

# Cristallochimie II

- ❑ **Rappel Cristallochimie I**
- ❑ **Structures complexes**
  - Composés de type  $\text{MO}_3$
  - Composés de type  $\text{AMO}_3$  : Corindon  $\text{M}_2\text{O}_3$  ; Pérovskite  $\text{AMO}_3$
  - Composés de type  $\text{AM}_2\text{O}_4$  Spinelle
- ❑ **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.

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

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 Cristallochimie 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)

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

Site tétraèdrique (ZnS)

## 2- Structures complexes

### Structure type $\text{MO}_3$

Les trioxydes  $\text{MO}_3$  ont une structure-type  $\text{ReO}_3$  qui cristallise dans le système cubique ( $a = 3.742 \text{ \AA}$ ).

#### Trioxyde de rhénium

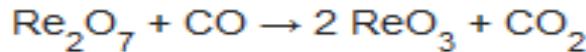


TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENS																		
<a href="http://www.periodni.com/fr/">http://www.periodni.com/fr/</a>																		
1	IA	1 1.0079	H	HYDROGÈNE	2	IIA	Li	LITHIUM	3	III A	Be	BERYLLIUM	4	IV A	Na	MAGNÉSIUM	5	V A
6	VI A	6.941		9.0122	11	IIIB	12	24.305	19	IIIB	13	IIIB	14	IVB	15	VIB	16	VIB
7	VII A				20	39.998	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.97	25	54.938	26	55.845
8	VIII A				38	40.078	39	44.956	40	91.224	41	92.906	42	95.0	43	96.0	44	101.07
9					87.62	87.62	89.890	100.0	101.224	102.906	103.906	104.906	105.906	106.906	107.906	108.906	109.906	110.906
10					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
11					56	57.71	72	72	73	73	74	74	75	75	76	76	77	77
12					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
13					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
14					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
15					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
16					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
17					132.91	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33	137.33
18	VIIIA	He	HELIUM															

$\text{ReO}_3$  est un solide rouge.

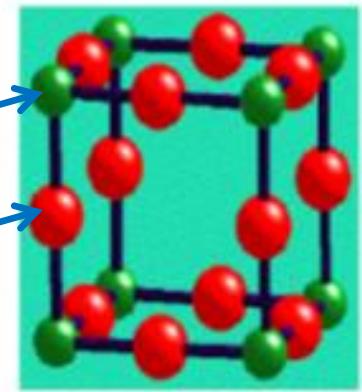
$\text{ReO}_3$  est le seul trioxyde stable du groupe 7 (Mn, Tc, Re).

Préparation de  $\text{ReO}_3$  : réduction de l'oxyde de rhenium(VII) par le CO

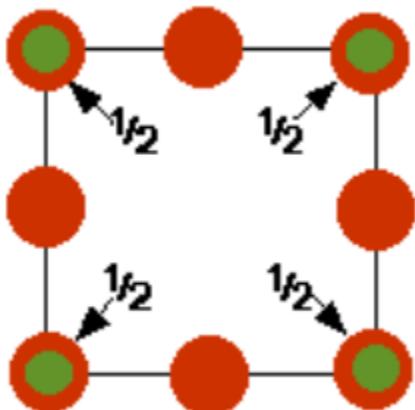
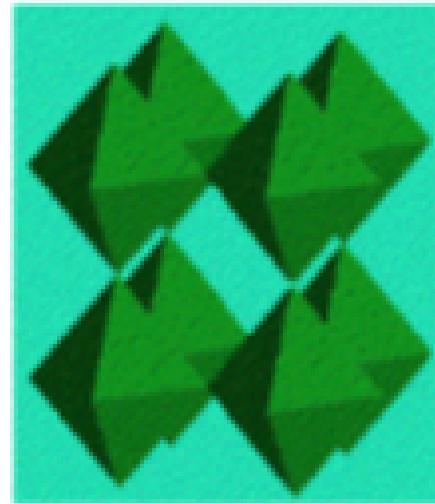
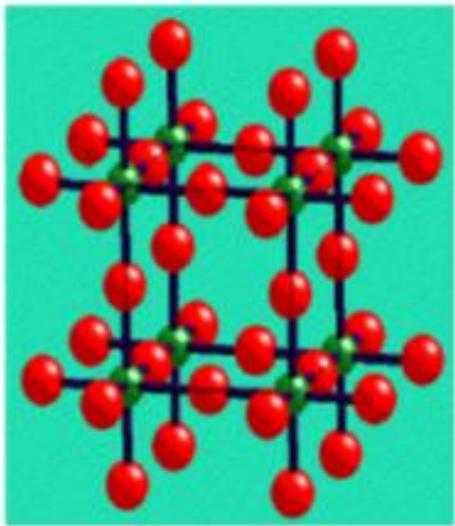


## 2- Structures complexes

### Structure type $\text{MO}_3$



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



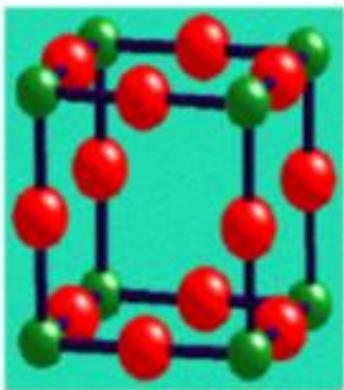
Octaèdres d'oxygène avec au centre un Re : Les octaèdres  $\text{ReO}_6$  partagent seulement les sommets

## 2- Structures complexes

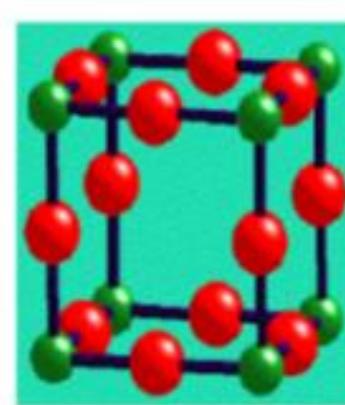
### Structure type $\text{MO}_3$

Cette structure laisse apparaître des grandes cavités capables d'accueillir des gros cations c'est le cas de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$

Trioxyde de rhénium



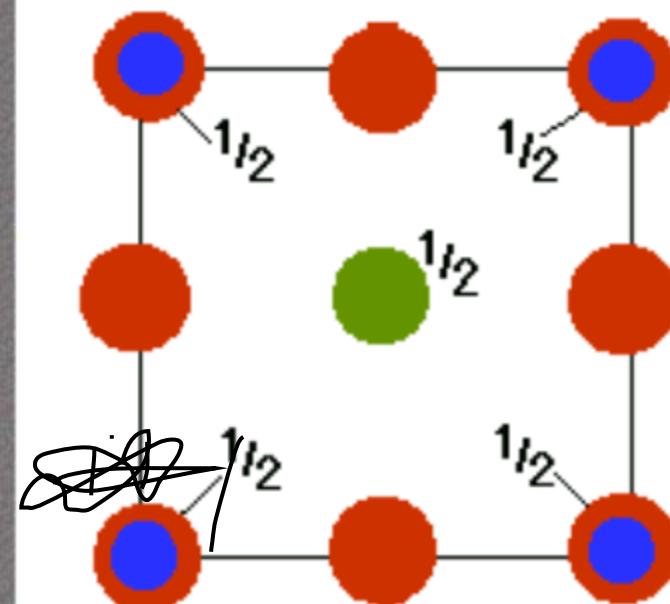
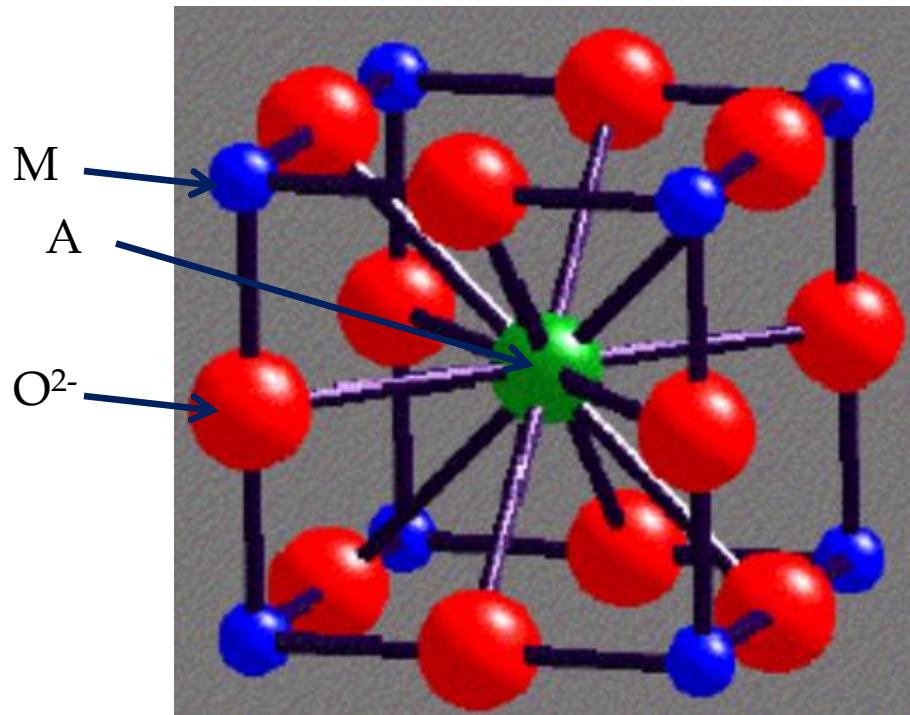
Pérovskite  $\text{ABO}_3$



## 2- Structures complexes Composés de type $\text{AMO}_3$

Composés de type  $\text{AMO}_3$  :

- $\text{A} = \text{M} (\text{M}_2\text{O}_3)$  : structure type Corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{A} \neq \text{M}$  : structure type Pérovskite  $\text{AMO}_3$



## 2- Structures complexes

### Composés de type $\text{AMO}_3$

### structure type Corindon ( $\text{M}_2\text{O}_3$ )

Le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le chef de file d'un groupe avec l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le groupe du corindon-hématite, contenant des matériaux ayant tous la même structure cristalline et une formule générale du type  $\text{M}_2\text{O}_3$  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 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Hématite :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Eskolaite :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
- Karelianite :  $\text{V}_2\text{O}_3$
- Tistarite :  $\text{Ti}_2\text{O}_3$

Ces matériaux peuvent être métalliques/semi-conducteurs ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) ou isolants ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). À part l'oxyde de Titanium, ces matériaux présentent aussi une mise en ordre **antiferromagnétique**.

## 2- Structures complexes

### Composés de type $\text{AMO}_3$

#### structure type Corindon

Le corindon est une espèce minérale composée d'oxyde d'aluminium anhydre cristallisé, de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

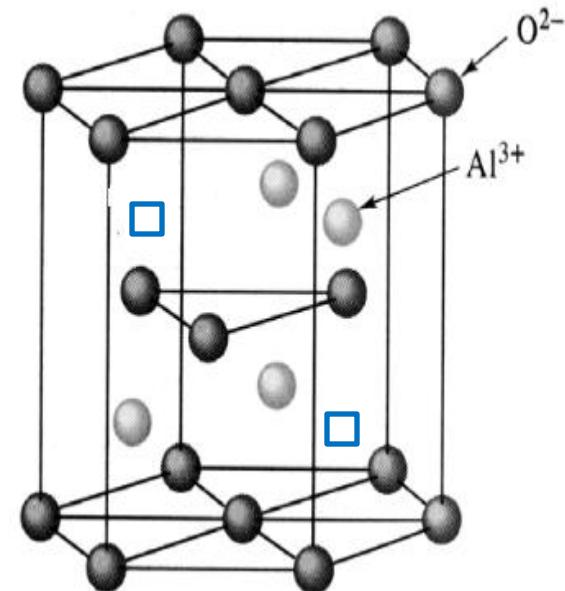


## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

#### structure type Corindon

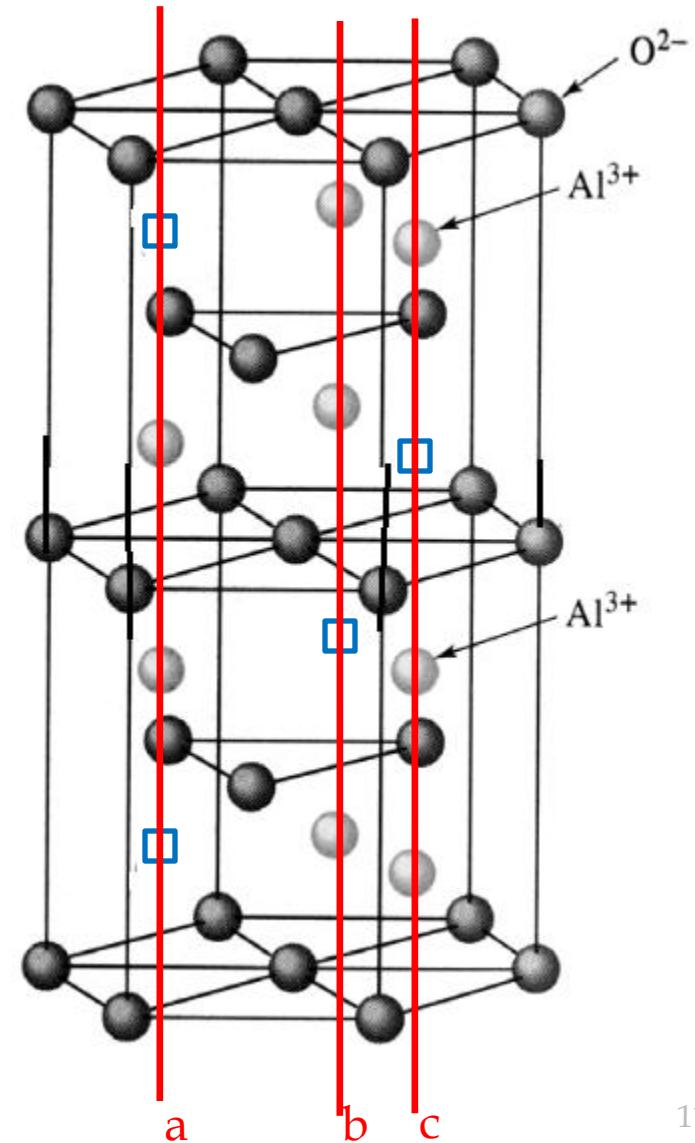
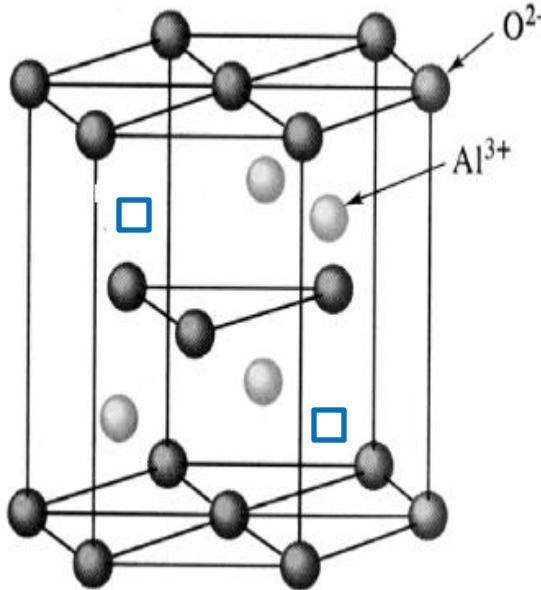
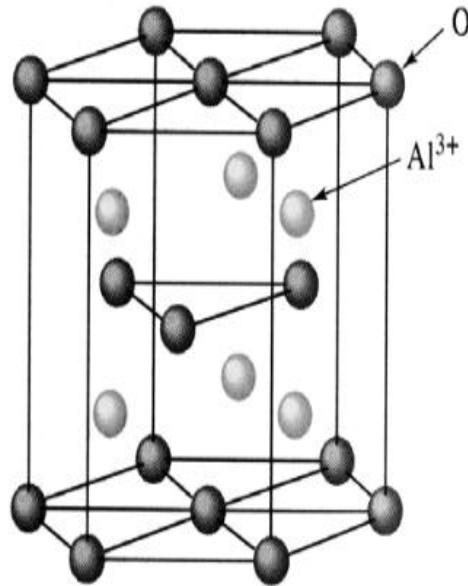
Structure corindon : Les ions  $O^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact, avec donc une alternance de plans A-B ; les ions  $Al^{3+}$  occupent **les deux-tiers des sites interstitiels octaédriques** de manière ordonnée, avec trois types de plans **a, b et c** en alternance. Les paramètres de maille hexagonale sont :  
 $a = 4,76 \text{ \AA}$  ;  
 $c = 12,97 \text{ \AA}$ .



## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

#### structure type Corindon

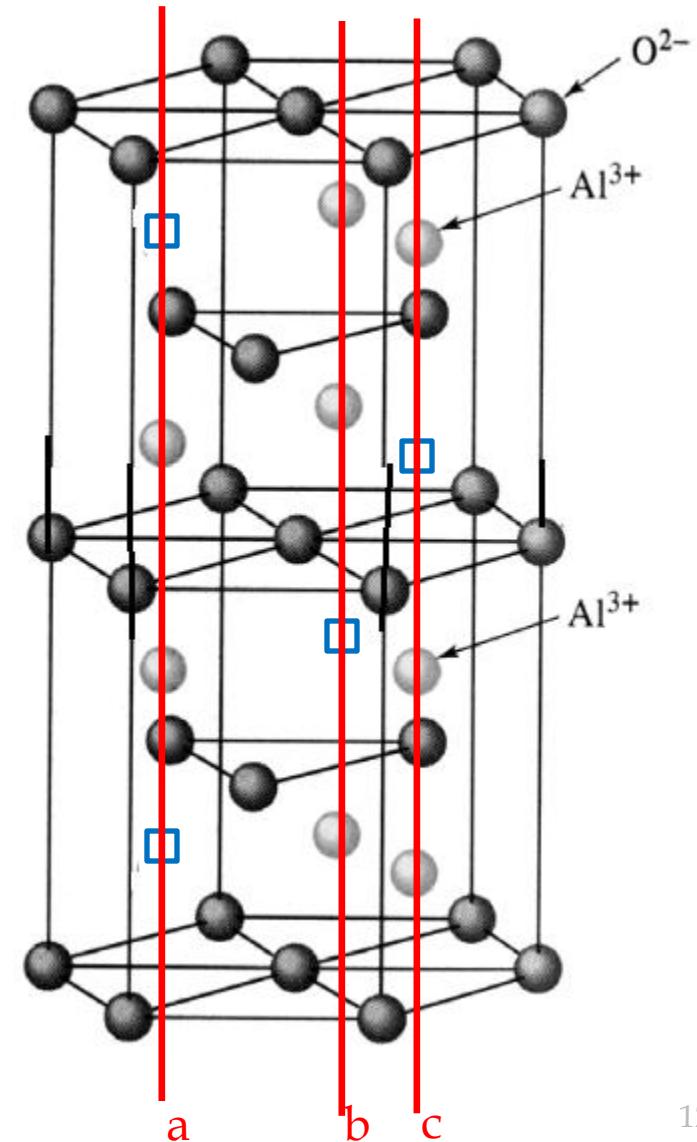


## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

### structure type Corindon

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

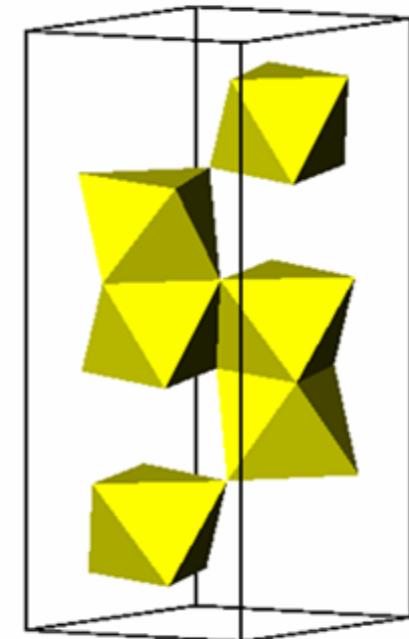
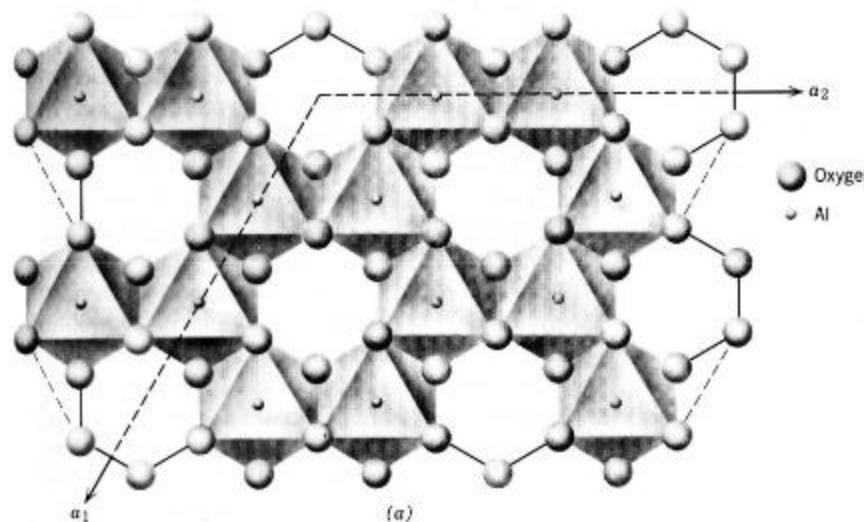


## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

#### structure type Corindon

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



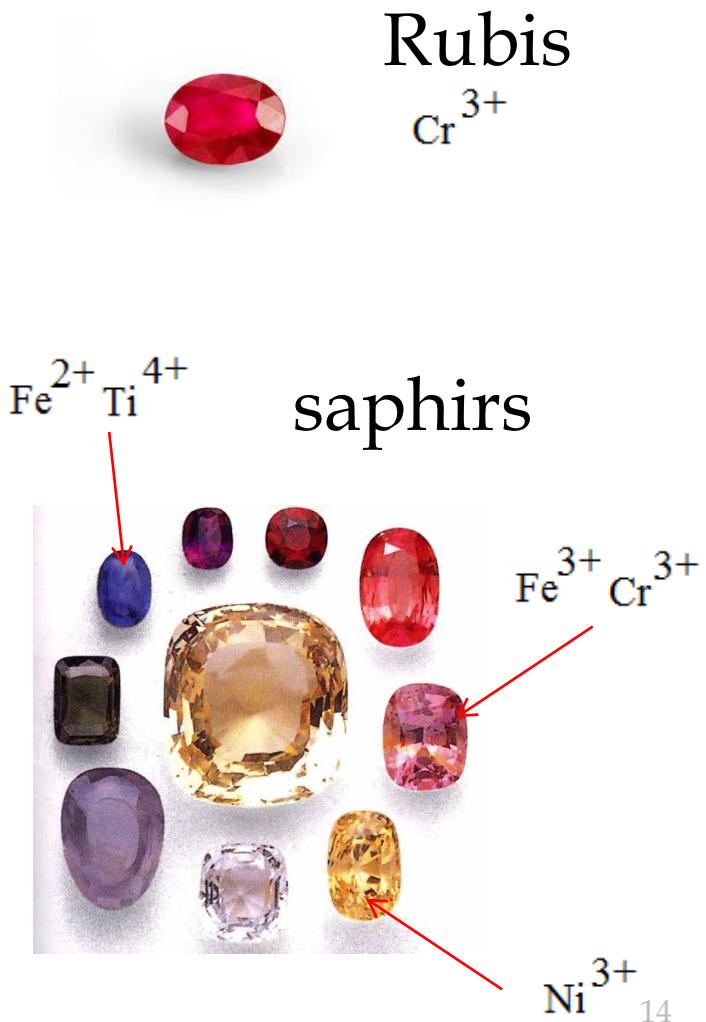
- La coordinence des ions  $O^{2-}$  est 4, approximativement tétraédrique.
- Les octaèdres  $AlO_6$  partagent des arêtes et des faces entraînant une distorsion du polyèdre:
- 3 distances Al-O à 2,94 Å et 3 distances Al-O à 2,12 Å.

## 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.



## 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 $\text{AMO}_3$

### structure type Pérovskite

Si les cations **A et M sont des tailles voisines**, l'oxyde  $\text{AMO}_3$  adopte le type structural corindon dans lequel la distribution des cations dans les sites octaédriques est très variable :

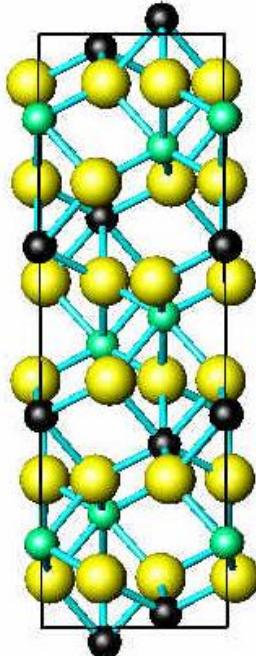
- Cations  $\text{A}^{3+}$  et  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{MnFeO}_3$ ,  $\text{FeCrO}_3$ ) : les cations A et M sont distribués de manière statistique.
- Cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{M}^{4+}$  : distribution ordonnée par plan
- Cations  $\text{A}^+$  et  $\text{M}^{5+}$  : distribution ordonnée 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 :  $CoTiO_3$  ;  $MgMnO_3$

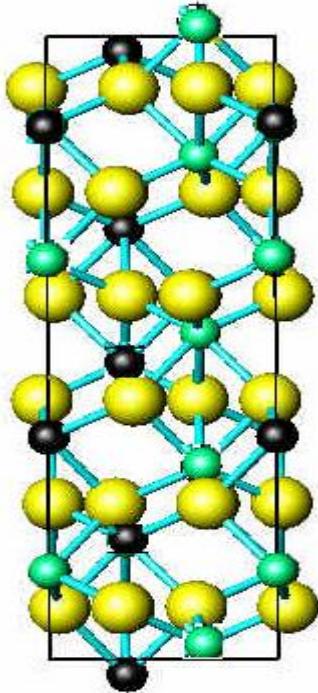


Fe	Fe	<input type="checkbox"/>	Fe
<input type="checkbox"/>	Ti	Ti	<input type="checkbox"/>
Fe	<input type="checkbox"/>	Fe	Fe
Ti	Ti	<input type="checkbox"/>	Ti
<input type="checkbox"/>	Fe	Fe	<input type="checkbox"/>
Ti	<input type="checkbox"/>	Ti	Ti
Fe	Fe	<input type="checkbox"/>	Fe

## 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	<input type="checkbox"/>	Li
<input type="checkbox"/>	Li	Nb	<input type="checkbox"/>
Nb	<input type="checkbox"/>	Li	Nb
Li	Nb	<input type="checkbox"/>	Li
<input type="checkbox"/>	Li	Nb	<input type="checkbox"/>
Nb	<input type="checkbox"/>	Li	Nb
Li	Nb	<input type="checkbox"/>	Li



## 2- Structures complexes

### Composés de type $\text{AMO}_3$

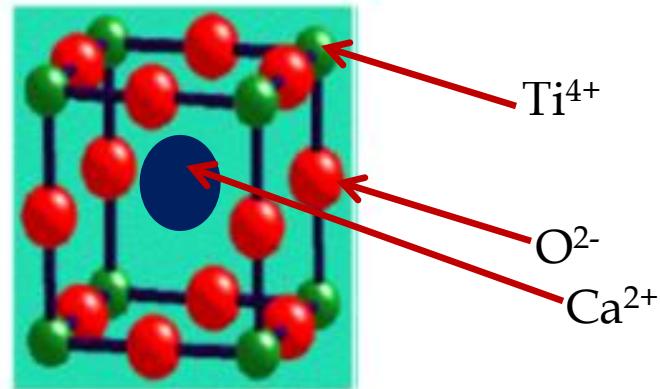
#### structure type Pérovskite

Lorsque les cations **A** et **M** ont des tailles différentes ( $R_A > R_M$ ), l'oxyde  $\text{AMO}_3$  adopte la structure pérovskite.

Pour  $\text{CaTiO}_3$ , par exemple, elle peut être considérée comme dérivée de la structure  $\text{ReO}_3$  dans laquelle les cations  $\text{Ti}^{4+}$  occupent les sommets, les anions occupent le milieu des arêtes et les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , en coordinence 12 occupent le centre des mailles:

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

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

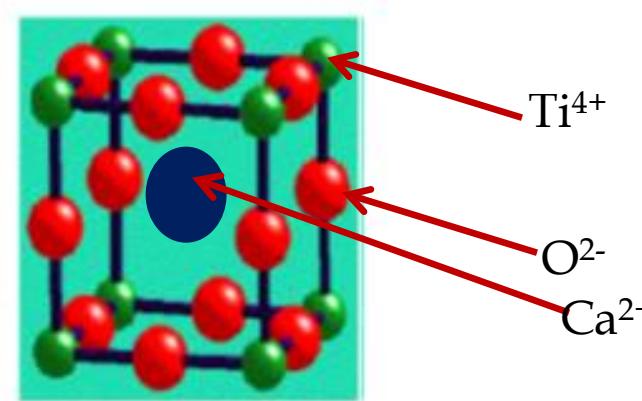


## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

#### structure type Pérovskite

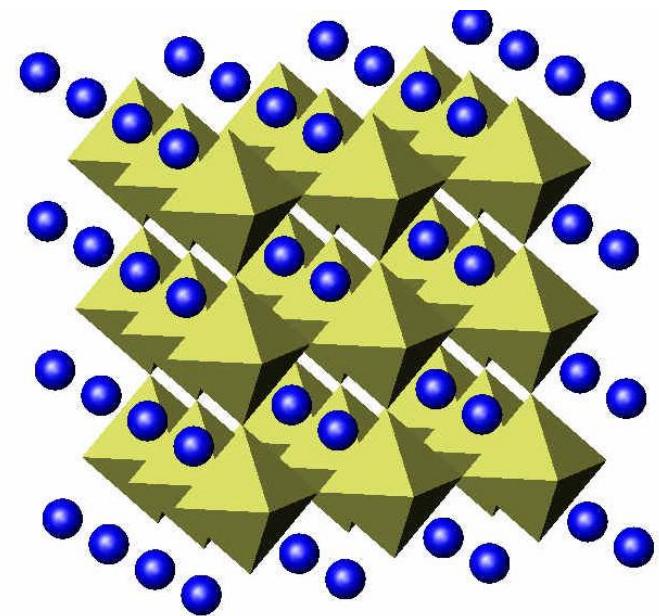
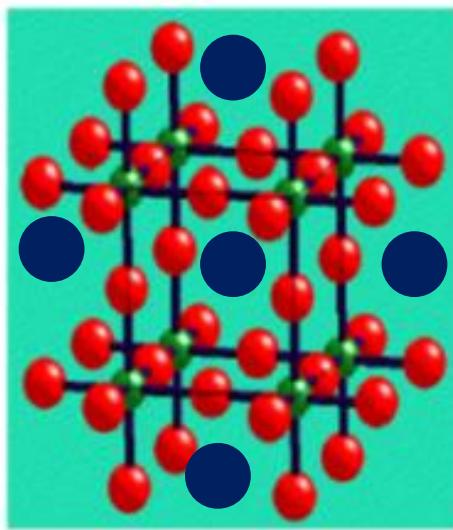
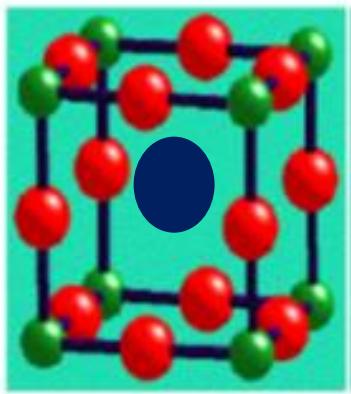
- Réseau: Cubique P (structure idéalisée),
- Ca occupe les sites vacants du motif  $ReO_3$
- $Ti^{4+}$  :  $(0, 0, 0)$ ;
- $Ca^{2+}$  :  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ;
- $O^{2-}$  :  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$
- *Coordinence*
- Ca : 12
- Ti : 6
- O : octaèdre distordu ( $4xCa + 2xTi$ )
- *Polyèdres*
  - Octaèdres  $TiO_6$  liés par sommet
  - $CaO_{12}$  liés par les faces



## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

### structure type Pérovskite

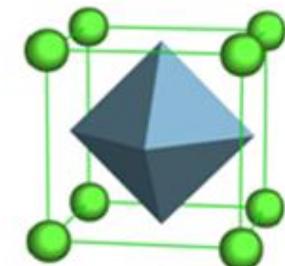


## 2- Structures complexes

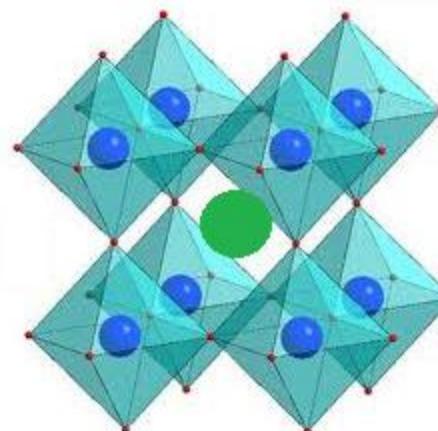
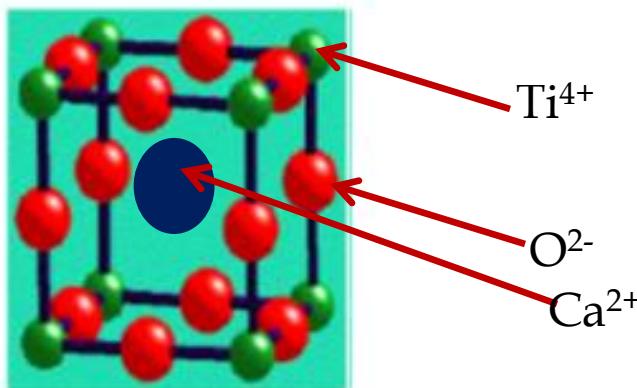
### Composés de type $AMO_3$

### 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 coordinence égale à douze et entourés de huit octaèdres.



## 2- Structures complexes

### Composés de type $\text{AMO}_3$

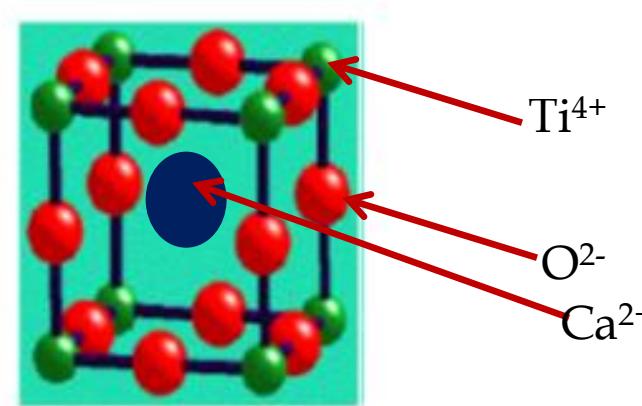
### structure type Pérovskite

- 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 $\text{AMO}_3$

### 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 ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ )
- $0,95 > t > 0,9$  distorsion quadratique ( $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )
- $0,9 > t > 0,8$  distorsion orthorhombique ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ )
- $t > 1$  distorsion quadratique ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )

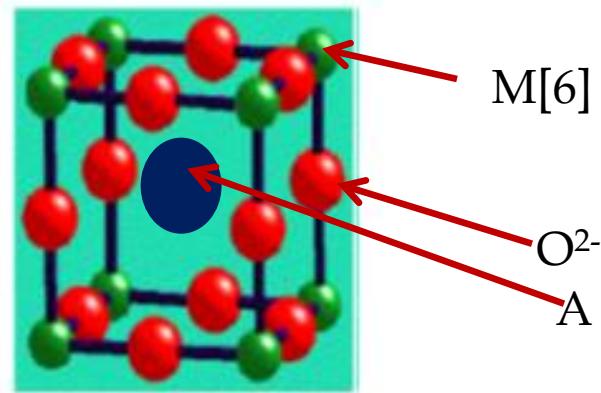
## 2- Structures complexes

### Composés de type $AMO_3$

#### structure type Pérovskite

Si  $t > 1$ , le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaèdrique 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

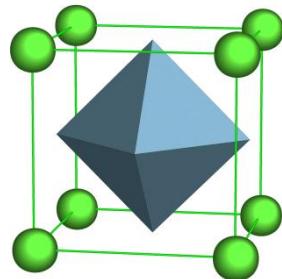
### Composés de type $\text{AMO}_3$

### structure type Pérovskite

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

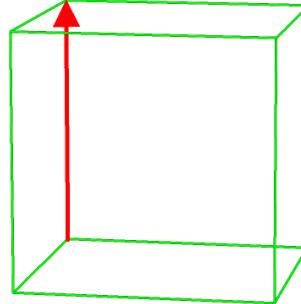
- Si  $t < 1$ , le cation M remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaèdrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinence de A. En outre et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de  $\text{BiFeO}_3$ .

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



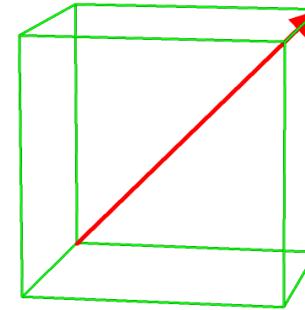
Cubique *P*

$T (K)$



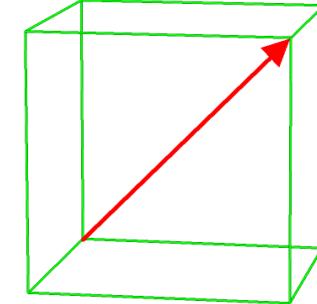
Quadratique *P*

$393 \text{ -- -- -- -- -- }$



Orthorhombique *C*

$278 \text{ -- -- -- -- -- }$



Rhomboédrique *R*

$183$

## 2- Structures complexes

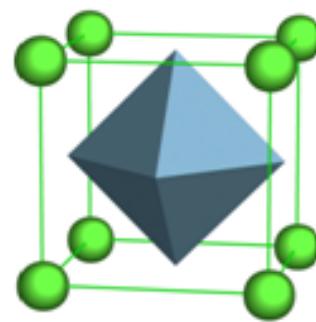
### Composés de type $\text{AMO}_3$

### structure type Pérovskite

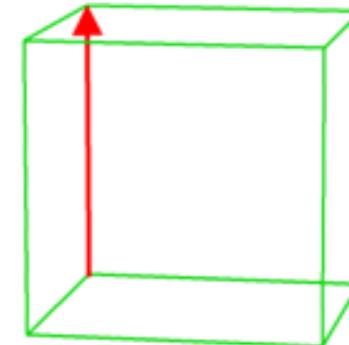
Exemple :  $\text{BaTiO}_3$

Pour  $\text{BaTiO}_3$ , 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  $\text{TiO}_6$ . 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

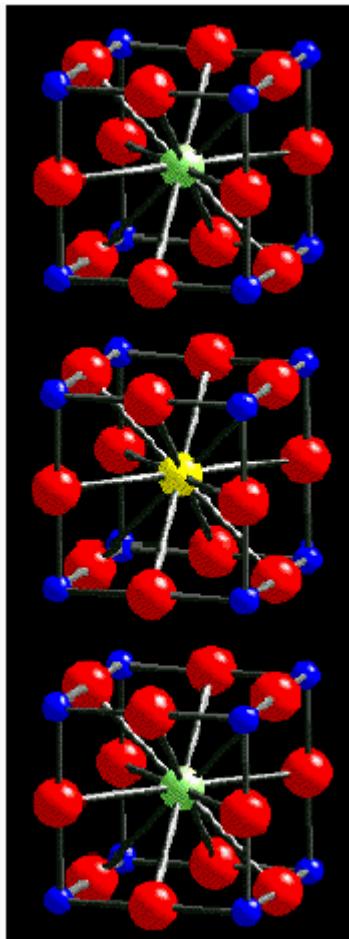
### Supraconducteurs

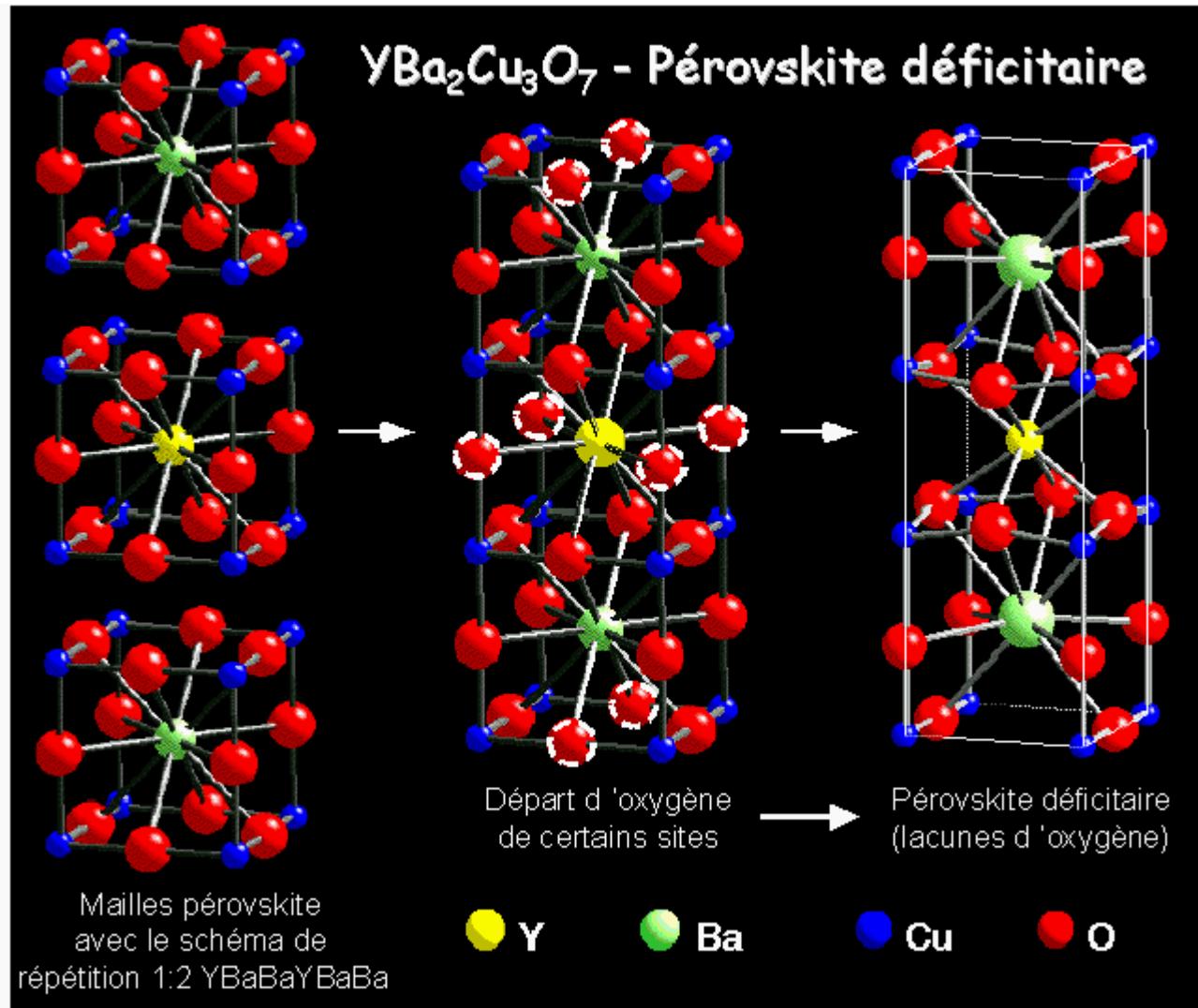
- A très basses températures, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux tels le plomb, le mercure ou certains oxydes changent radicalement.
- Ces matériaux deviennent supraconducteurs. Les supraconducteurs ont deux caractéristiques remarquables. Au-dessous d'une température critique  $T_c$ , **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 ( $\text{AMO}_3$ ) correspondrait à la stœchiométrie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ , avec la substitution d'un tiers des ions  $\text{Ba}^{2+}$  par des ions  $\text{Y}^{3+}$ . Ceci entraînerait l'existence d'un ion  $\text{Cu}^{3+}$  et de 2 ions  $\text{Cu}^{4+}$  par motif  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ .
  - La présence d'ions  $\text{Cu}^{4+}$  est évitée par un déficit du réseau en ions  $\text{O}^{2-}$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



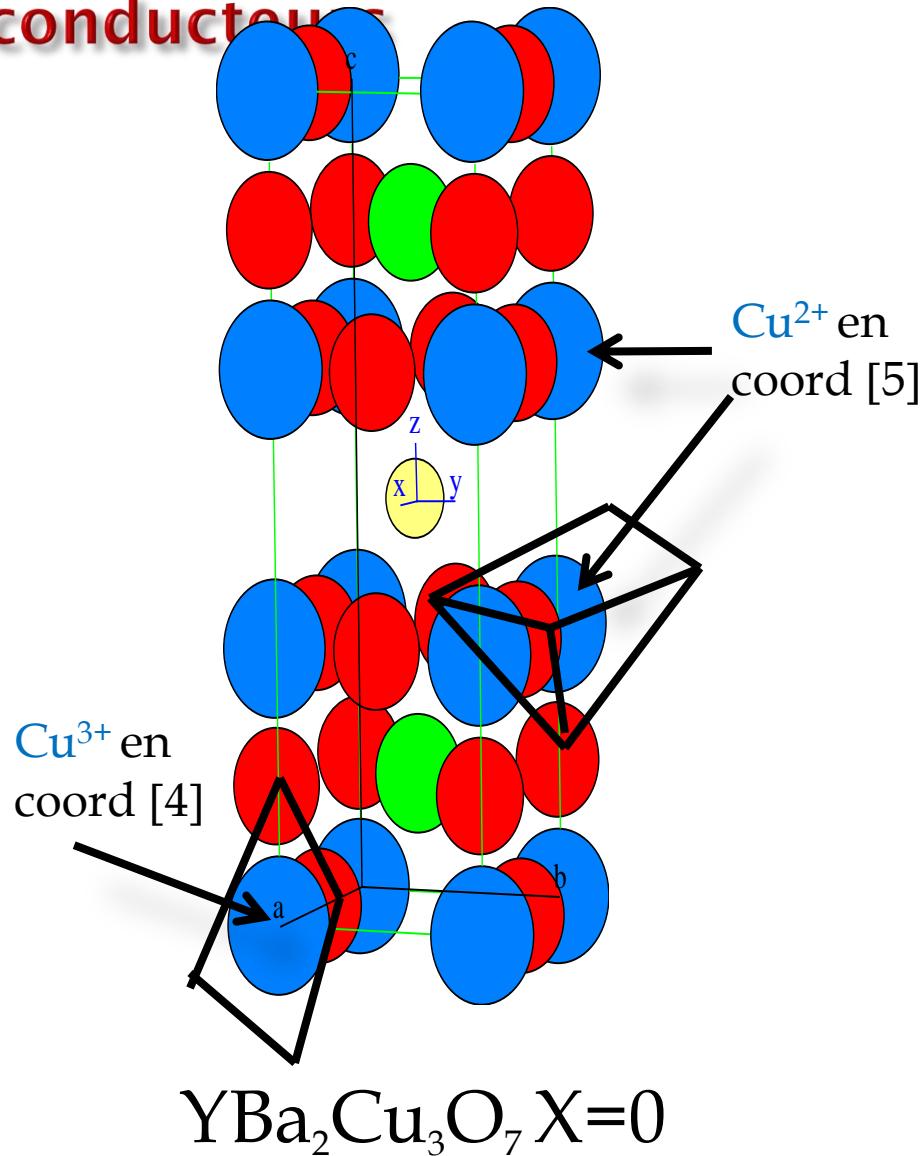


## 2- Structures complexes structure type Pérovskite

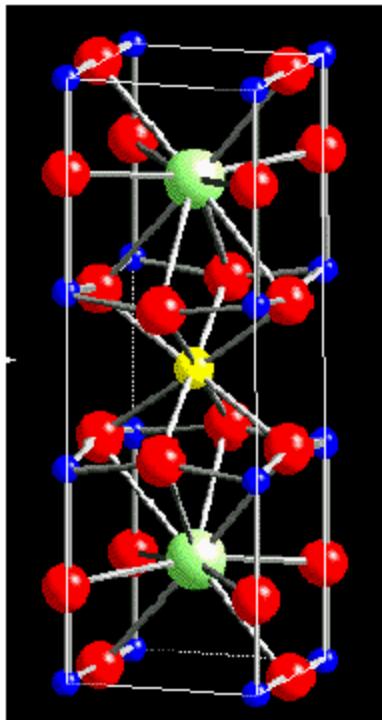
### Supraconducteur



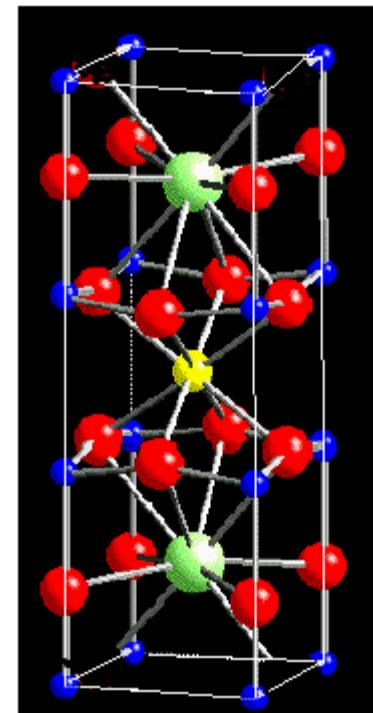
Pour  $x = 0$  la neutralité électrique du réseau implique l'existence de 2 ions  $\text{Cu}^{2+}$  et d'un ion  $\text{Cu}^{3+}$  par motif. Les ions oxygène manquent sur les arêtes verticales de la partie centrale de la maille et sur deux arêtes horizontales au sommet et à la base de la maille. La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



## 2- Structures complexes structure type Pérovskite Supraconducteurs



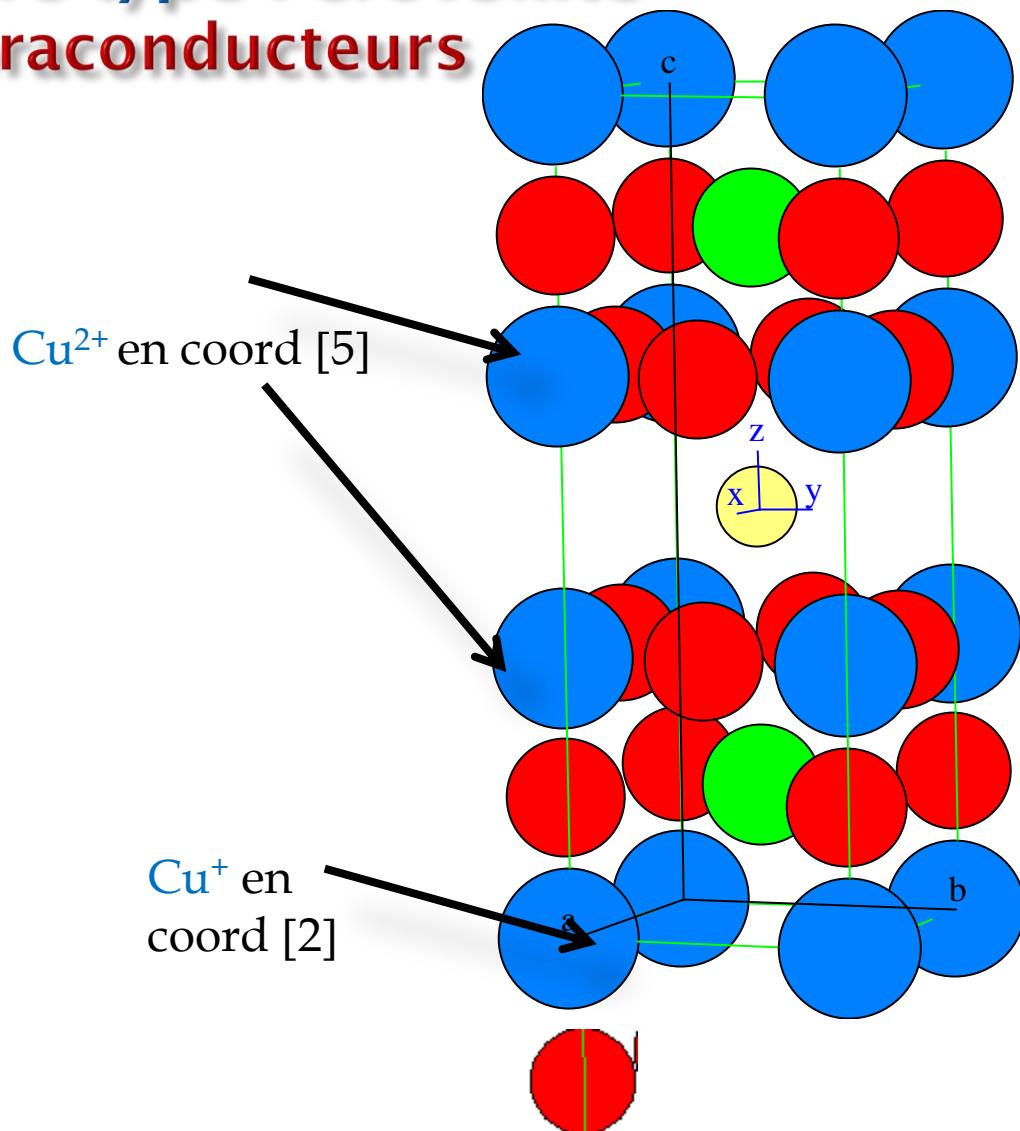
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
 $X=0$

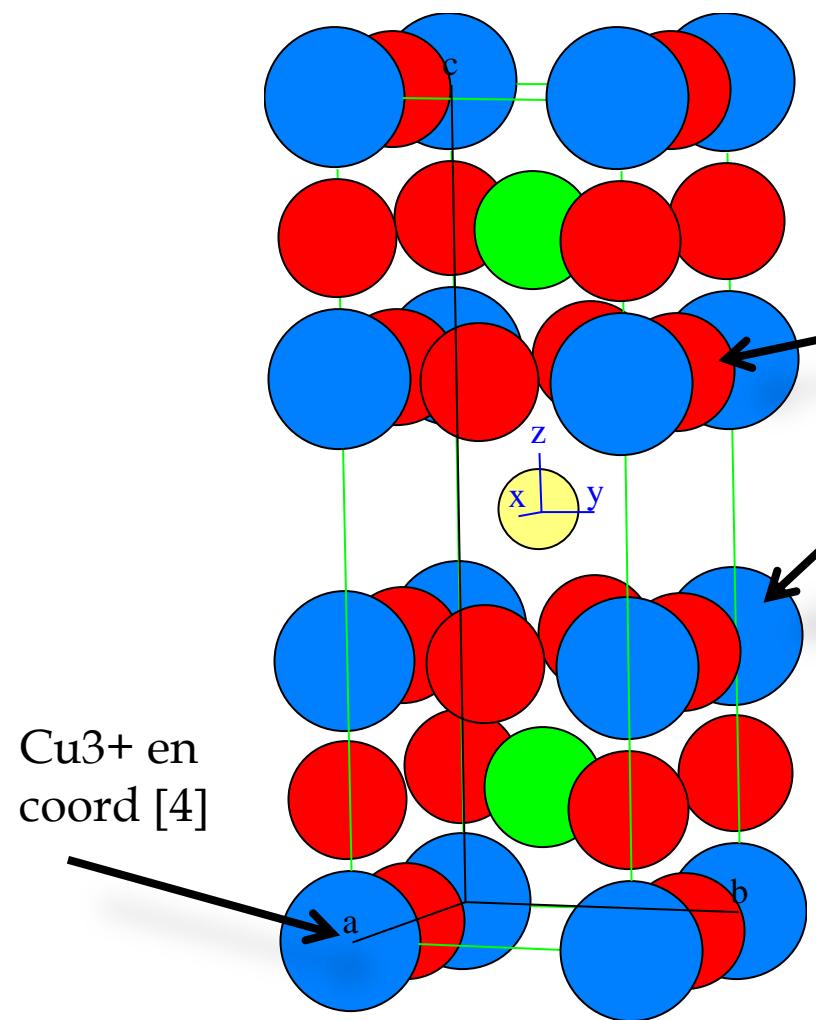


$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$   
 $X=1$

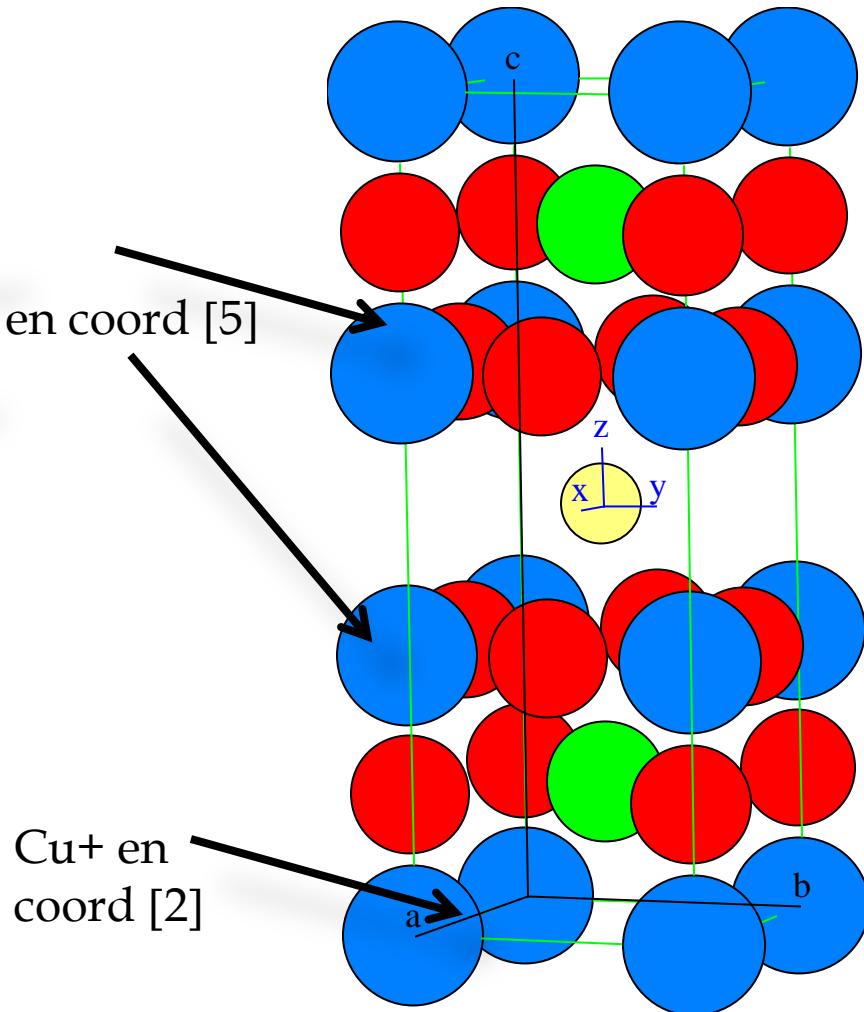
## 2- Structures complexes structure type Pérovskite Supraconducteurs

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





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



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

## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle

- Le **spinelle** 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 spinelle 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 spinelle dans leur gangue de calcite blanche.



## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle

- **Spinelle  $AM_2O_4$**  : 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 spinelle, 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 Spinelle :

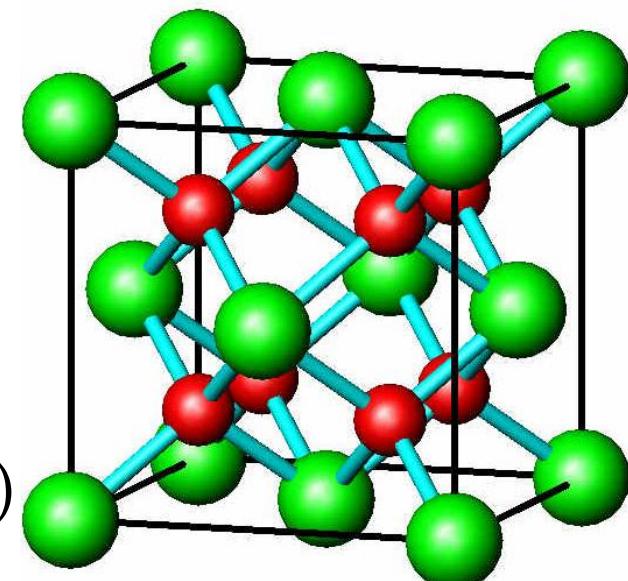
**a- Spinelle Directe** :  $A_T[M_2]_O O_4$

Exemple :  $MgAl_2O_4$

**b- Spinelle 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 $AM_2O_4$ Spinelle

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

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

Exemples de structure spinelle :

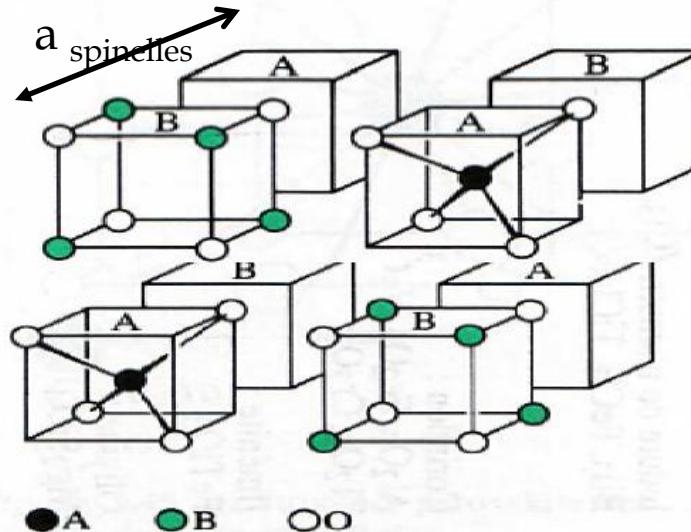
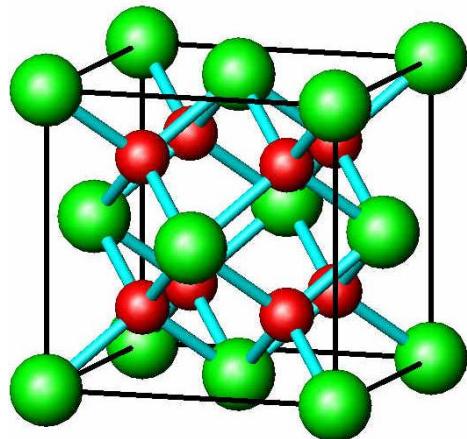
- Type Direct :  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgV_2O_4$ ,  $CuMn_2O_4$
- Type Inverse :  $CuFe_2O_4$ ,  $CuGa_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,

$AB_2O_4$	Spinelle 2-3	Spinelle 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 $AM_2O_4$ Spinelle

- 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 $AM_2O_4$ Spinelle

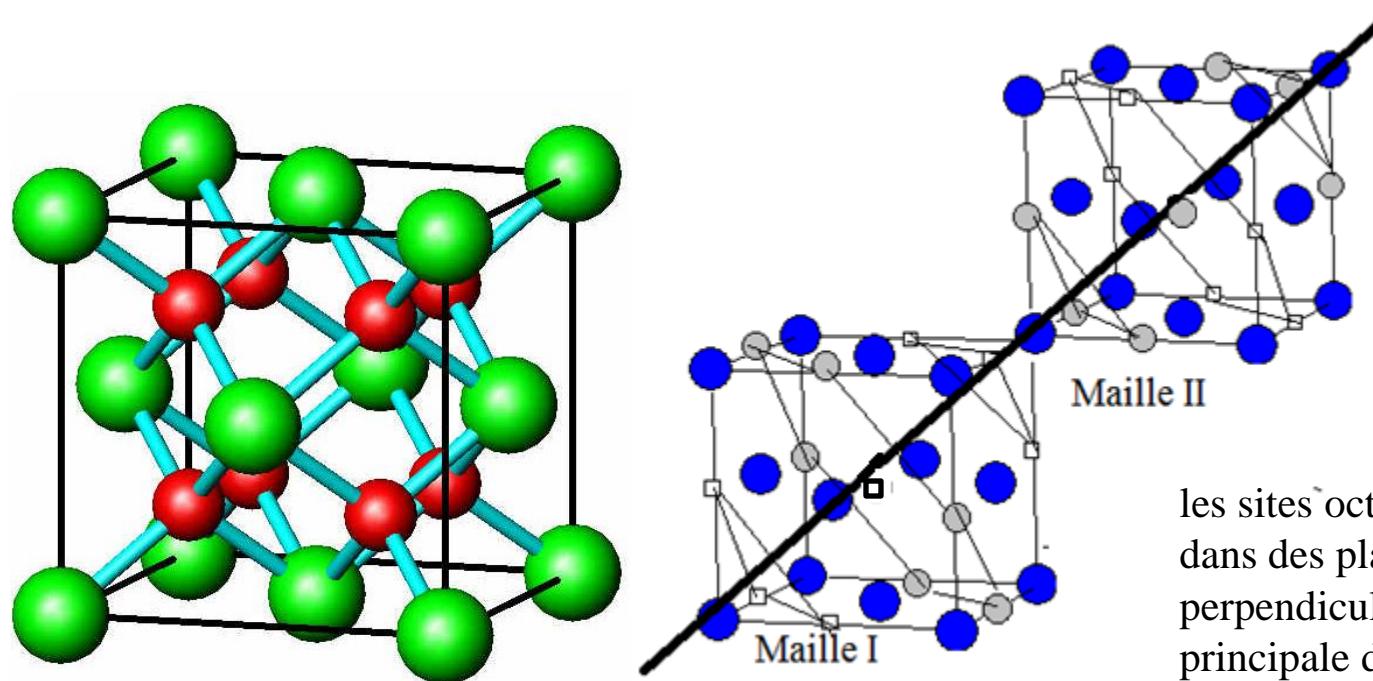
Description générale La structure spinelle

■  $AM_2O_4$

$O^{2-}$  : occupent CFC

$A^{2+}$  : 1/8 des sites tétraédriques

$M^{3+}$  : 1/2 des sites octaédriques



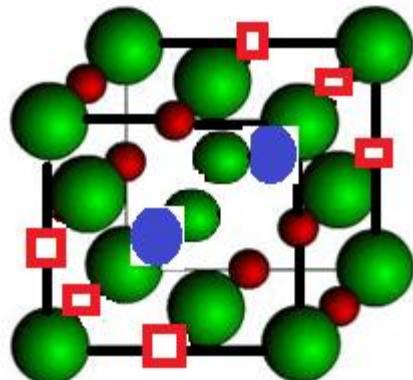
Un plan cationique sur deux est vide.

## 2- Structures complexes

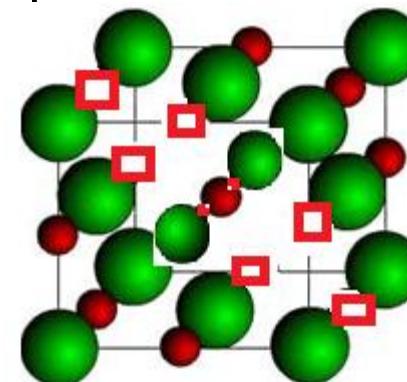
### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle

Description générale La structure spinelle

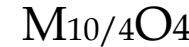
- On note  $a_{\text{spinelle}}$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, d'arêtes  $a' = a/2$ .
- $AM_2O_4$ 
  - $O^{2-}$  : occupent CFC
  - $A^{2+}$  : 1/8 des sites tétraédriques
  - $M^{3+}$  : 1/2 des sites octaédriques



Maille A



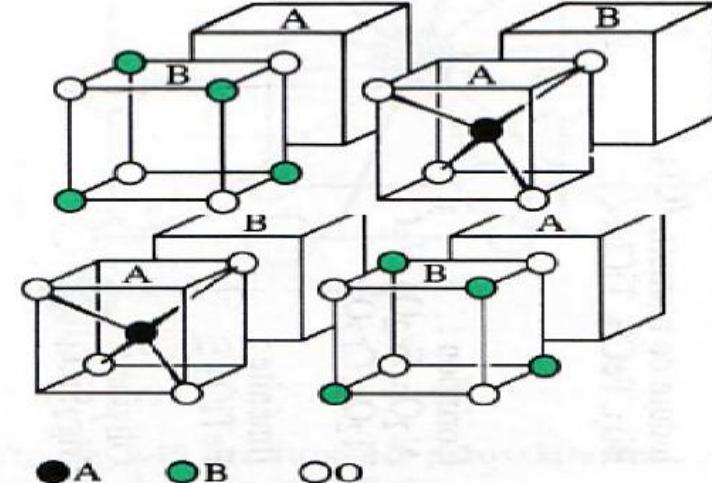
Maille B



## 2- Structures complexes

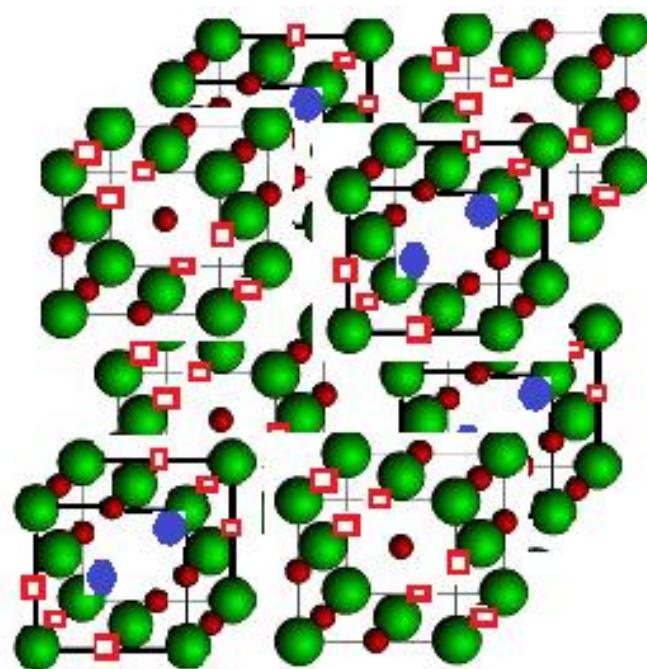
### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle

- 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



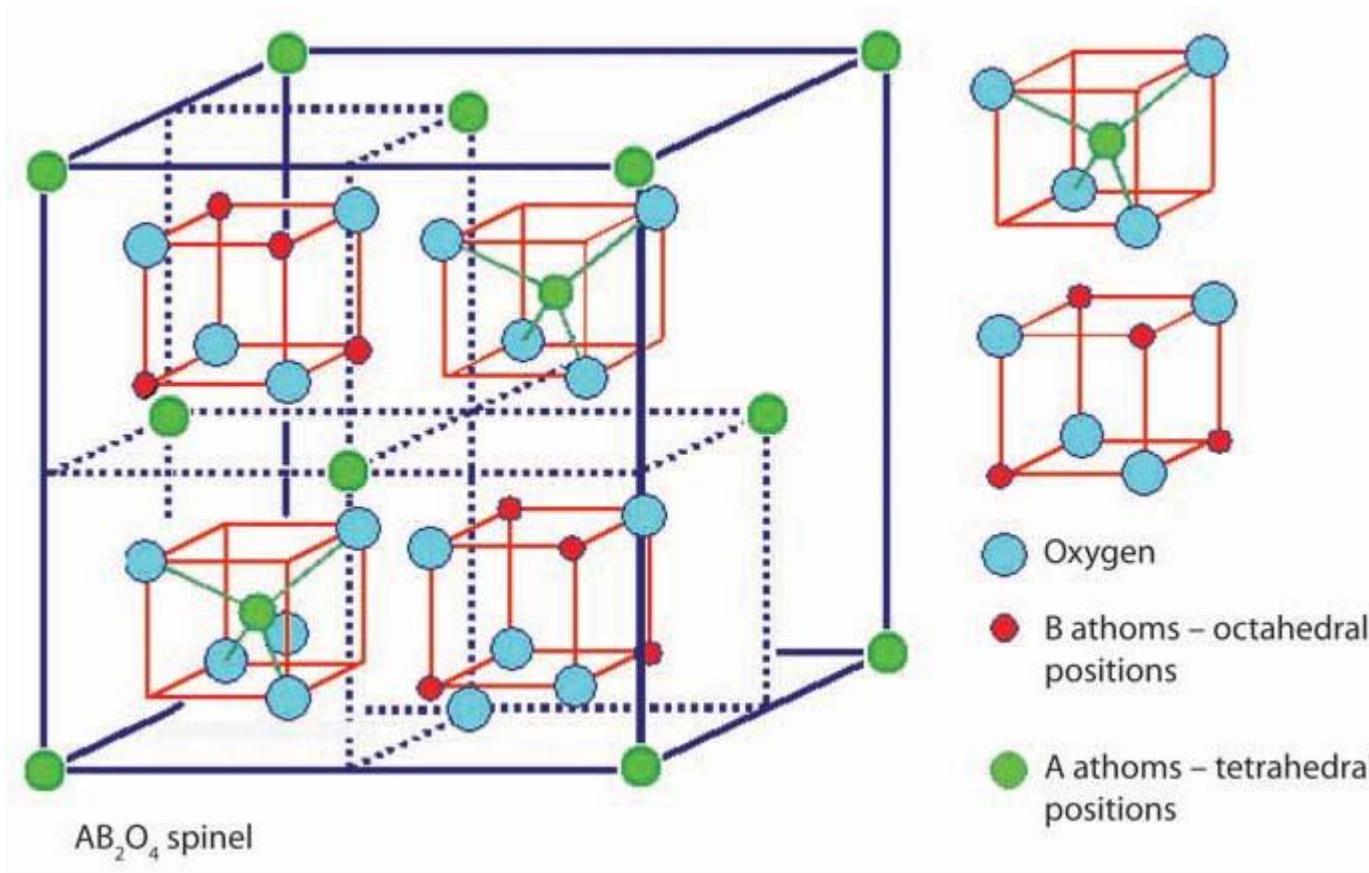
## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle



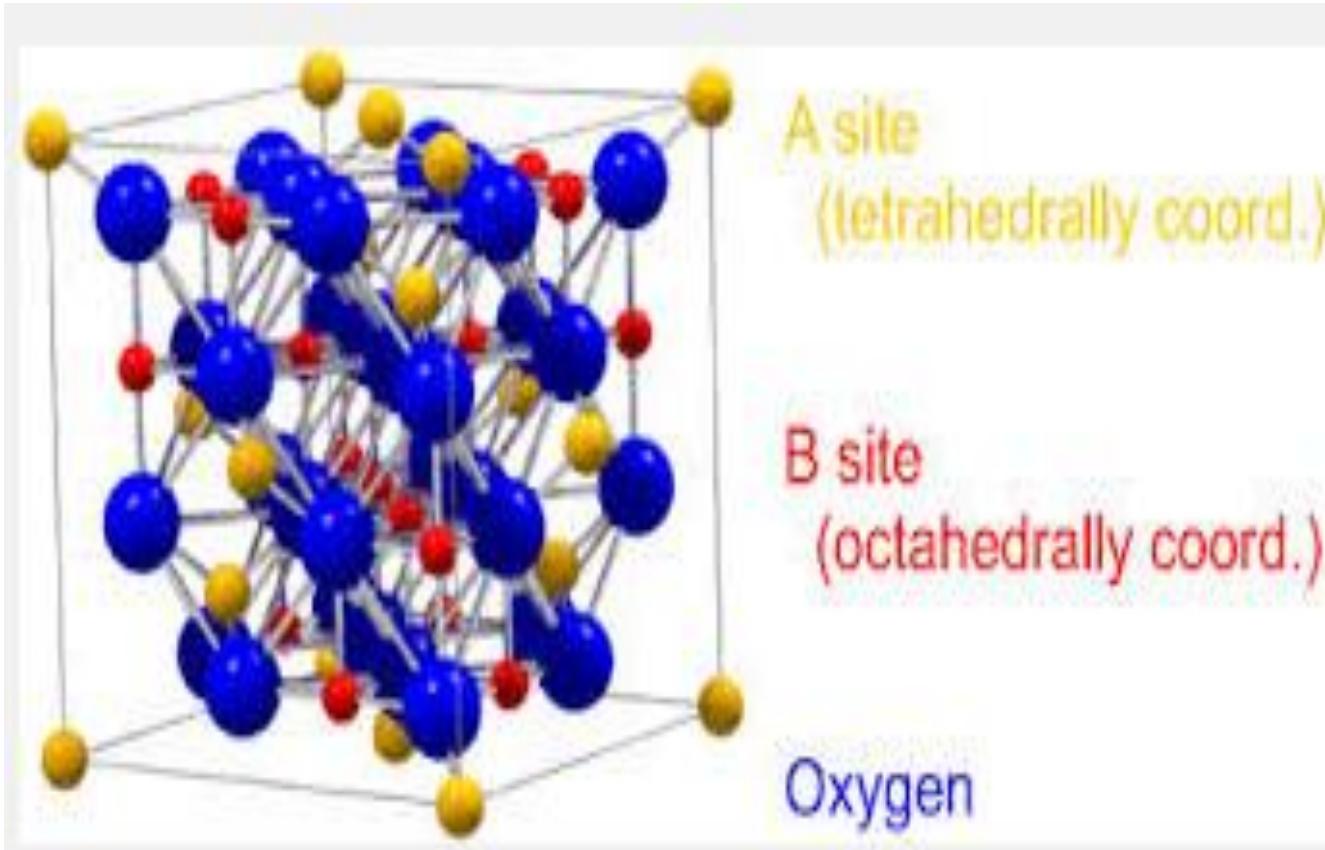
## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle



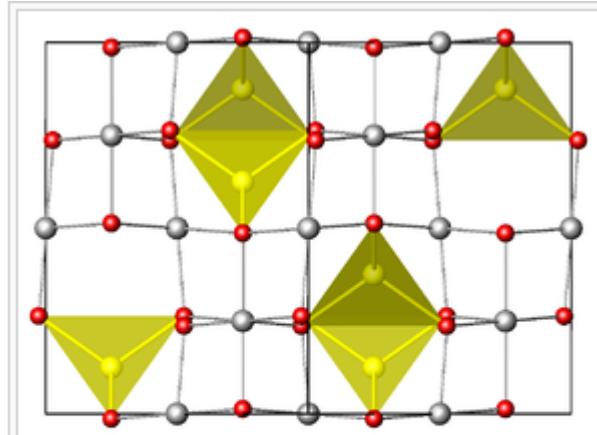
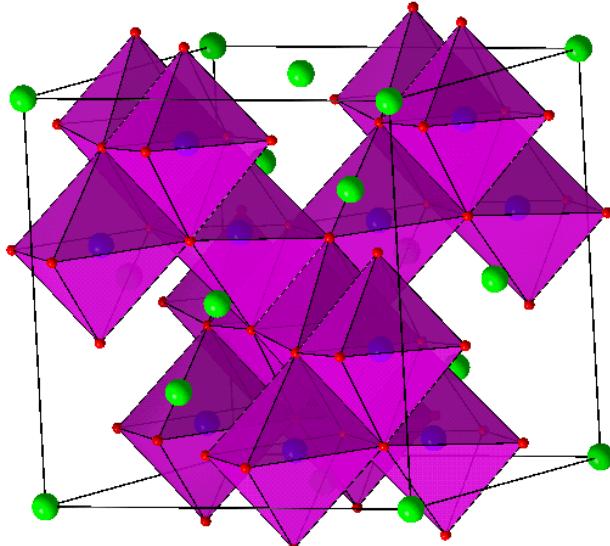
## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle



## 2- Structures complexes

### Composés de type $AM_2O_4$ Spinelle



Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ , vue le long de la direction [110]. Les atomes de magnésium sont représentés en jaune, ceux d'aluminium en gris et ceux d'oxygène en rouge.

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:

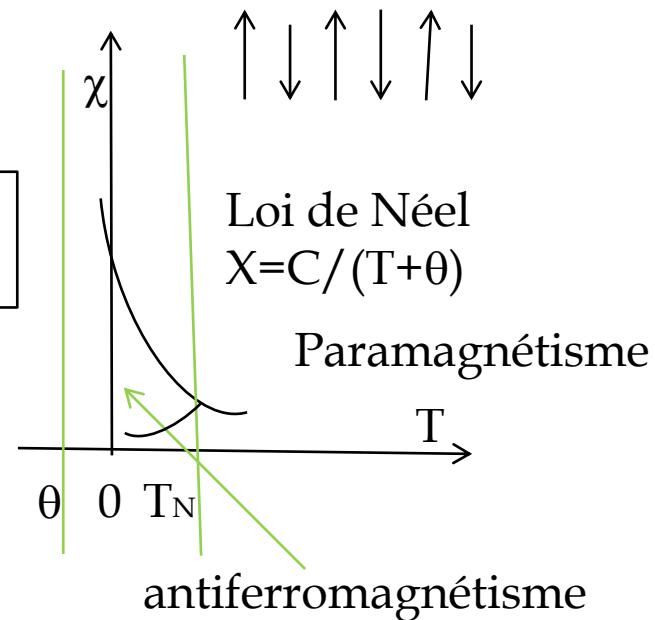
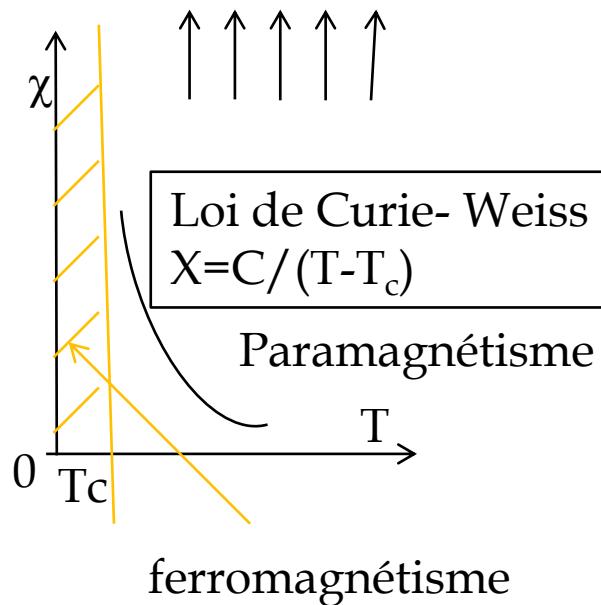
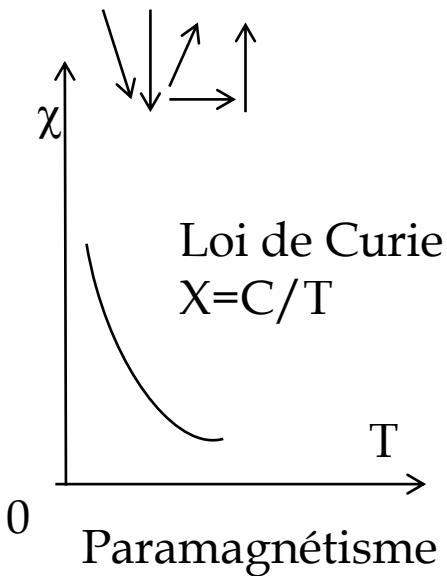
$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$$

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



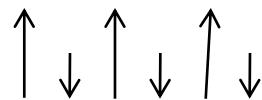
**Paramagnétisme** : toutes les substances qui possèdent des orbitales partiellement remplies sont paramagnétiques : les éléments de transition 3d et terres rares 4f.

**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, spontané 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

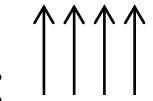
Ferrimagnétisme :



- 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 :  $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$    $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$ : 
- Sites tétraédriques :  $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$  
- 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  $\text{Fe}^{2+}$  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~~  $M \exp \approx 4.5 \mu_B$

## 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  $T_N < 15$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (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  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  pour les sites tétraédriques ; et celles des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{FeO}$  dont la formule est en fait  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . 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

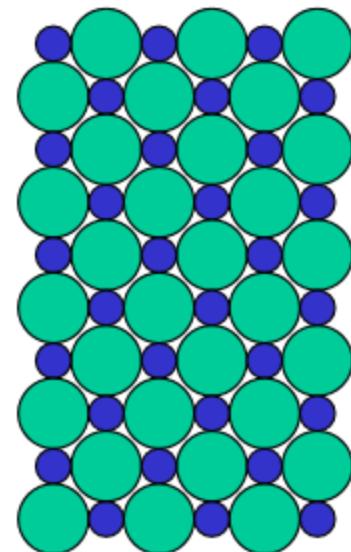
Le cristal parfait : Dans une structure cristalline idéale, même arrangement autour des atomes, périodicité non perturbée = pas de défauts. **Le cristal parfait est infini et parfaitement ordonné 3D**, or la surface des cristaux peut être essentielle (Alumine, anodisation) mais aussi les défauts internes 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 extérieure du solide constitue en soi un défaut par rapport au cristal parfait infini dans toutes les directions).

**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, intersticiels, 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 mâcle*
- *nucléation en surface*

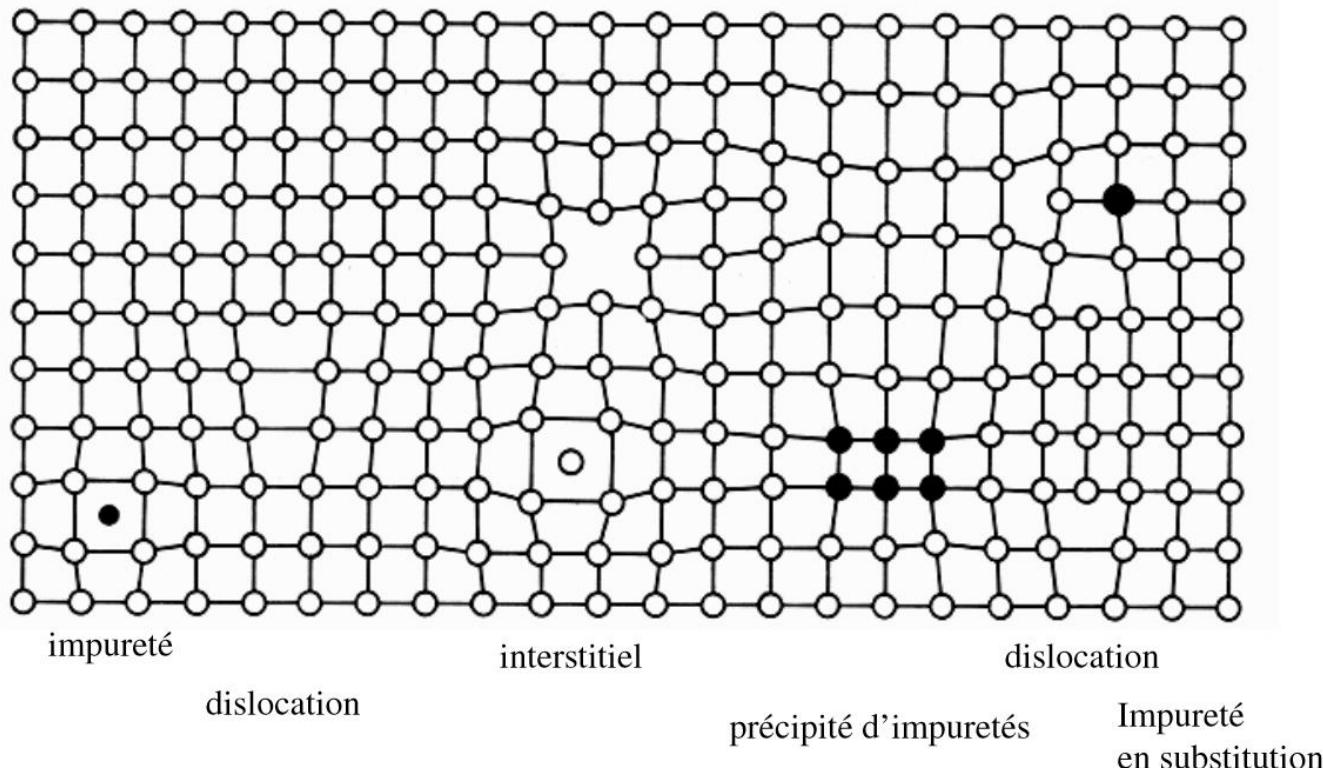
### 4) Les défauts volumiques (3D)

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 **dimensionalité**

## 3- Non stœchiométrie

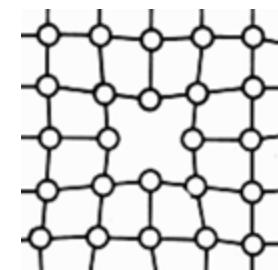
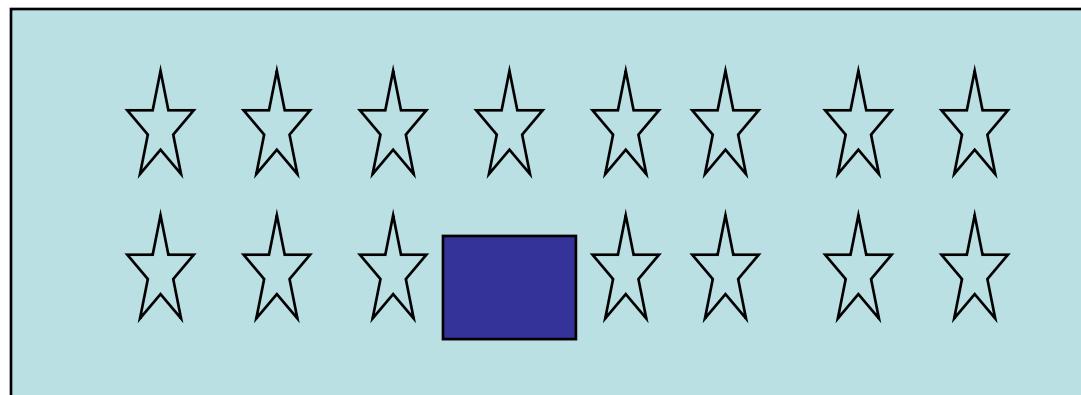
### Les défauts 0-D

#### 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

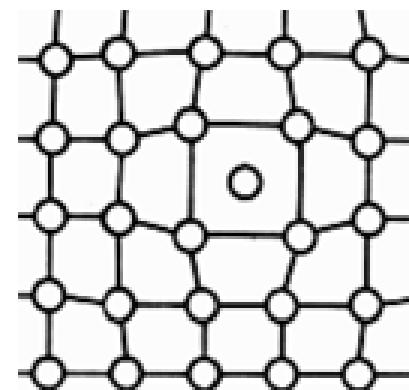
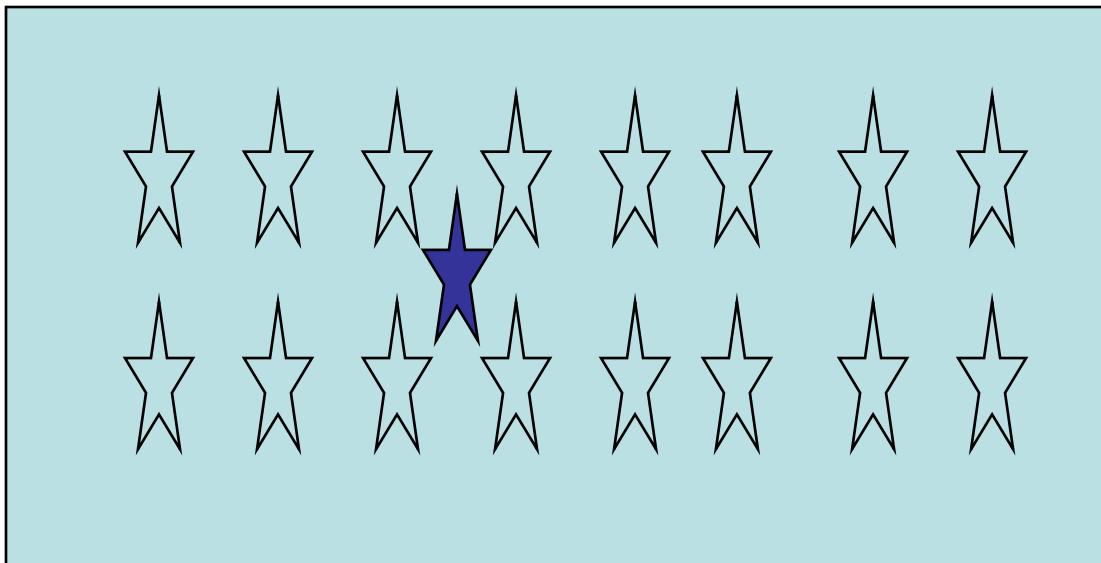
- lacune : absence d'ion dans un site normal du cristal



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 intersticielle**: 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 intersticielle génère des distorsions locales qui vont induire une augmentation de l'énergie du cristal.

### 3- Non stœchiométrie

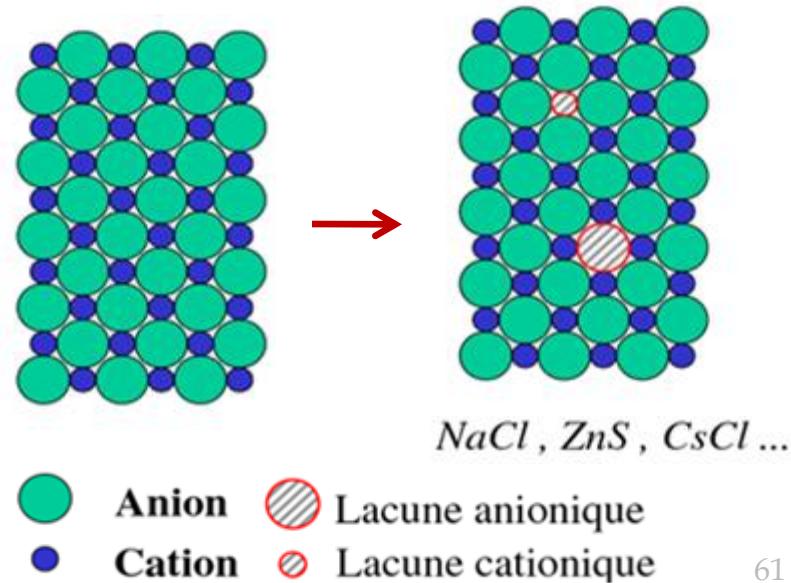
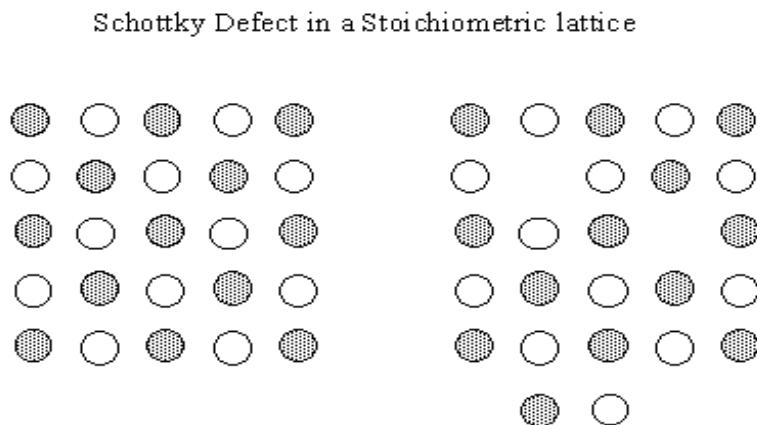
## Les défauts 0-D

### -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.



### 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

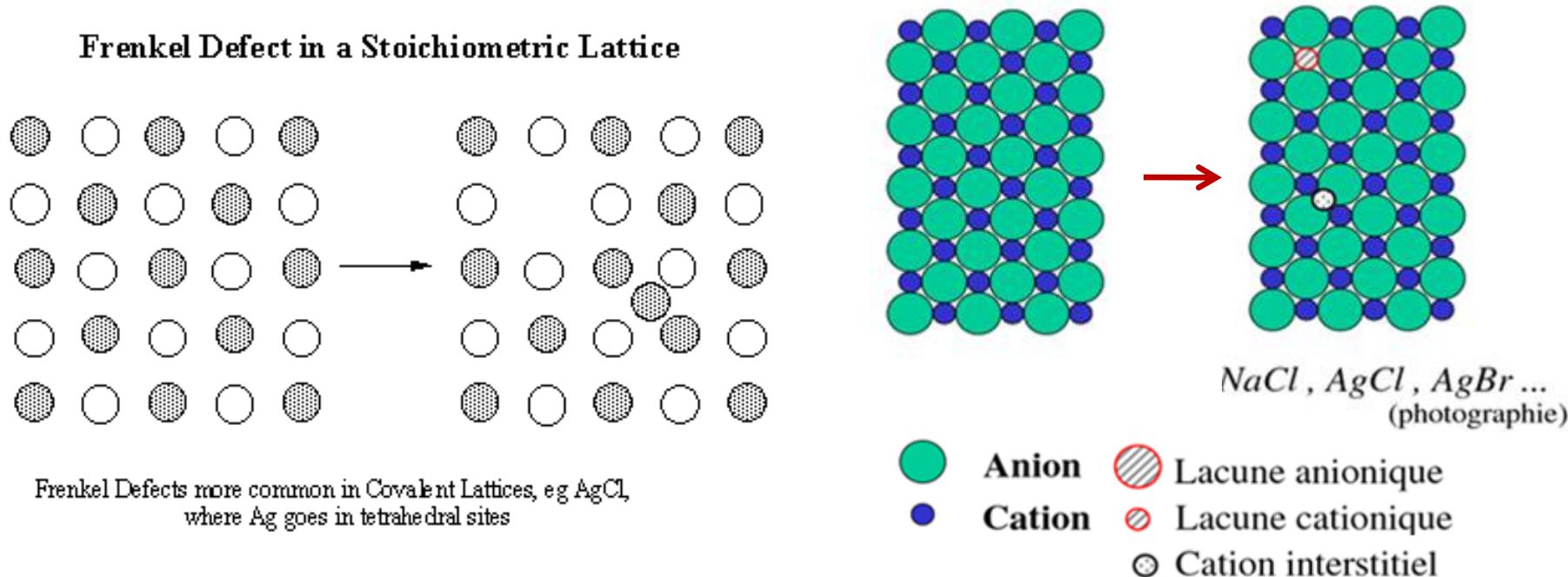
T : correspond à la température en kelvins

K : est la constante de Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K  
ou  $8.62 \times 10^{-5}$  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.



### 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) :

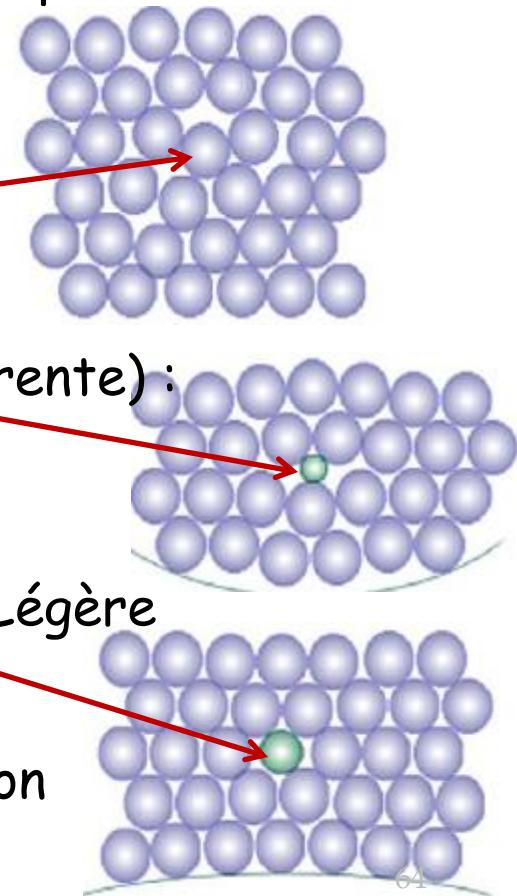
- Distorsion très forte du réseau ;

- 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  $\text{Fe}^{2+}$  = Vert



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

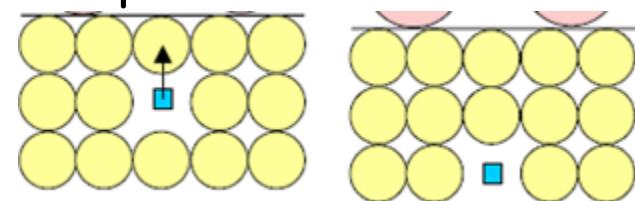
### 3- Non stœchiométrie

#### Les défauts 0-D

##### Déplacement des défauts dans les cristaux

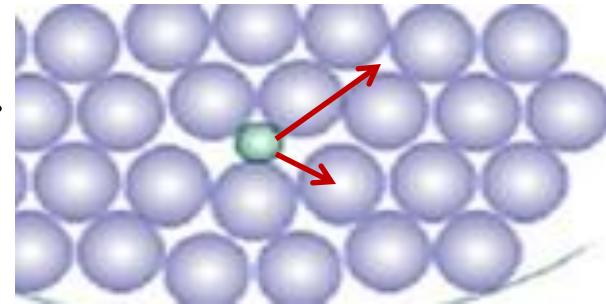
Le mouvement des défauts ponctuels permet le transport des charges dans les cristaux ioniques.

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

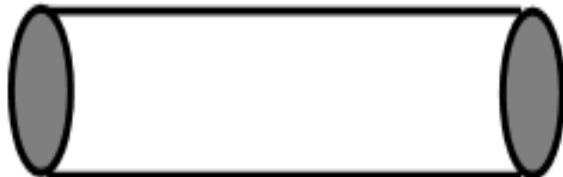
- saut direct d'une position interstitielle à une autre
- saut par remplacement, l'interstitiel vient prendre la place d'un atome ou ion en position normale qui occupe à son tour une position interstitielle .



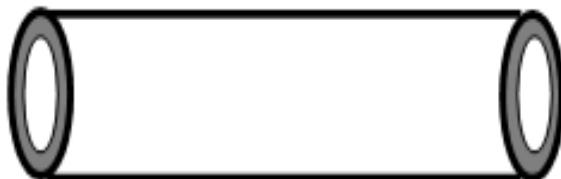
### 3- Non stœchiométrie Les défauts 0-D

Importance des lacunes FeO :

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



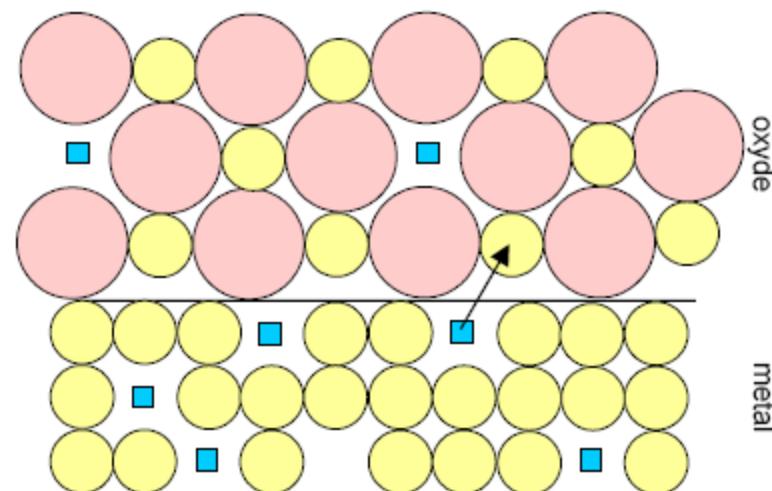
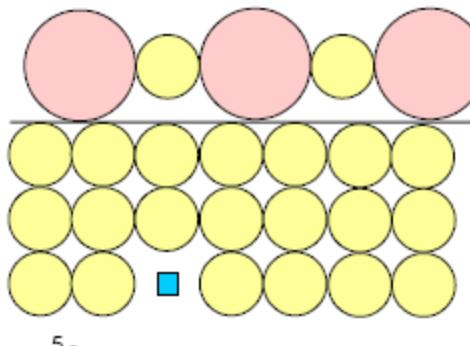
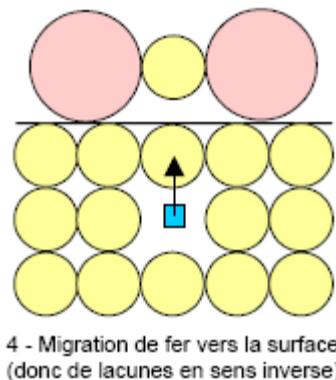
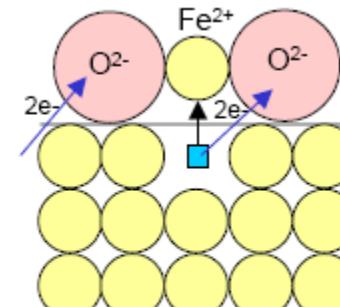
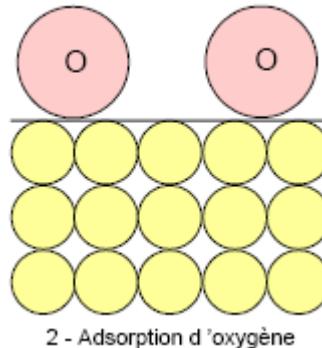
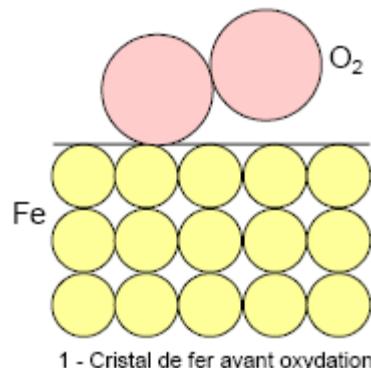
Avant oxydation : cylindre de fer



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".

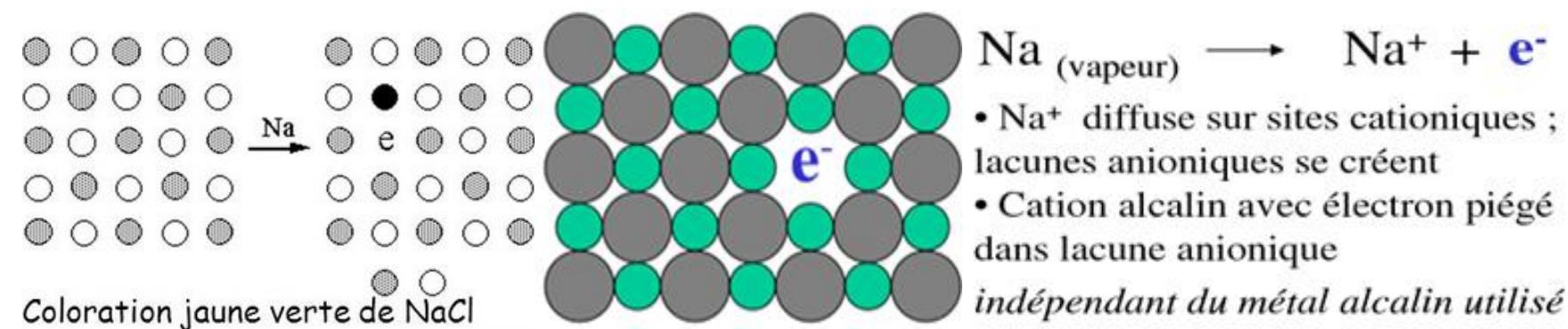
### 3- Non stœchiométrie

#### 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 hydrogénoidé  $\longrightarrow$  niveaux d'E et absorptions optiques
- d'autres types de centres colorés : **centres M** (association de 2 centres F), **centres  $\text{F}_A$** , **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 beryllium coloration allochromatique vert intense due à la présence d'**impuretés** :  $\text{Cr}^{3+}$  (beryl vert chromifère) (parfois  $\text{V}^{3+}$  -émeraudes vanadifères-)



- L'**améthyste** : Variété de quartz  $\text{SiO}_2$  de couleur violette coloration résulte d'un centre coloré : ion  $\text{Fe}^{3+}$  , **substituant** quelques ions  $\text{Si}^{4+}$  ; au-delà de  $250^\circ\text{C}$  décoloration (reste une coloration jaune - citrine - ou verte de type allochromatique :  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  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

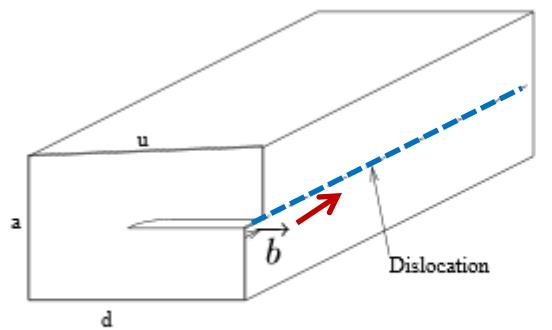
La production de défauts ponctuels = variation de volume  
Contraction ou dilatation des mailles voisines et répercussion  
à travers tout le cristal

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

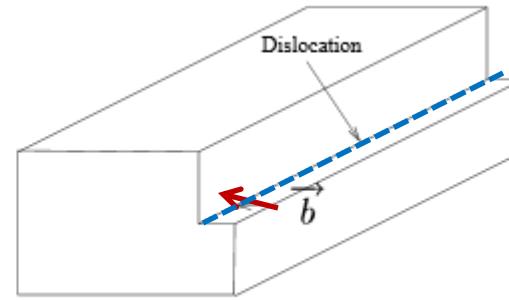
### 3- Non stœchiométrie Les défauts linéaires (1-D )

#### 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 :



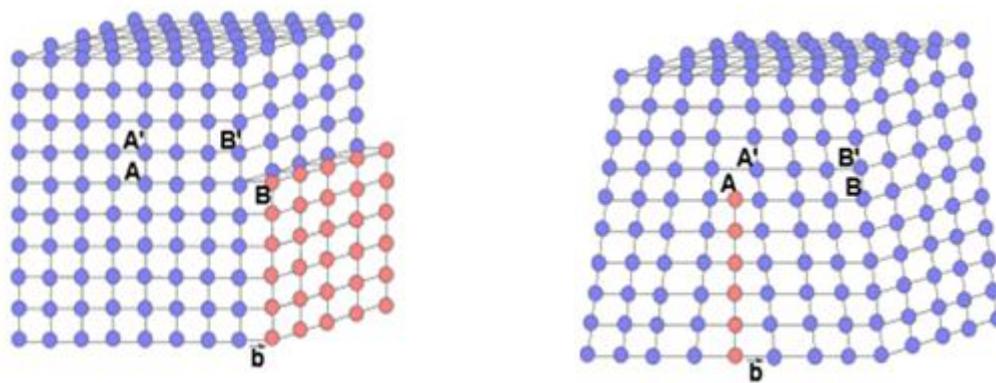
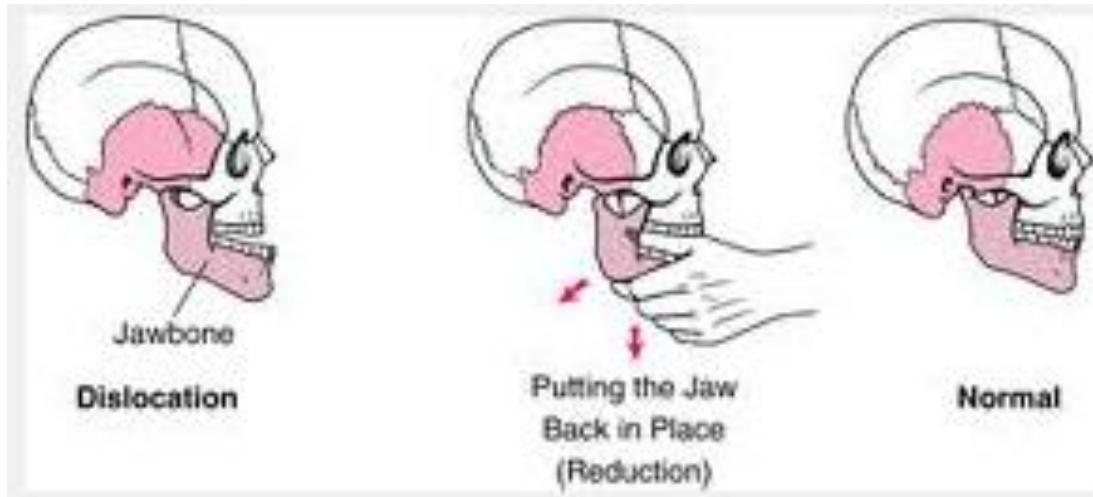
Dislocation vis



Dislocation coin

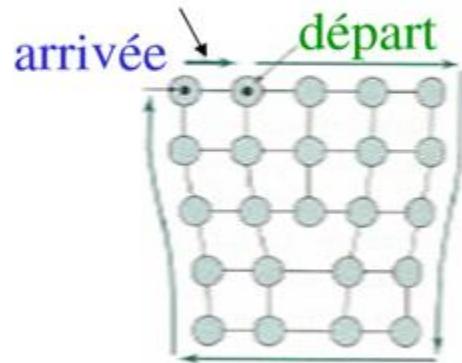
### 3- Non stœchiométrie Les défauts linéaires (1-D )

#### Dislocations coins et vis



### 3- Non stœchiométrie Les défauts linéaires (1-D )

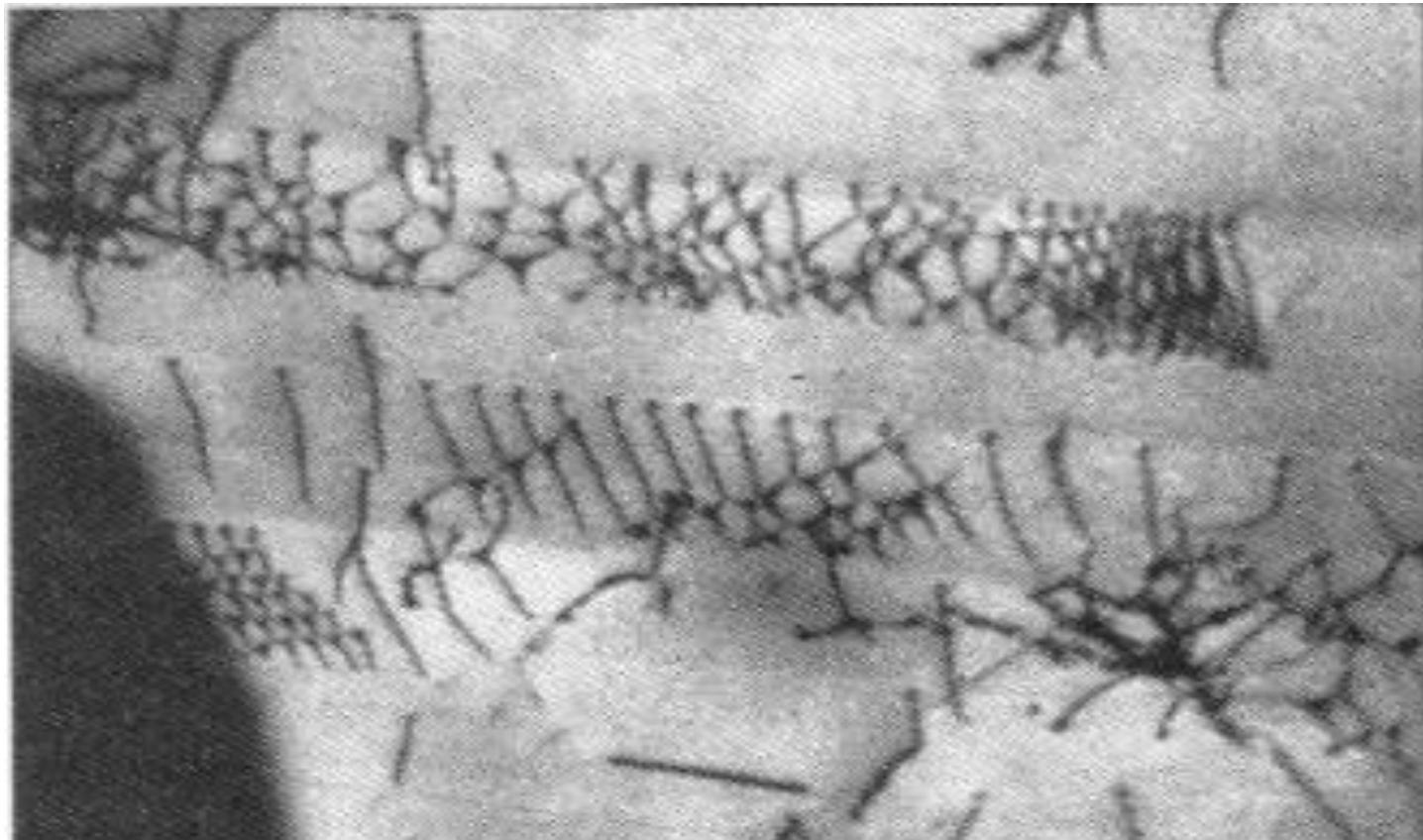
#### Vecteur de Burger



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.

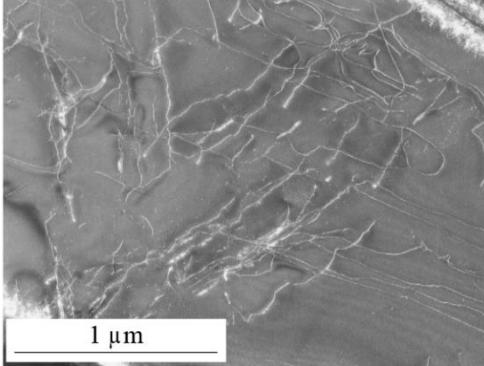
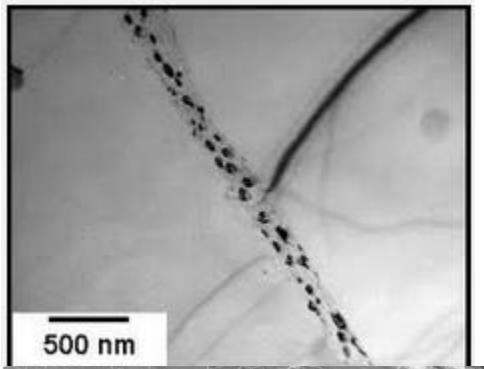
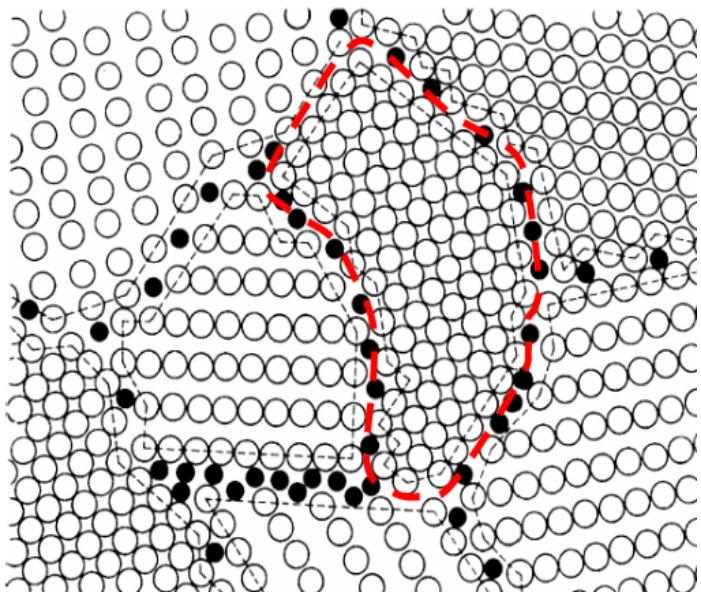
■ Plusieurs type de défauts 2-D :

- **Joint 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 :

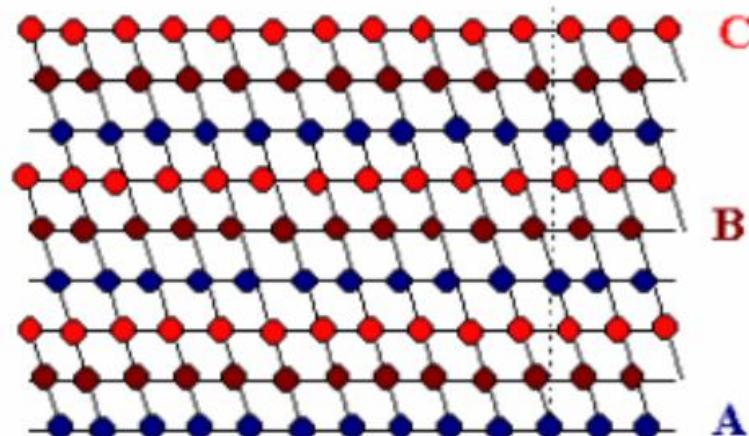
- Si une dislocation s'étend sur une très grande distance, on observera un glissement de part et d'autres pour supprimer la dislocation. De telles perturbations, visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquentes dans les oxydes supérieurs des éléments de transition, le cisaillement provoquant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



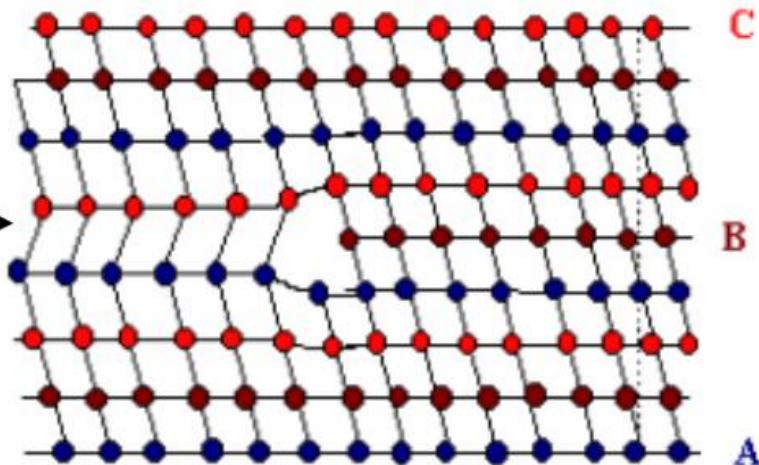
## 3- Non stœchiométrie Les défauts 2-D

## □ - Fautes d'empilements ;

- L'ordre des plans de la séquence est modifié; par exemple :  
...ABCACABCABC...
  - On peut voir la macle comme un défaut d'empilement :  
...ABCABCACBACBACBA...
  - , 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

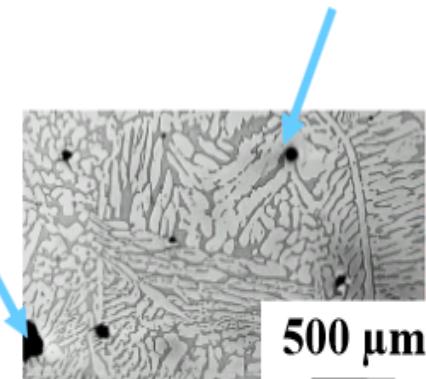
Cu Au Cu Au Cu Au Au Cu Au Cu Au  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Au Cu Au Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu  
Cu Au Cu Au Cu Au Cu Cu Au Cu Cu Au Cu

*Parois d'antiphase*

## 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  $\alpha 1$ ). 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  $\beta 1$ ).

## 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

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

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

Electronégativité

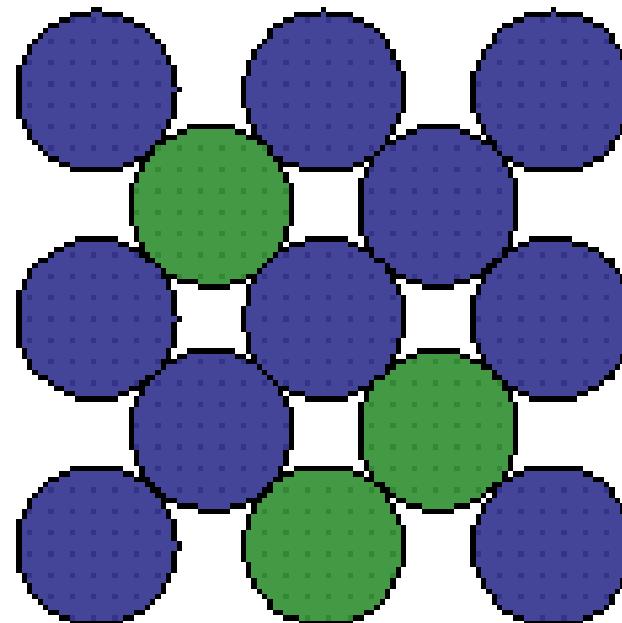
$EN(Si) = 1.90$

$EN(Ge) = 2.01$  Différence 5.5%

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

Structure cristalline tous deux adoptent la structure du diamant

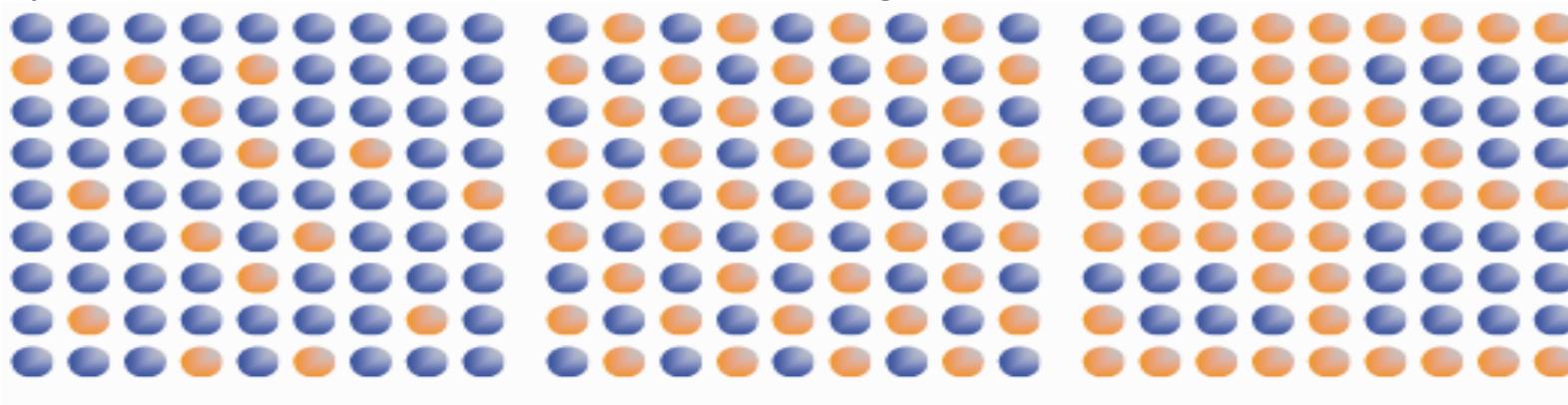
Cas de substitution totale



## 4- Les solutions solides

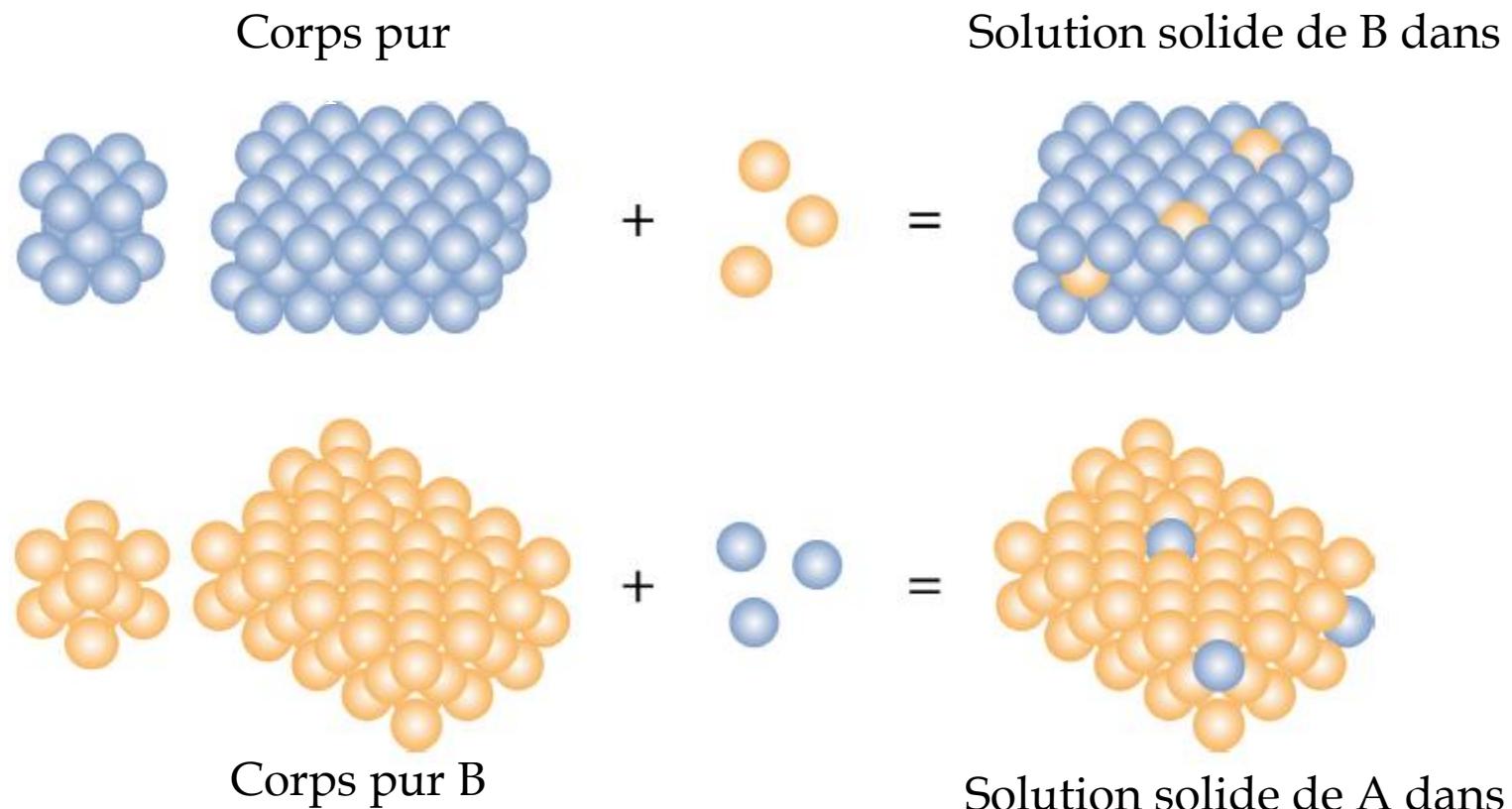
### Par substitution

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 parfaitement ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure ci-dessous.



## 4- Les solutions solides

### Par substitution



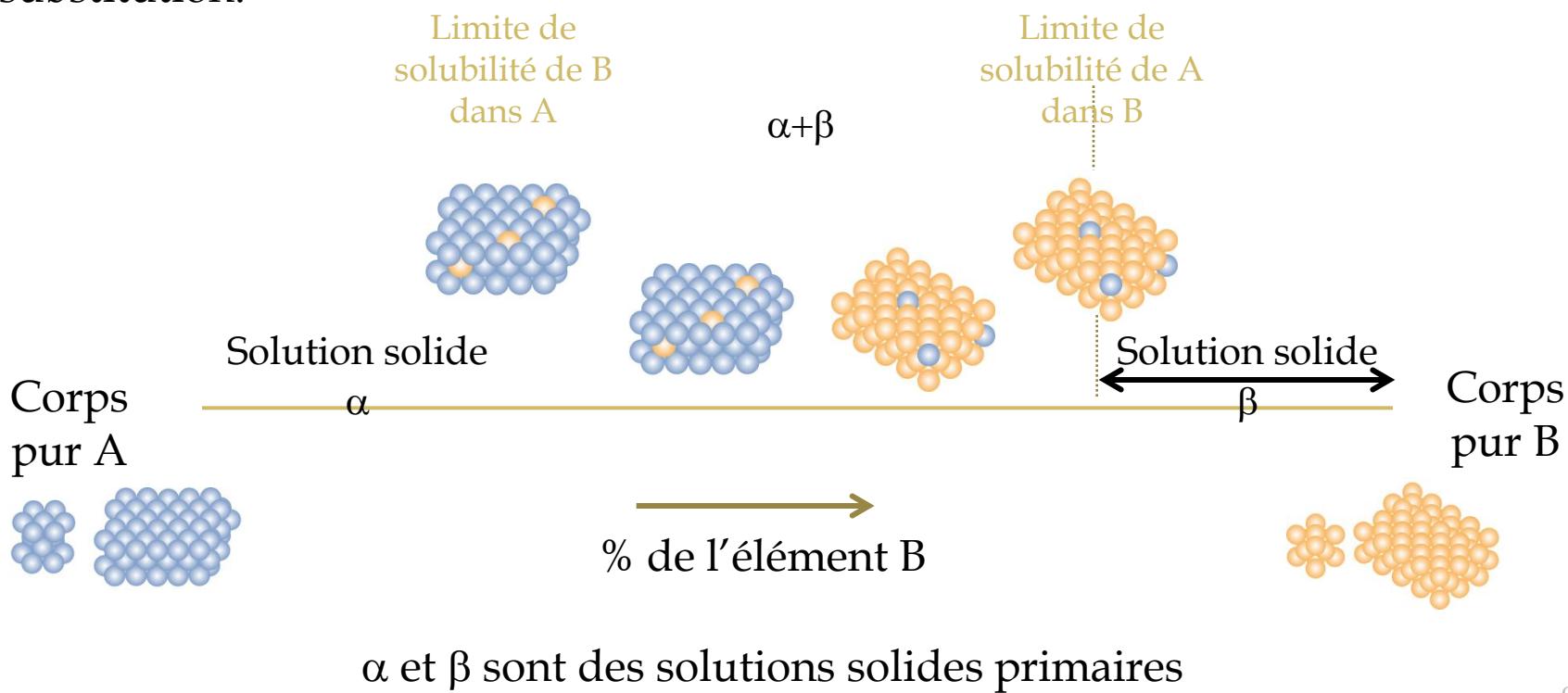
La substitution d'une partie des atomes du réseau de base par des atomes étrangers ne modifie pas la structure d'origine.

## 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 solution solides de substitution pour tous les alliages dont la composition est comprise entre A pur et B pur (miscibilité totale).

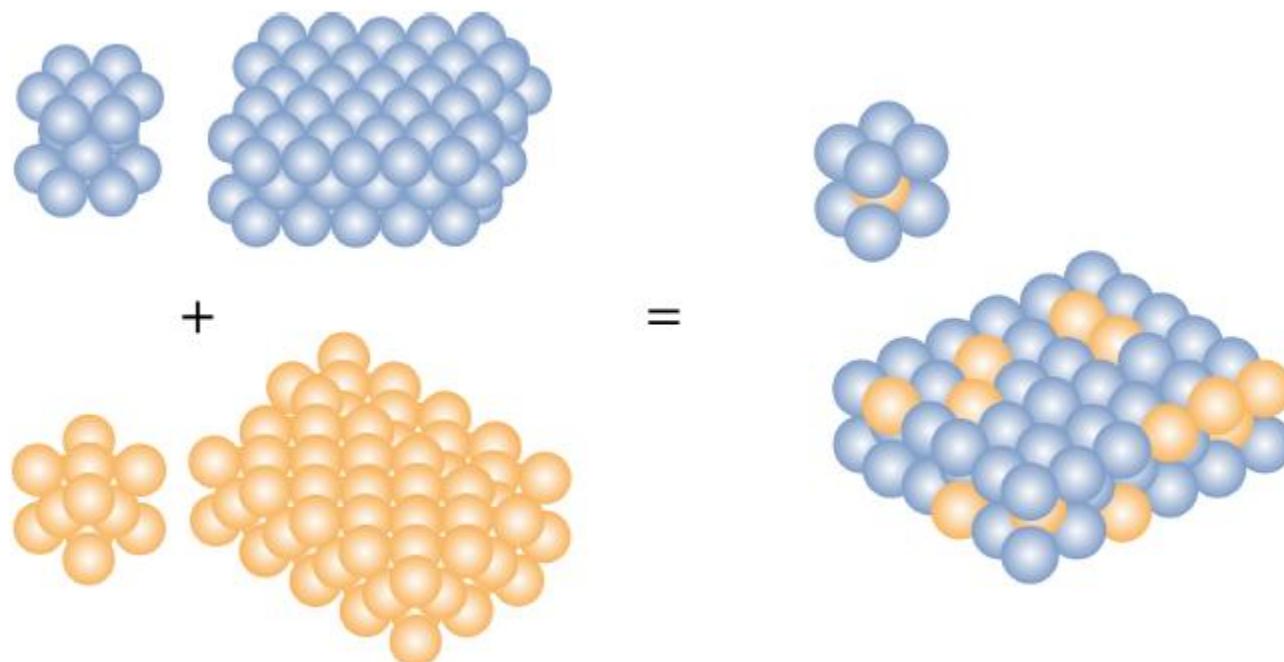
Plus généralement, il existe une limite de solubilité qui limite le phénomène de substitution.



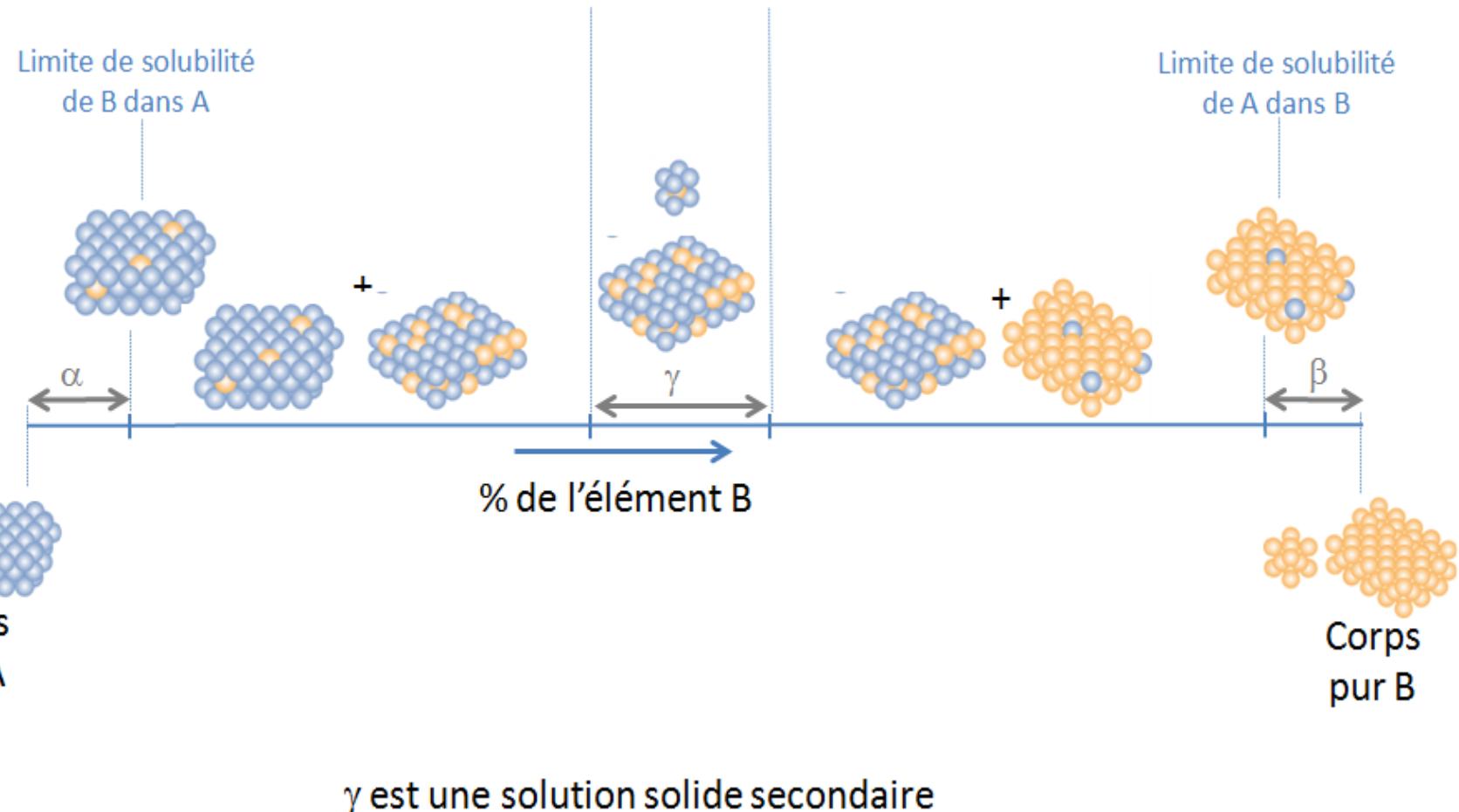
## 4- Les solutions solides

### Par substitution

Pour certains éléments A et B, il est également possible de former des *solutions 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



## 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 :

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

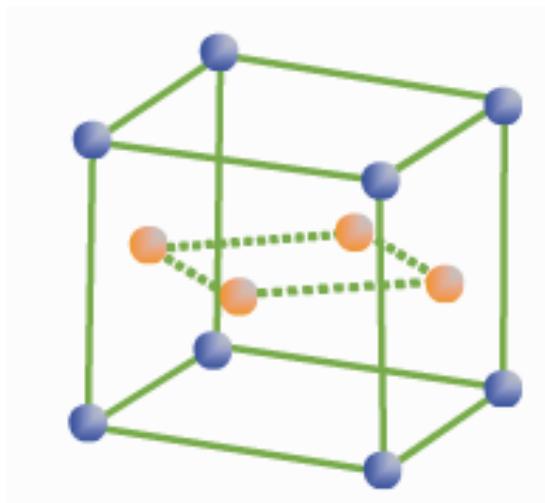
où  $x_A$  (resp.  $x_B$ ) est la fraction atomique des atomes A (resp. B) et  $\pi_A$  (resp.  $\pi_B$ ) la probabilité d'occupation d'un site déterminé par l'espèce A (resp. B). Dans le cas d'un ordre parfait, on a  $\pi_A = \pi_B = 1$  et  $\delta = 1$ ; dans le cas d'un désordre complet on a  $\pi_A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

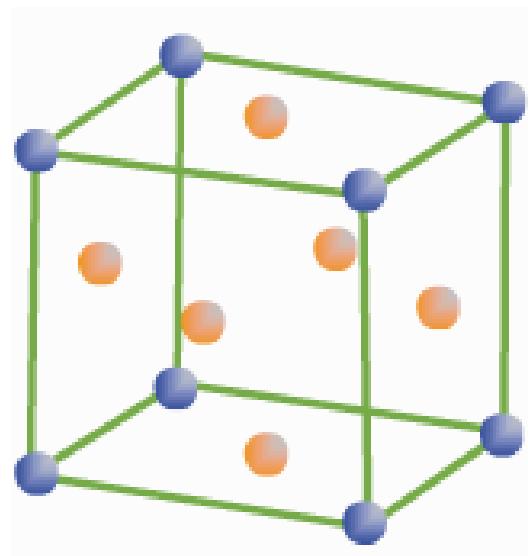


## 4- Les solutions solides

### Par substitution

Exemple de solutions ordonnées : La structure L 12 (type AuCu3)

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 AuCu3. La symétrie de la maille n'est plus cubique à faces centrées mais cubique simple.

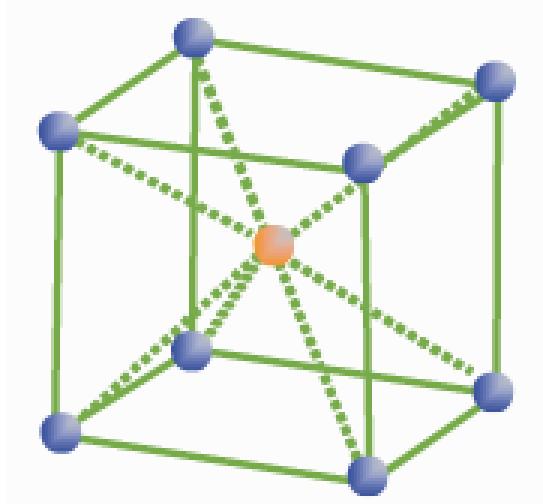


## 4- Les solutions solides

### Par substitution

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

- Le laiton  $\beta$  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.

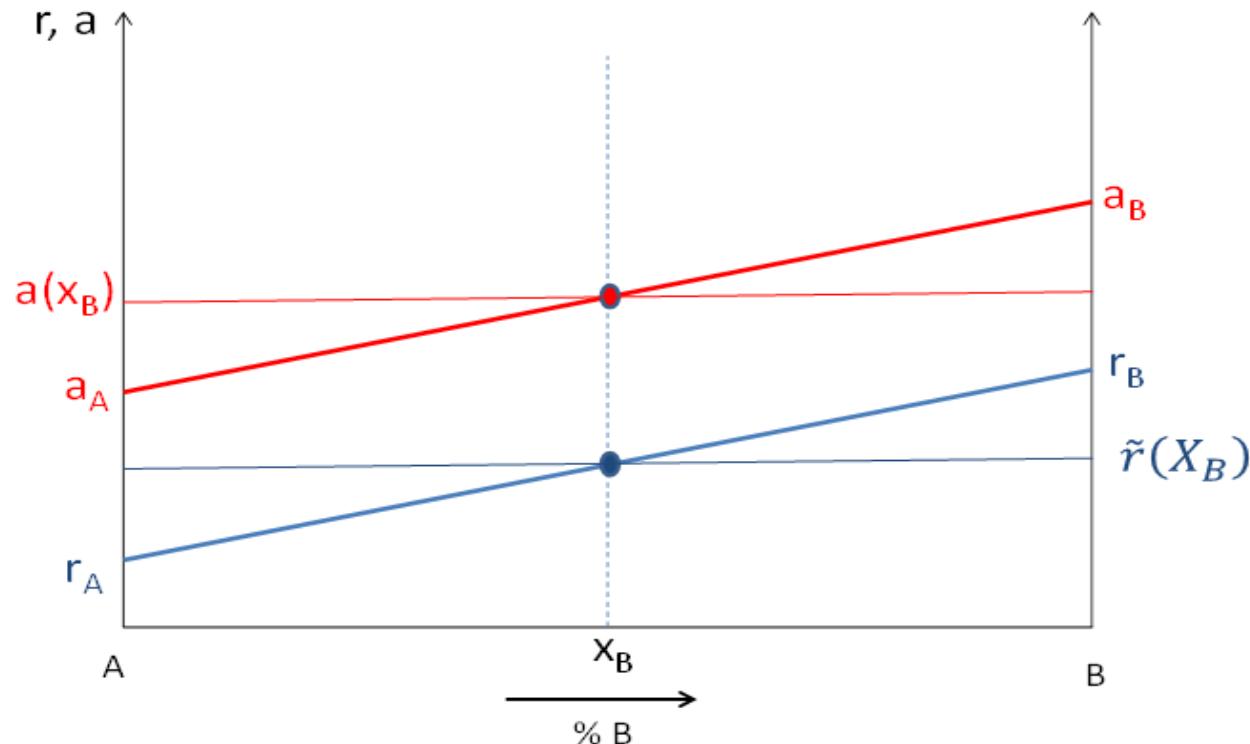
Il est possible de calculer un rayon atomique moyen pour un alliage de composition particulière  $x_B$ . Ceci permet de calculer le paramètre de maille de cet alliage.

Rayon atomique moyen

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

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.

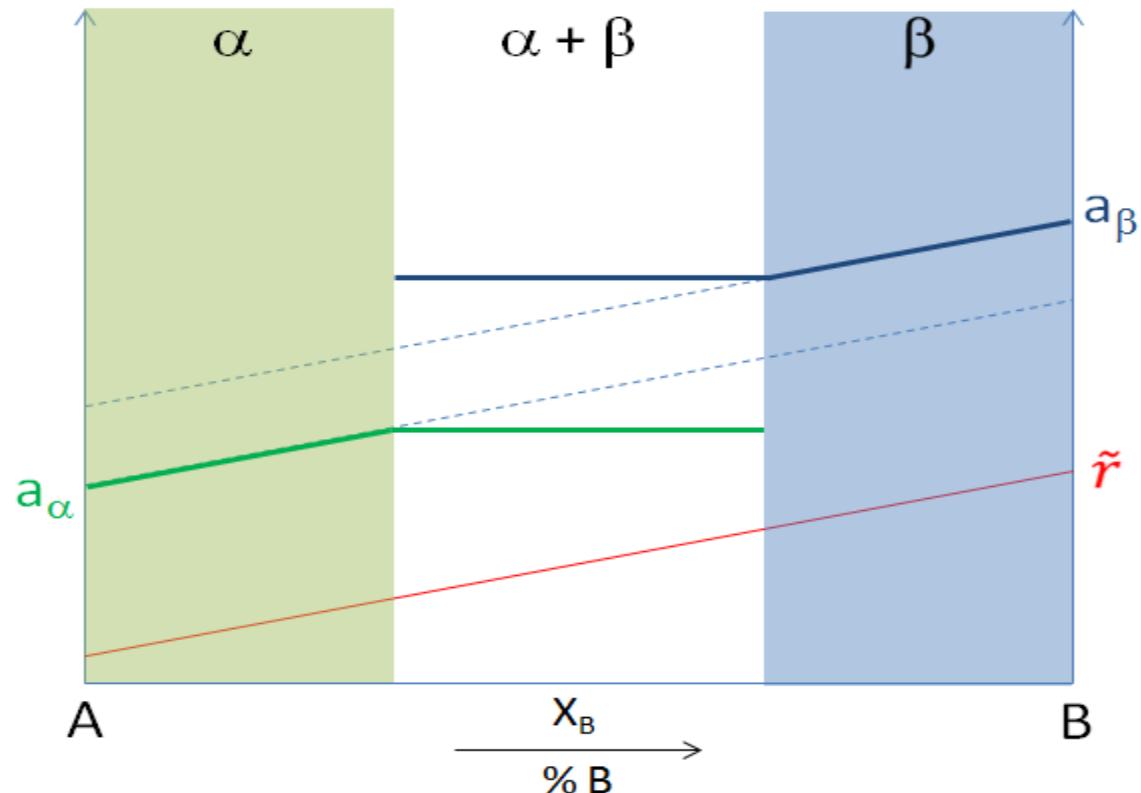
Cas 2: A et B possèdent des structures différentes et la miscibilité est partielle.

A et solution solide  $\alpha$ : CFC

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

B et solution solide  $\beta$ : CC

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



## 4- Les solutions solides

### Par substitution

#### la loi de VÉGARD

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

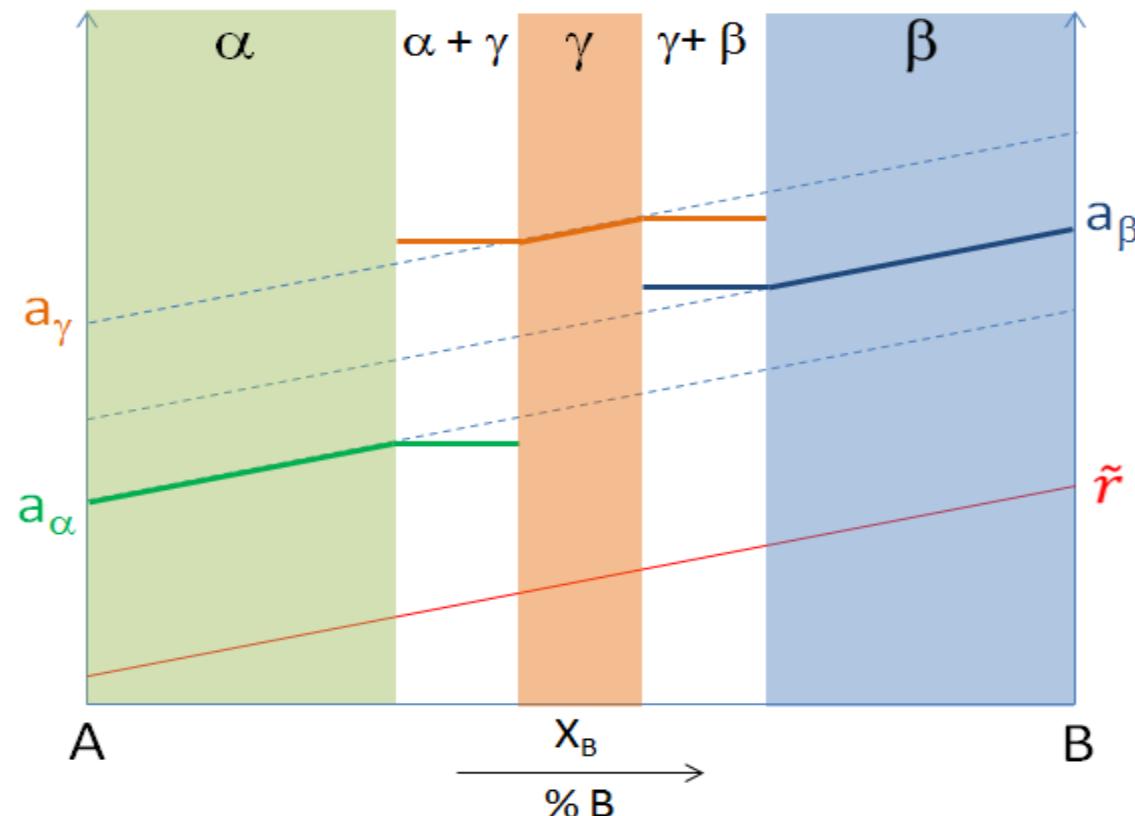
Cas 3: A et B possèdent des structures différentes, la miscibilité est partielle, une solution solide secondaire ( $\gamma$ ) existe.

A et solution solide  $\alpha$ : CFC      B et solution solide  $\beta$ : CC      solution solide  $\gamma$ : 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

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

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

$$\rho = \frac{x_A n M_A / N_a + x_B n M_B / N_a}{V}$$

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

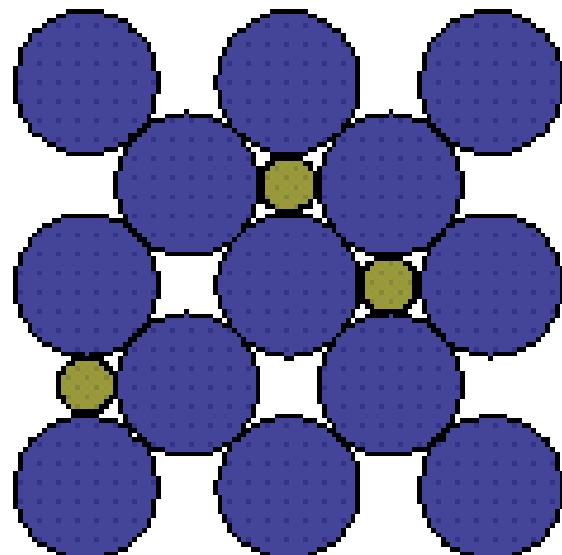
- $N_a$  nombre d'Avogadro
- $n_i$  nombre d'atomes  $i$  par maille
- $n$  nombre d'atomes par maille
- $V$  volume d'une maille
- $m_i$  masse d'un atome  $i$
- $M_i$  masse molaire de l'élément  $i$
- $x_i$  titre molaire de l'élément  $i$

## 4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstielles)

- Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites intersticiels 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 intersticiels possibles



## 4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstielles)

### Structure Cubique à Faces Centrées

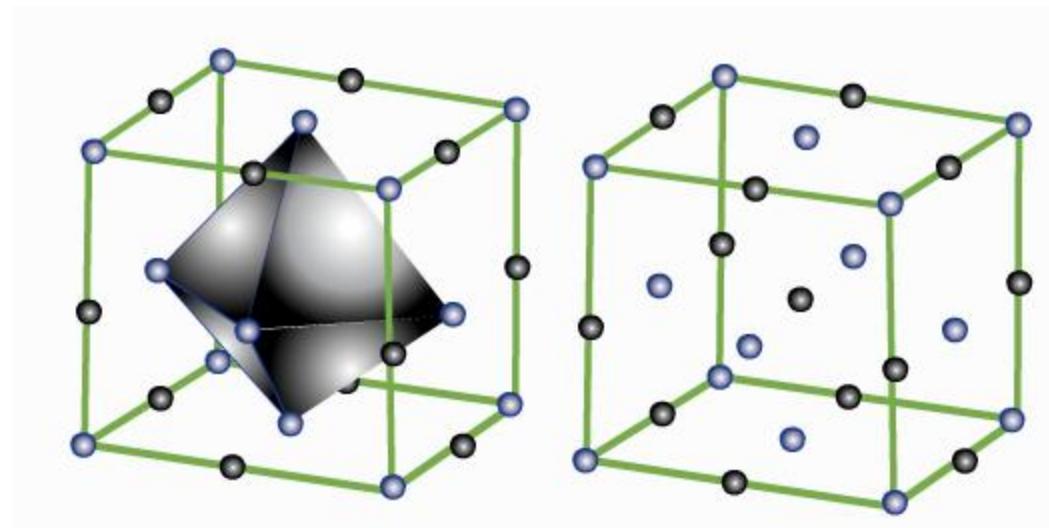
Deux types de sites interstielles sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T).

#### 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  $<110>$ . 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 Interstielles)

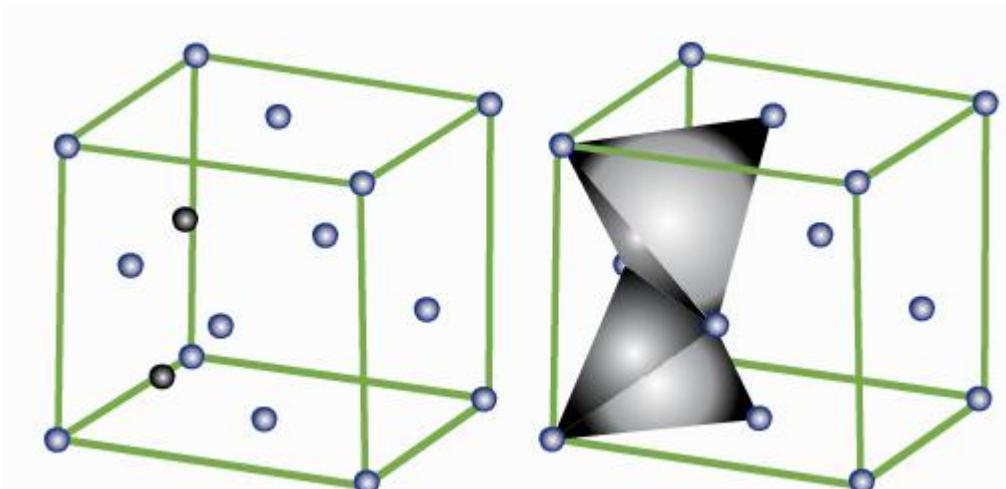
### Structure Cubique à Faces Centrées

#### 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 Interstielles)

### Structure Cubique Centrée

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

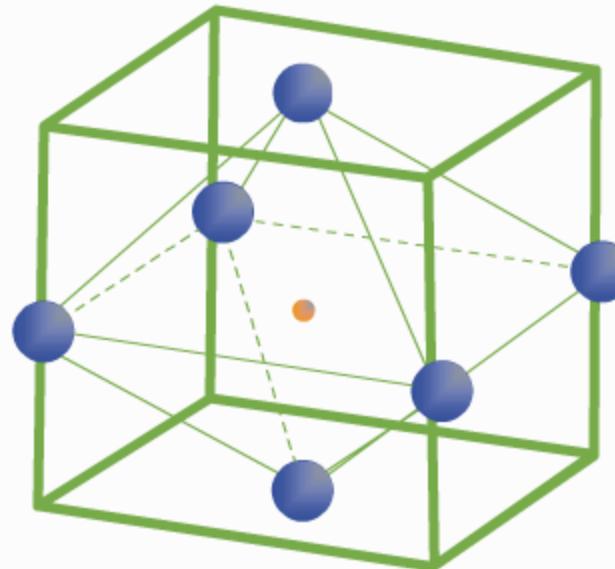
### Les sites octaédriques

- 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 Interstielles)

### Structure Cubique Centrée

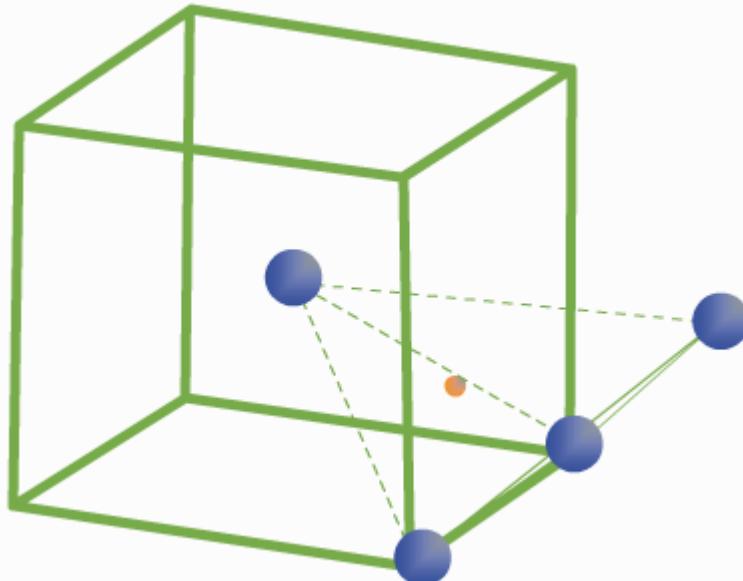
#### Les sites tétraédriques

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 Interstielles)

### 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 :

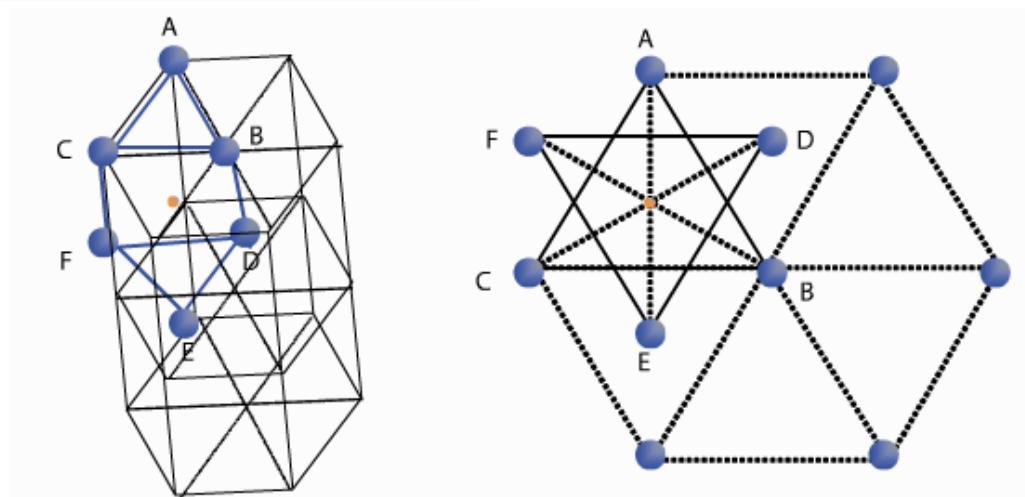
$$r = \sqrt{\frac{c^2}{16} + \frac{3a^2}{9}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

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 Interstielles)

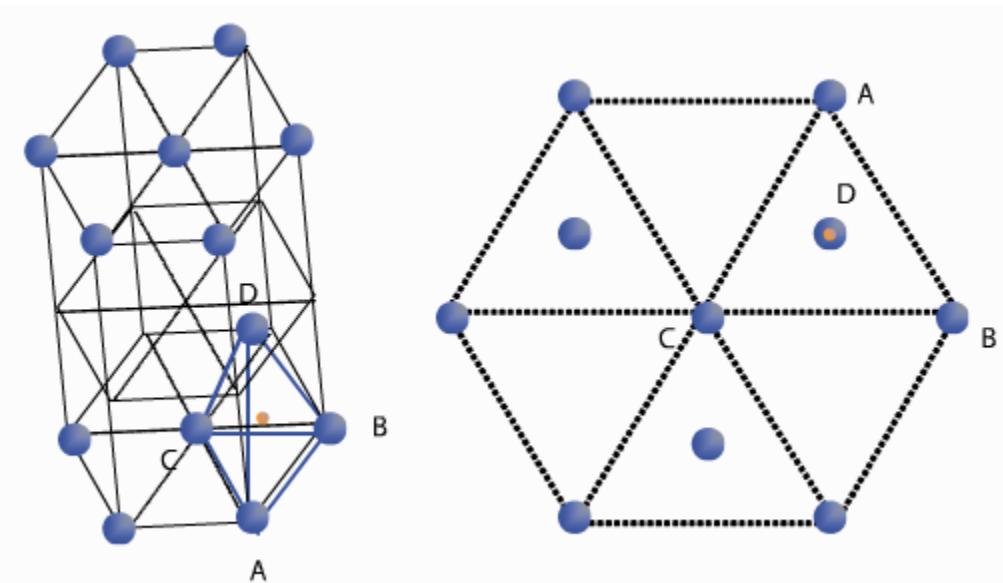
### Structure Hexagonale Compacte

#### 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 interstiel 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 Interstielles)

### Solubilité des atomes en insertion

Les rayons des sites interstielles 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.

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

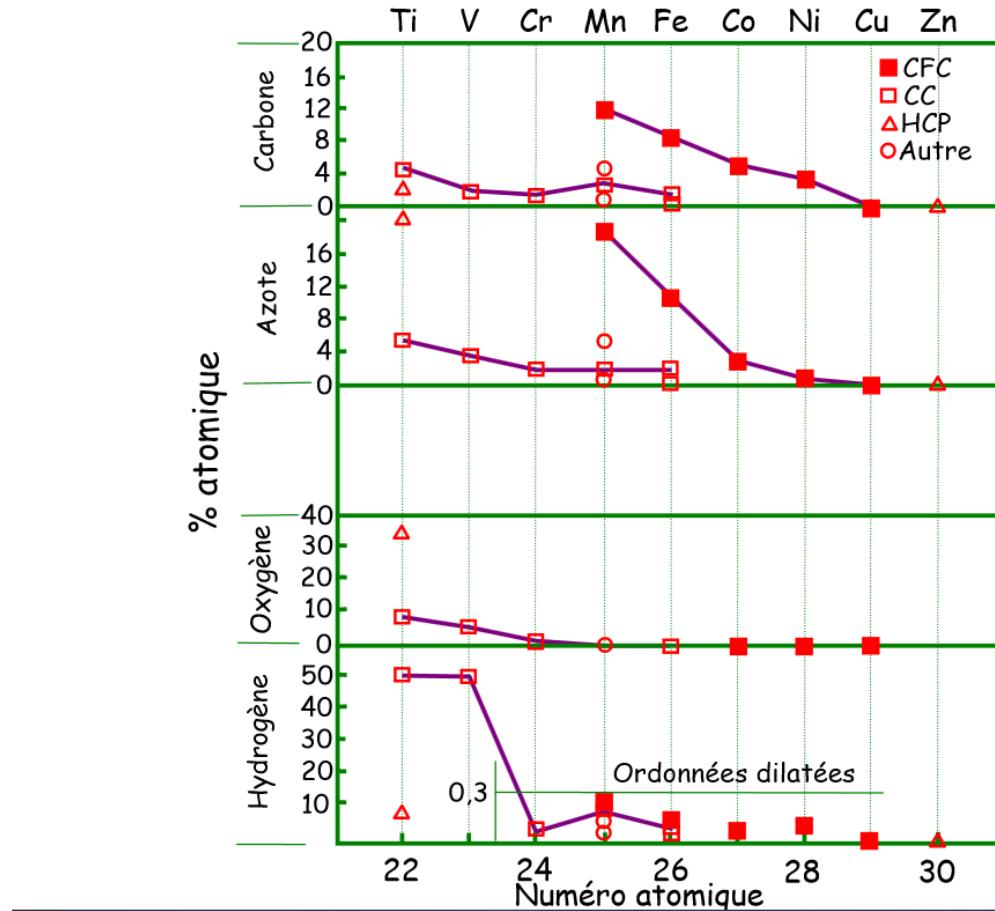
*Rayons atomiques de quelques éléments* 

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 interstielles 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 Interstielles)

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 Interstielles)

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 interstiel

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

- 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 Interstielles)

### Limite de solubilité théorique

La limite de solubilité théorique est la composition pour laquelle tous les sites intersticiels 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**

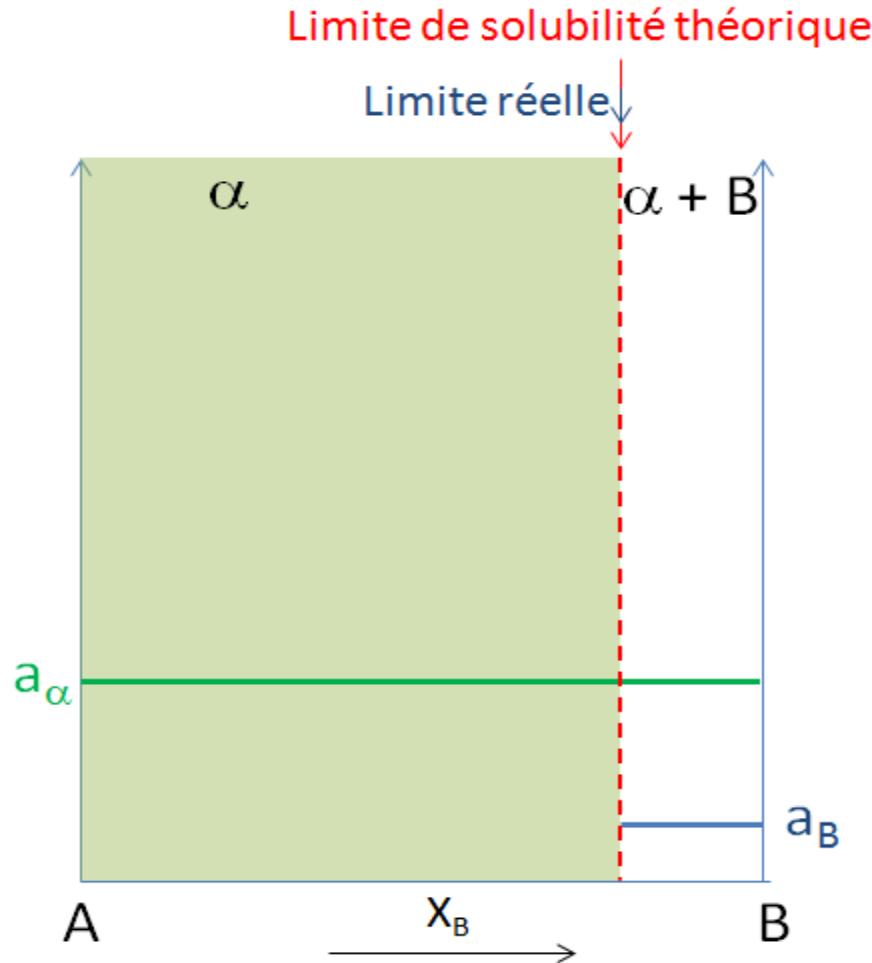
Si tous les sites O sont remplis la structure contient 3 atomes de l'élément B pour chaque atome de l'élément A. La limite de solubilité est atteinte pour

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

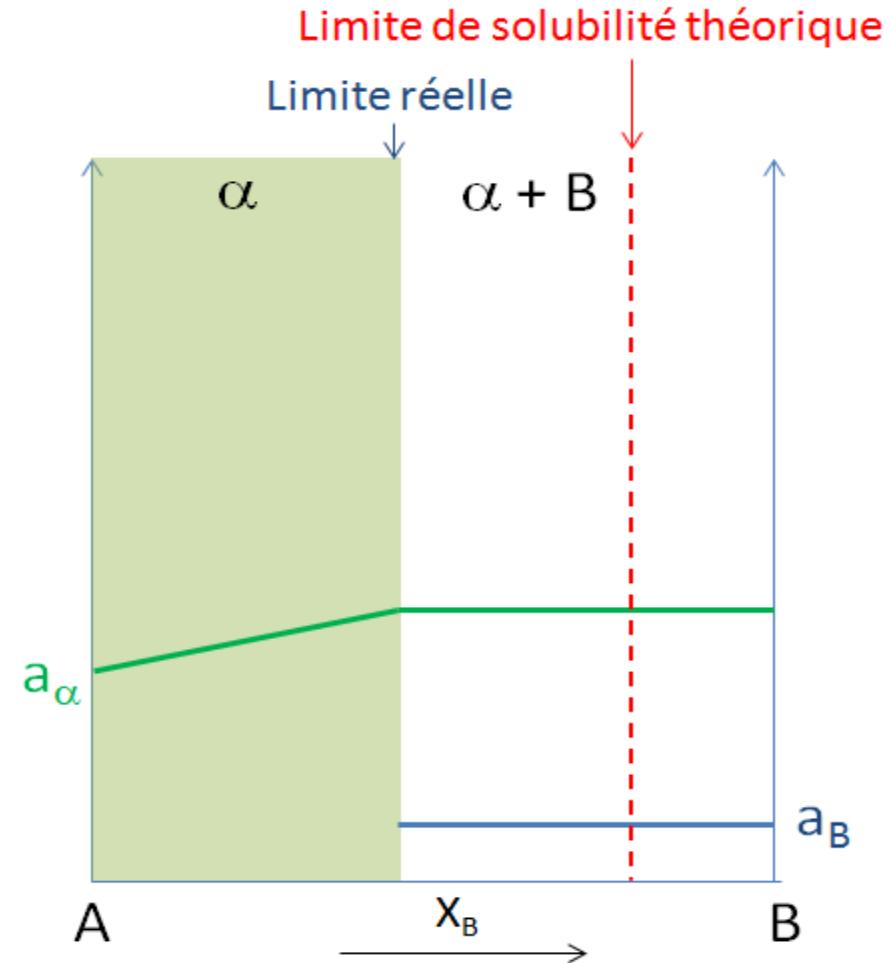
## 4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstielles)

Evolution du paramètre de maille

Rayon interstitiel < rayon du site



Rayon interstitiel > rayon du site



## 4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstielles)

Exemple de solution solide d'insertion

### Aciers et aux Fontes:

- Acier: alliage Fe-C dont la teneur en C est < à 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<sub>3</sub>C)

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

**-Ferrite:** Alliage d'insertion de C dans le fer Fe $\alpha$  (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 $\gamma$  (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 $\delta$ ,

## 4- Les solutions solides d'Insertion (ou Interstielles)

Exemple de solution solide d'insertion

