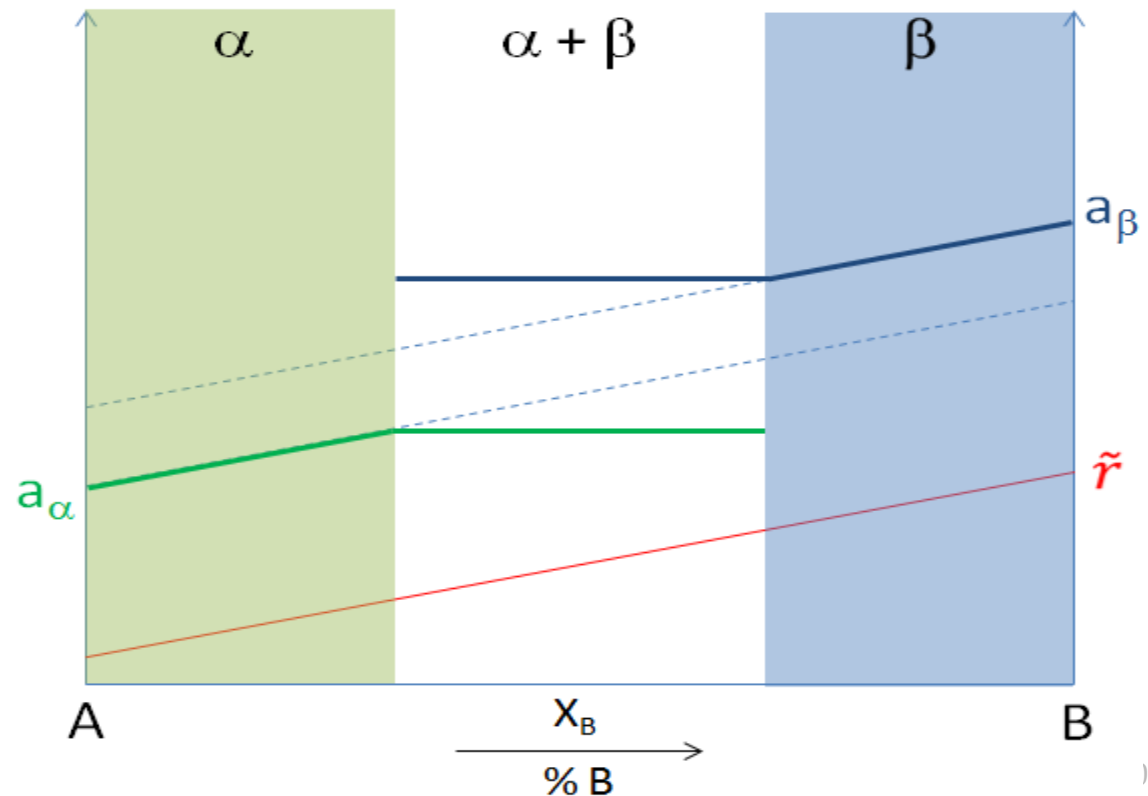
Cas 2: A et B possèdent des structures différentes et la miscibilité est partielle.

A et solution solide α : CFC

B et solution solide β : CC

$$a_{\alpha} = \frac{4\tilde{r}}{\sqrt{2}}$$

$$a_{\beta} = \frac{4\tilde{r}}{\sqrt{3}}$$



4- Les solutions solides

Par substitution

la loi de VÉGARD

Considérons toutes les compositions chimiques entre les corps pur A et B.

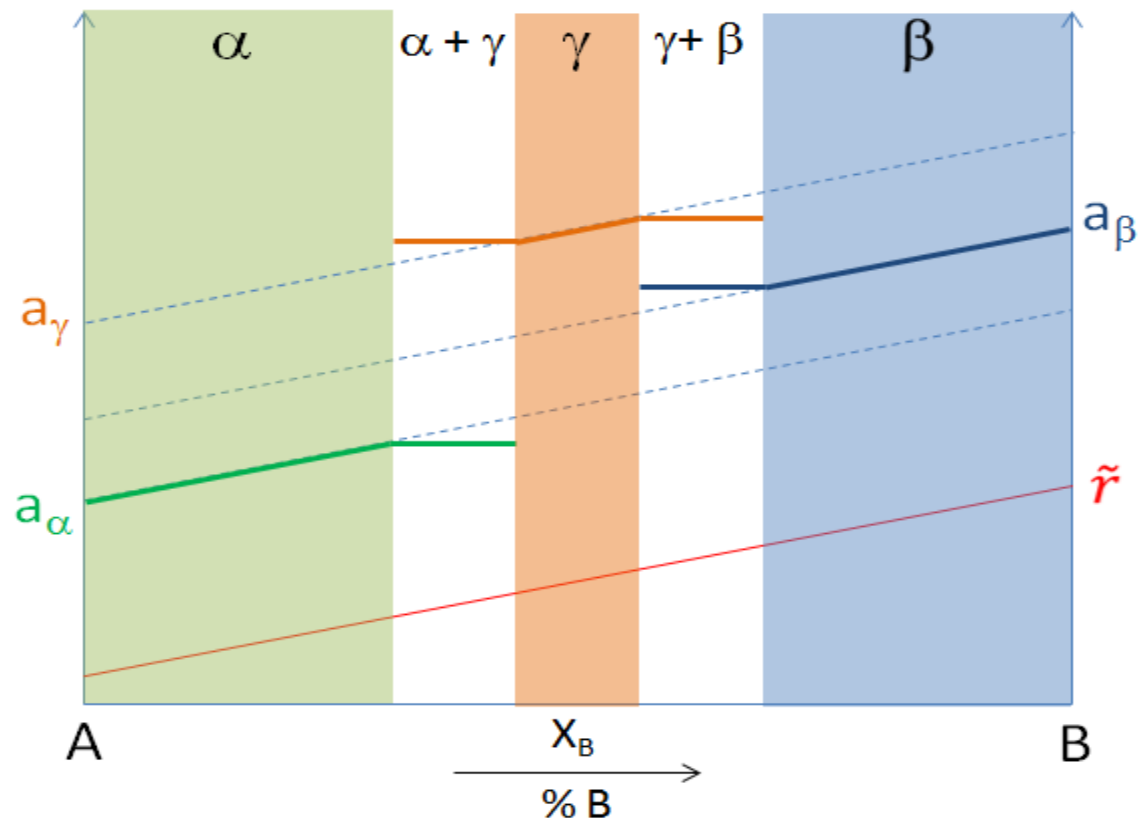
Cas 3: A et B possèdent des structures différentes, la miscibilité est partielle, une solution solide secondaire (γ) existe.

A et solution solide α : CFC B et solution solide β : CC solution solide γ : cubique simple

$$a_{\alpha} = \frac{4\tilde{r}}{\sqrt{2}}$$

$$a_{\beta} = \frac{4\tilde{r}}{\sqrt{3}}$$

$$a_{\gamma} = 2\tilde{r}$$



4- Les solutions solides

Par substitution

Masse volumique

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes dans la maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

$$\rho = \frac{n_A m_A + n_B m_B}{V}$$

$$\rho = \frac{x_A n M_A / \mathcal{N}_a + x_B n M_B / \mathcal{N}_a}{V}$$

$$\rho = \frac{n}{\mathcal{N}_a V} (x_A M_A + x_B M_B)$$

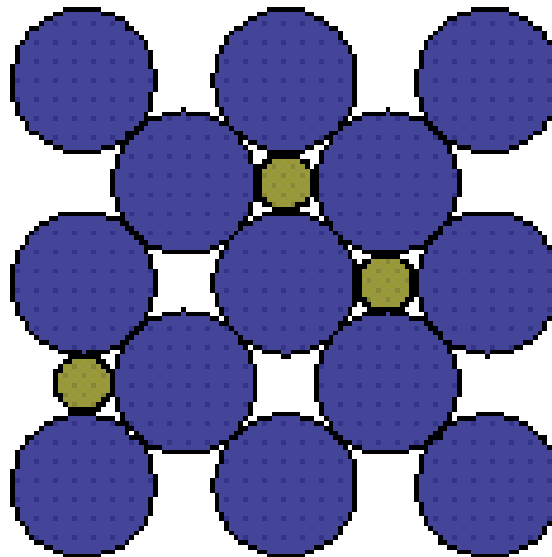
- \mathcal{N}_a nombre d'Avogadro
- n_i nombre d'atomes i par maille
- n nombre d'atomes par maille
- V volume d'une maille
- m_i masse d'un atome i
- M_i masse molaire de l'élément i
- x_i titre molaire de l'élément i

4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

□ Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B.

	H	O	N	C	B
r (nm)	0,030	0,066	0,071	0,077	0,087

□ Soit r_s le rayon des atomes du réseau de base, déterminons pour différentes structures le rayon R_i des sites interstitiels possibles



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Structure Cubique à Faces Centrées

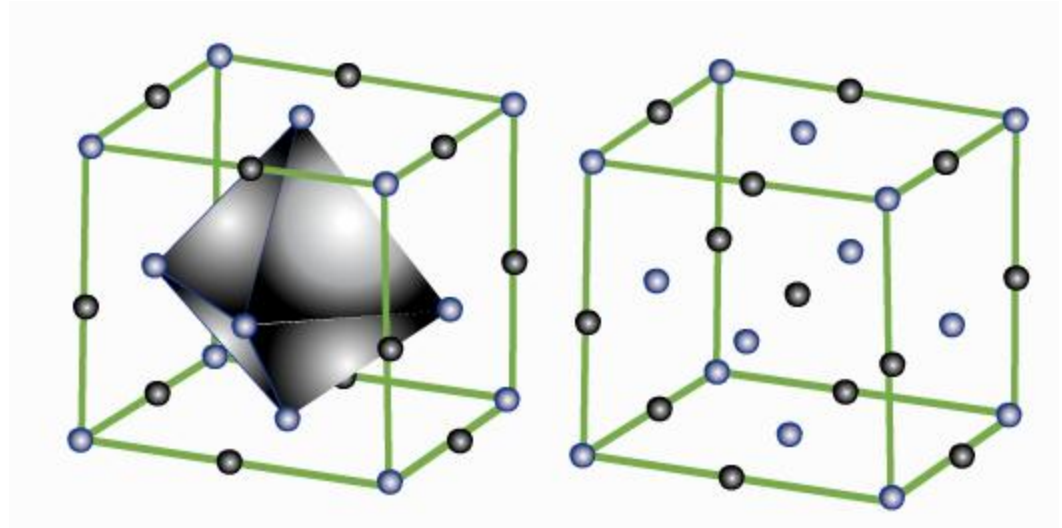
Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T).

Les sites octaédriques

Ils sont au centre du cube et aux milieux des arêtes $1/2, 1/2, 1/2$ et $1/2, 0, 0$. Chaque site a six voisins à la distance $a/2$ (a est le paramètre de maille). Dans le réseau CFC, les atomes sont en contact suivant les directions $\langle 110 \rangle$. La dimension du site est définie par la plus petite dimension R_i de l'espace laissé libre par les atomes premiers voisins.

On a : $r_s = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

d'où : $R_i = a \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} \right) = 0,147a$



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

- Structure Cubique à Faces Centrées

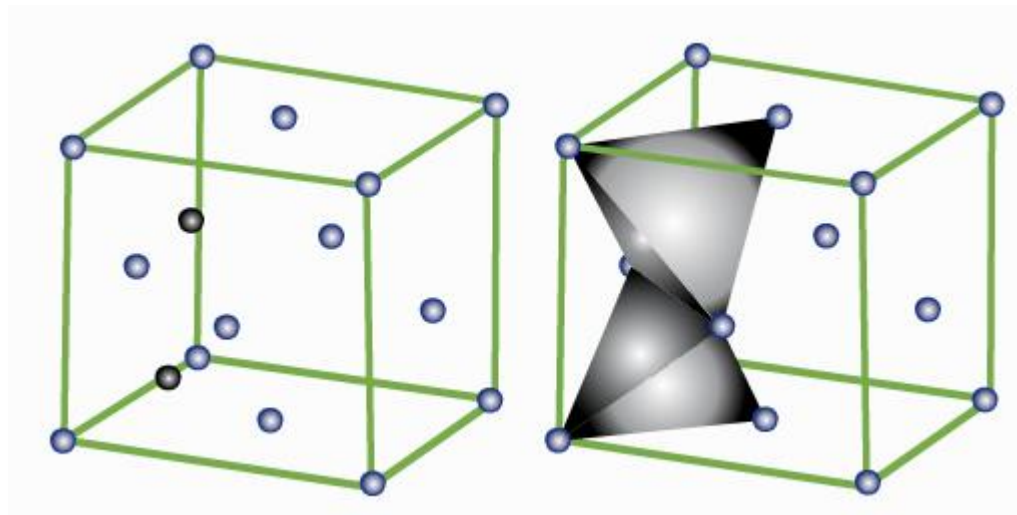
- Les sites tétraédriques

- Ce sont les centres des petits cubes huitième du cube élémentaire en $1/4; 1/4; 1/4$. Chaque site a quatre voisins à la distance r (quart de la diagonale de la maille) :

$$r = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

- Son rayon est :

$$R_i = r - r_s = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,08a$$



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

▣ Structure Cubique Centrée

▣ Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T).

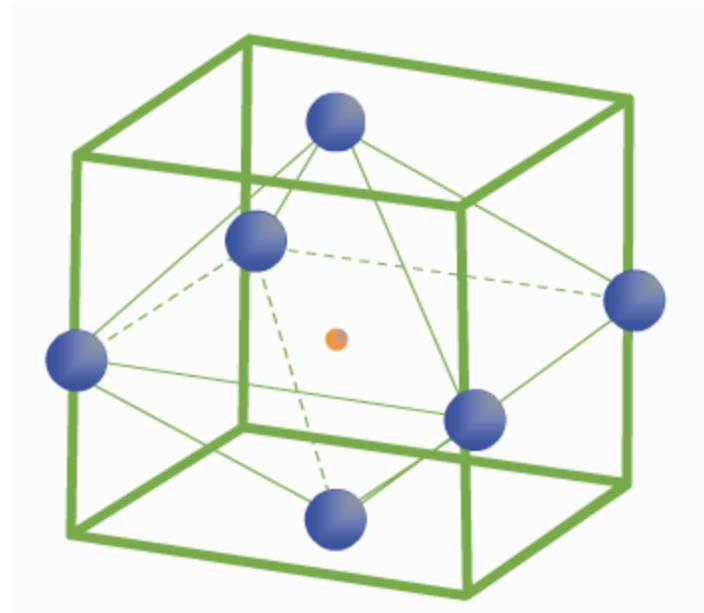
▣ Les sites octaédriques

▣ Ce sont les centres des faces et les milieux des arêtes du cube CC en $1/2, 1/2, 0$ et $0, 0, 1/2$. Chaque site est entouré de 6 atomes du réseau de base (voir Schéma). On a :

$$r_s = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

d'où :

$$R_i = a \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) = 0,067a$$



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

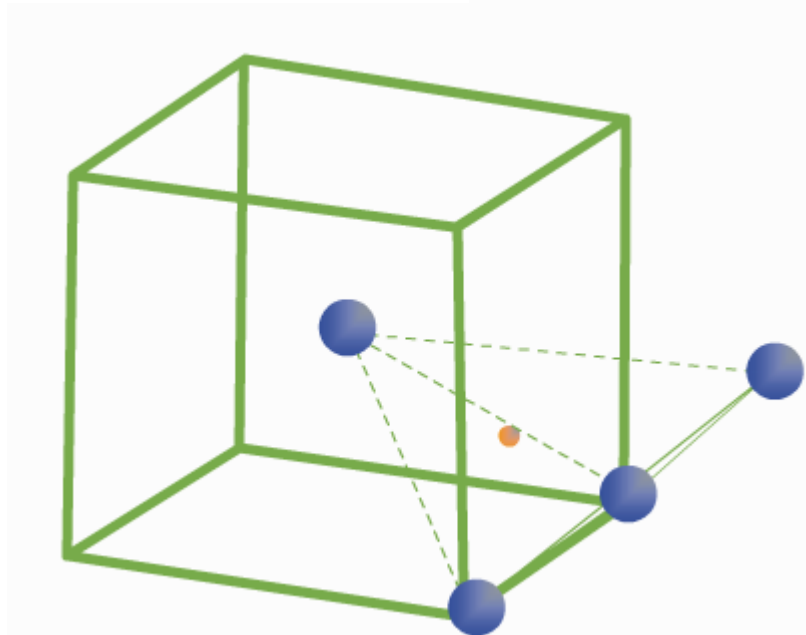
- ▣ Structure Cubique Centrée

- ▣ Les sites tétraédriques

- ▣ Ils se trouvent sur les faces à mi-distance entre deux sites octaédriques en $1/2, 1/4, 0$. Chaque site est entouré par quatre atomes du réseau de base à la distance (équidistants) : $r = \frac{a\sqrt{5}}{4}$

- ▣ La dimension du site est :

$$R_i = r - r_s = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r_s = 0,127a$$



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Structure Hexagonale Compacte

Les sites sont très semblables à ceux de la maille CFC.

Les sites octaédriques

Ils sont dans un plan parallèle au plan de base entre deux plans compacts et se projettent au centre d'un triangle élémentaire du plan de base. Ils ont six premiers voisins à la distance :

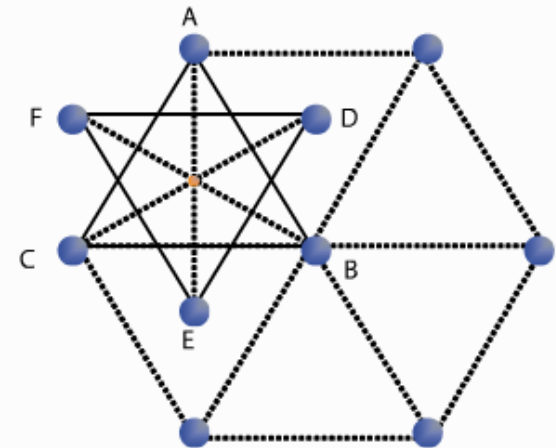
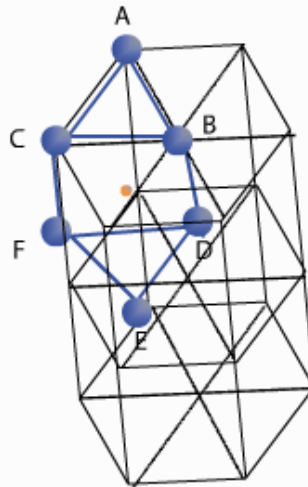
$$r = \sqrt{\frac{c^2}{16} + \frac{3a^2}{9}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

dans une structure idéale HC où $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$

L'octaèdre n'est régulier que dans la structure idéale. Dans ce cas :

$$R_i = r - r_s = a \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) = 0,207a$$

Ces sites sont équivalents
à ceux du réseau CFC.



4- Les solutions solides

d'Insertion (ou Interstitielles)

Structure Hexagonale Compacte

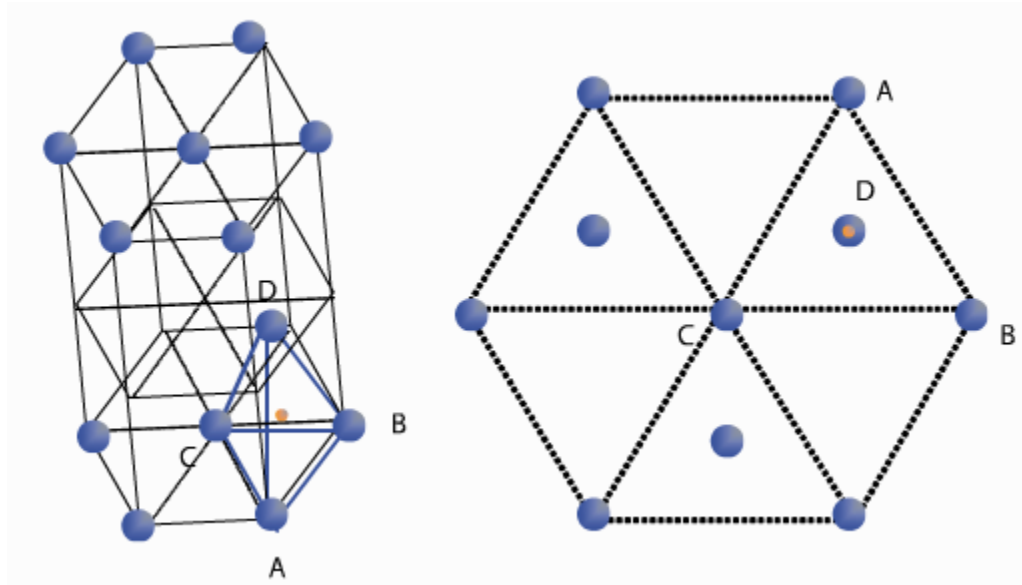
Les sites tétraédriques

Ce sont les centres des tétraèdres ayant pour base un triangle du réseau compact et pour sommet un atome du plan immédiatement supérieur. Les tétraèdres ne sont réguliers que dans la structure idéale. Le site interstitiel a alors quatre voisins à la distance :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$$

et

$$R_i = r - r_s = \frac{a}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) = 0,124a$$



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Solubilité des atomes en insertion

Les rayons des sites interstitiels n'étant que de quelques dixièmes de celui des atomes du réseau de base, seuls de petits atomes pourront entrer en solution d'insertion dans les métaux usuels : ce sont essentiellement l'hydrogène et les non métaux de la deuxième ligne de la classification périodique.

Interstitial possible	H	O	N	C	B
Rayon atomique (Å)	0,3	0,66	0,71	0,77	0,87

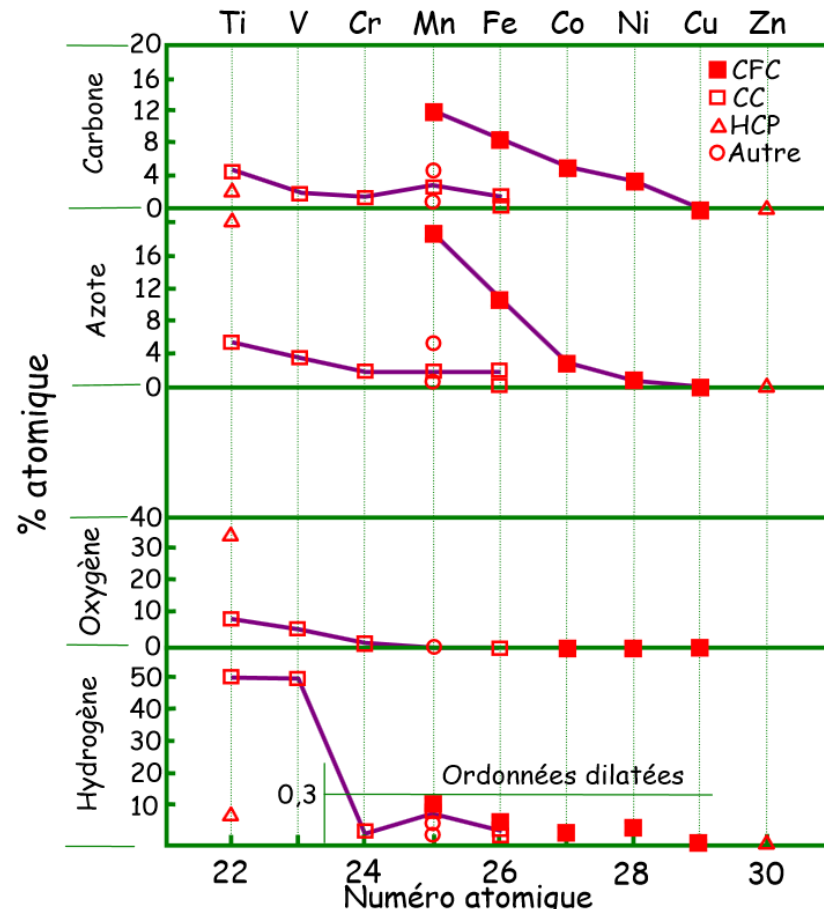
Rayons atomiques de quelques éléments 🔍

On remarque que, compte tenu des rayons atomiques des métaux usuels, tous les éléments présentés dans le tableau précédent, à l'exception de l'hydrogène, ont une taille supérieure à celle des sites possibles. Ainsi, à priori, les interstitiels se placent dans les sites pour lesquels ils produiront la déformation élastique du réseau hôte la plus faible possible. Dans les structures CFC (ou HC), ce sont les sites octaédriques. Pour les structures CC, le raisonnement est moins simple mais il semblerait que les sites octaédriques soient également les plus favorables.

4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

La figure suivante donnent les solubilités maximales des éléments en insertion dans les métaux de transition.

Exemple de solubilité



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Masse volumique des solutions solides d'insertion

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes dans la maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

B est l'élément interstitiel

$$\rho = \frac{n \left(M_A + \frac{x_B}{x_A} M_B \right)}{N_a V}$$

- n : nombre d'atomes de la structure de base par maille
- M_i : masse molaire de l'élément i
- x_i : titre atomique de l'élément i
- N_a : nombre d'Avogadro
- V : volume de la maille

4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Limite de solubilité théorique

La limite de solubilité théorique est la composition pour laquelle tous les sites interstitiels sont remplis.

Exemple 1: sites octaédriques de la structure CFC

4 atomes par maille

4 sites O/ maille

1 site O/ atome

Si tous les sites O sont remplis la structure contient 1 atome de l'élément B pour chaque atome de l'élément A. La limite de solubilité est atteinte pour $x_B = 0.5$

Exemple 2: sites octaédriques de la structure CC

2 atomes par maille

6 sites O/ maille

3 sites O/ atome

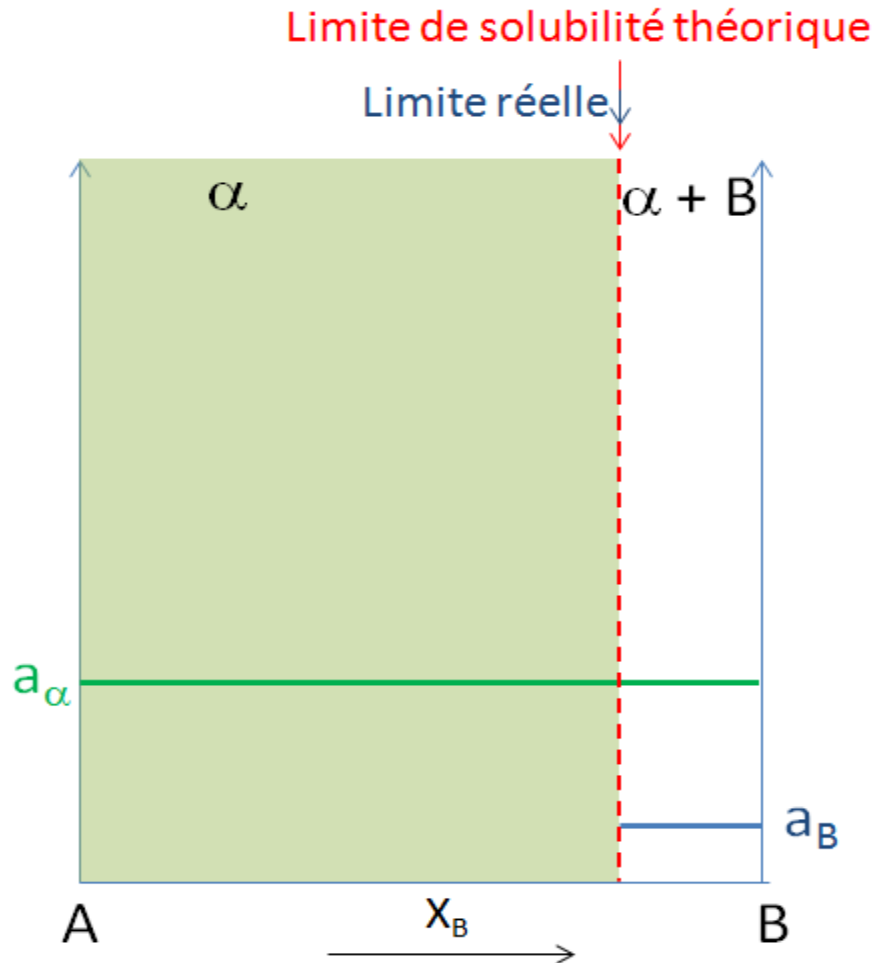
Si tous les sites O sont remplis la structure contient 3 atomes de l'élément B pour chaque atome de l'élément A. La limite de solubilité est atteinte pour

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{3}{4} = 0.75$$

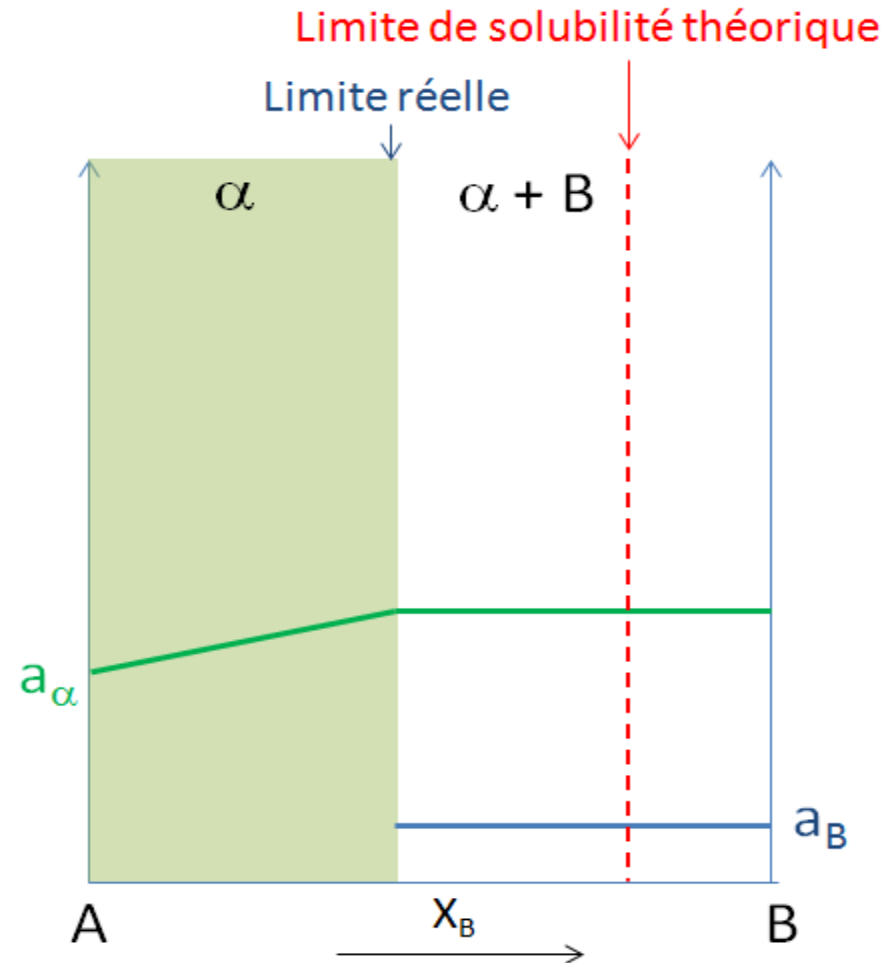
4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Evolution du paramètre de maille

Rayon interstitiel < rayon du site



Rayon interstitiel > rayon du site



4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Exemple de solution solide d'insertion

Aciers et aux Fontes:

- Acier: alliage Fe-C dont la teneur en C est $< 2\%$ (en masse)
- Fonte: alliage Fe-C dont la teneur en C est comprise entre 2 et 6,66% (en masse)

rem: si C = 6,66% en masse, on a alors de la Cémentite (Fe_3C)

Constituants des aciers du point de vue des solutions solides en insertion:

- **Ferrite**: Alliage d'insertion de C dans le fer Fe_α (cubique centré).
Solubilité maximale: 0,03% de C à 720°C dans les sites quadratique
- **Austénite**: alliage d'insertion de C dans le fer Fe_γ (cubique à faces centrées).
Le C s'insère dans les sites octaédriques (2% à 1130°C)
- **Martensite**: alliage d'insertion de C dans le fer Fe_δ ,

4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Exemple de solution solide d'insertion

