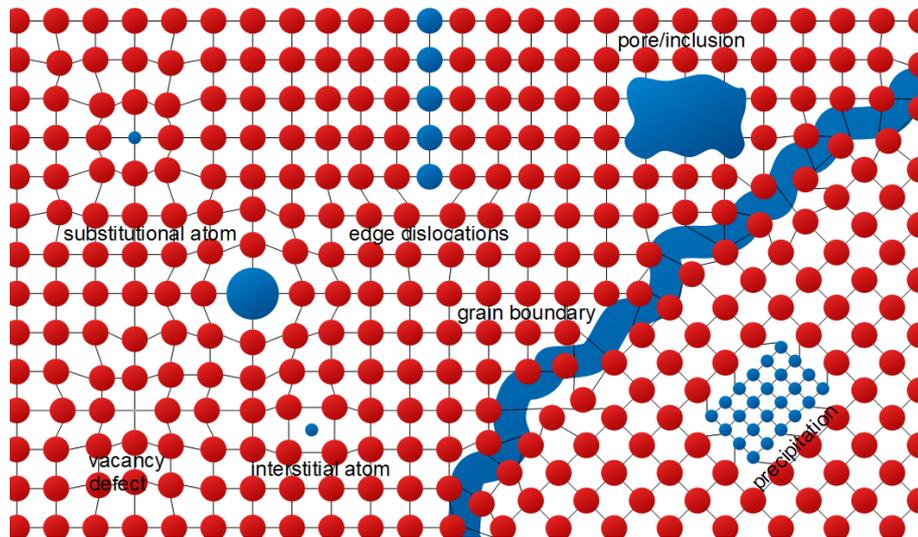


## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE



### OBJECTIFS

- Établir la distinction entre cristal idéal et cristal réel.
- Différencier les types de défauts ponctuels.
- Exposer les bases de la théorie des dislocations et résumer les principales caractéristiques de ces défauts linéaires.
- Décrire le mouvement des dislocations.
- Décrire la structure des défauts bidimensionnels (joints).

rachid.elbouayadi@univ-ibntofail.ac.ma

## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

### DÉFINITION

En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut.

L'arrangement atomique *cristal réel* s'écarte localement de la structure du cristal idéal en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline. Ceux-ci modifient de manière considérable les propriétés des matériaux.

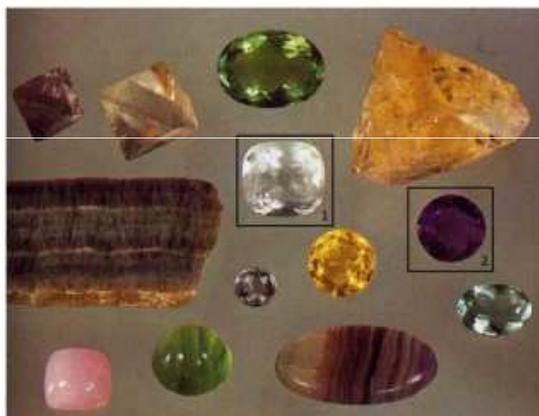


Figure 8 : Cristaux de fluorine  $\text{CaF}_2$ . La grande variété de couleur observée est liée à l'existence de défauts ponctuels (lacunes, impuretés substitutionnelles) ou association de défauts ponctuels (inclusions d'ions moléculaires). Les cristaux purs et exempts de défauts sont transparents (1). La fluorine violette doit sa couleur à la présence de lacunes sur les sites habituellement occupés par le fluor (2). Les autres couleurs s'expliquent par la présence d'impuretés chargées, sous forme d'ions simples ou moléculaires.

Photographie extraite du livre « Guide des pierres précieuses », par W. Schumann.

## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

---

Un des aspects les plus importants de la science des matériaux est de caractériser ces défauts, d'analyser leurs effets sur les propriétés et d'étudier les méthodes permettant de les induire de manière contrôlée pour arriver à un comportement optimal des matériaux.

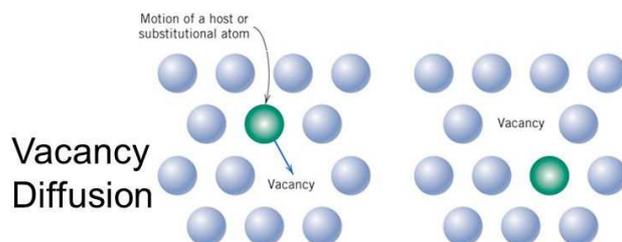
Les défauts de structure couramment rencontrés dans les cristaux sont de trois types:

- **Les défauts ponctuels** sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.
- **Les défauts linéaires** ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atomes ou d'une rangée réticulaire.
- **Les défauts bidimensionnels** ou défauts plans mettent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

---

Cette notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différents comportements des matériaux. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, tandis que la conductivité électronique peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèques créés par dopage.



## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

### 1. DÉFAUTS PONCTUELS

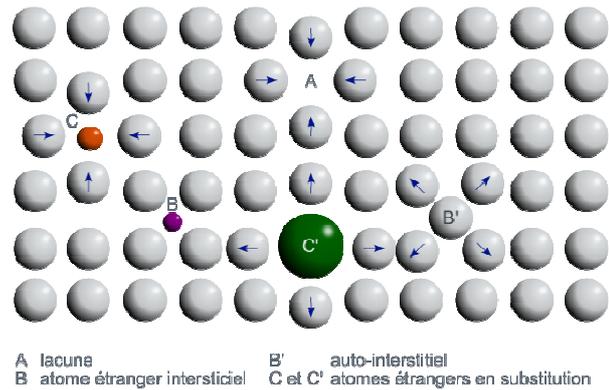
Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un défaut ponctuel. Les défauts ponctuels déforiment le réseau et génèrent un champ de contrainte dans le cristal qui englobe un volume largement plus grand que celui du défaut même. Celui-ci est représenté schématiquement par des flèches à la figure suivante.

On distingue trois types principaux de défauts ponctuels:

La **lacune** caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin (A).

- **L'interstitiel** apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille (B) s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un auto-interstitiel (B').

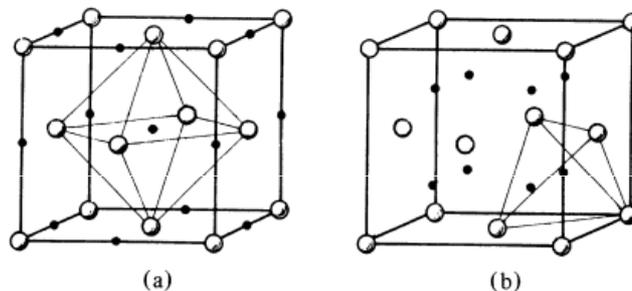
- **L'atome en substitution** résulte du remplacement d'un atome constitutif du cristal placé en position régulière par un atome étranger (C, C').



## DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

### 2. SITES INTERSTITIELS

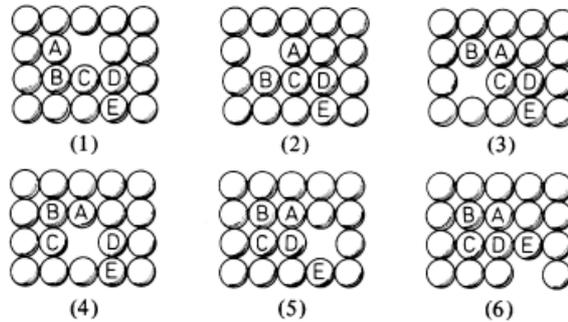
Dans les réseaux cristallins, les espaces vides situés entre les atomes sphériques constituent les sites interstitiels. Ces sites peuvent servir de logement pour des atomes de petit diamètre. Il existe deux types de sites interstitiels :



(a) sites octaédriques; (b) sites tétraédriques. Les sites interstitiels sont représentés par des points noirs.

### 3. LACUNES

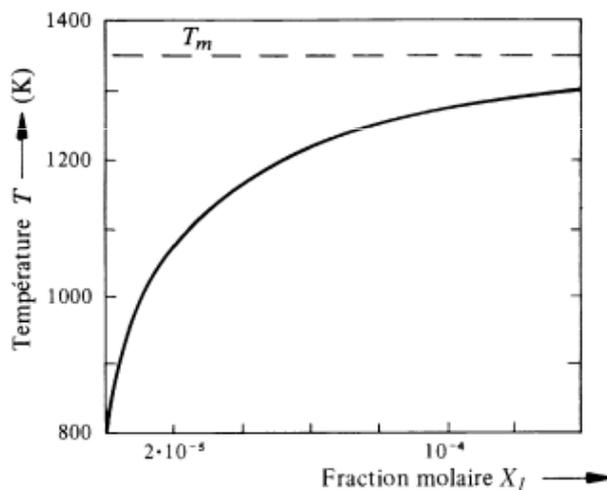
Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal (diffusion). La diffusion contrôle dans une large mesure le comportement des matériaux à haute température (fluage, traitements thermiques).



Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin: changement de position entre atomes et lacunes

#### 3.1. Concentration des lacunes

À chaque température, il existe une *concentration d'équilibre* en lacunes. Cette concentration d'équilibre (fraction molaire  $x_l$ ), qui tend vers zéro lorsque la température approche de 0 K, augmente avec la température. Pour le **Cu**, on note qu'à 1300 °C, proche de la température de fusion (1356 K), la concentration est voisine d'une unité pour 2500 sites (0,4‰). A cette température, il existe  $3 \cdot 10^{19}$  lacunes par  $\text{cm}^3$  de cuivre ( $7,5 \cdot 10^{22}$  at/ $\text{cm}^3$ ).



À l'équilibre, la fraction atomique de lacune

$$\bar{N}_l = \exp(-\Delta G_l^f / kT)$$

loi d'Arrhenius.

où  $\Delta G_l^f$  est l'enthalpie libre de formation des lacunes.

Variation de la concentration (fraction molaire  $X_l$ ) des lacunes dans le cuivre en équilibre en fonction de la température.

### 3.2. Thermodynamique des lacunes

L'introduction d'un défaut dans un cristal s'accompagne d'une augmentation de son énergie interne  $U$  ou de son enthalpie  $H$  ( $H \approx U$  pour les phases condensées). Ainsi, pour une lacune, l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  est de l'ordre de 1eV (97 kJ mol<sup>-1</sup>).

La création d'un défaut s'accompagne également d'une augmentation importante de l'entropie  $S$  du système, car le défaut introduit dans la structure cristalline un désordre configurationnel supplémentaire. Jusqu'à une concentration déterminée, la formation de défauts s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre  $G$  du système:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

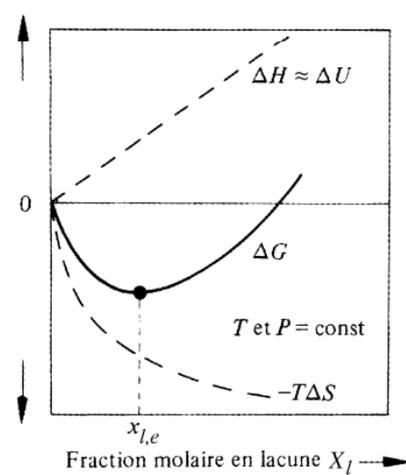
L'équilibre thermodynamique est atteint, à  $P$  et  $T$  constantes, lorsque l'enthalpie libre  $G$  est minimum ou, lorsque la variation de  $G$  avec la concentration ( $dG/dX_l$ ) est nulle.

$\Delta G_f$  l'enthalpie libre de formation d'une mole de défauts

Pour un cristal atomique contenant  $N$  atomes identiques et  $n$  défauts ponctuels, on la fraction molaire en lacune (la concentration d'équilibre) est :

$$X_l = n/N = \exp(-\Delta G_f/RT)$$

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

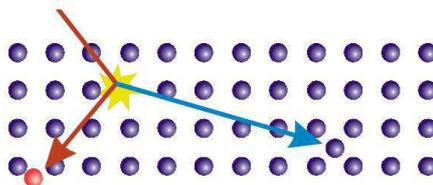


### Création de lacunes

Dans certains cas, la concentration en lacunes d'un cristal est supérieure à la concentration d'équilibre. Ainsi, un refroidissement rapide (*trempe*) à partir d'une température élevée permet de garder, à basse température, une concentration relativement élevée en lacunes

On obtient également une concentration en lacunes plus élevée en irradiant le matériau avec des radiations ionisantes (rayons  $\gamma$  par exemple). La présence d'une concentration élevée en lacunes modifie sensiblement le comportement des matériaux métalliques, surtout pendant les transformations de phase.

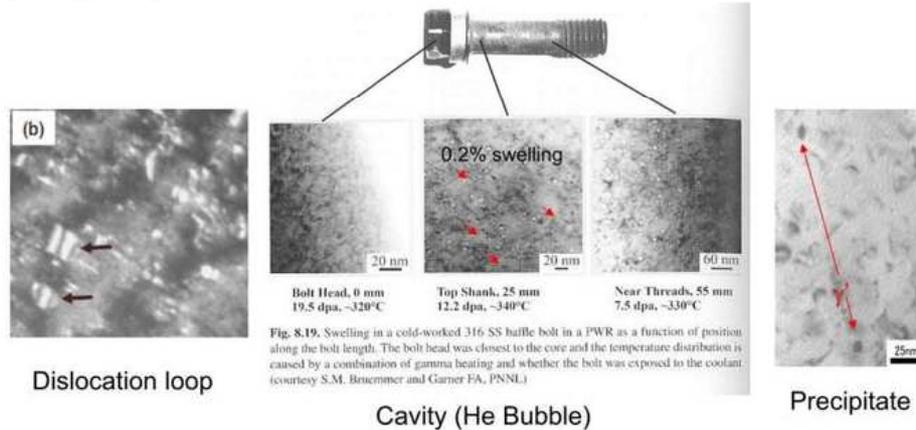
#### High Energy electron or proton



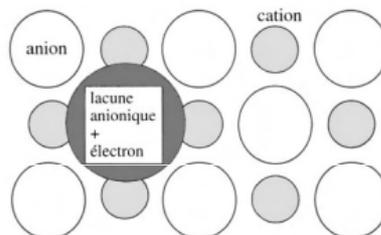
Défauts ponctuels créés par irradiation (effet ballistique) dans des cellules solaires triple-jonction

## Formation of radiation defects

Interstitial cluster, dislocation loop, Vacancy cluster, Stacking fault tetrahedron, Cavity (He bubble, void), Precipitates

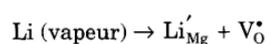


NaCl chauffé dans de la vapeur de sodium, devenait jaune et conducteur. Il s'est créé un défaut, constitué par l'association d'une lacune anionique et d'un électron. Un tel défaut s'appelle un **centre F** ou **centre coloré**.



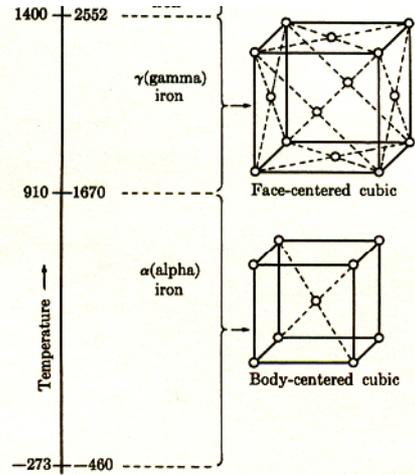
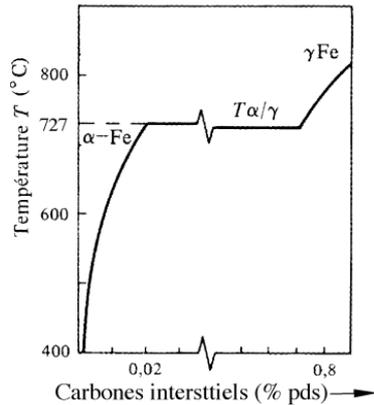
### matériau pour faire des lasers dits « à centre F »

Si le cation alcalin introduit est différent du cation majoritaire, par exemple du NaCl chauffé dans de la vapeur de potassium, et si ce cation est adjacent à la lacune, le défaut est un **centre  $F_A$** . Un exemple important de ce type de défaut est l'incorporation de lithium dans la magnésie **MgO**.



#### 4. CONCENTRATION DES IMPURETÉS

la concentration des atomes étrangers en solution (*solubilité*) varie notablement avec la température. La solubilité dépend également de la structure cristalline. Ainsi, dans le cas de la solution d'insertion du carbone dans le fer, la solubilité du carbone interstitiel est nettement plus faible dans la phase  $\alpha$  (cc) que dans la phase  $\gamma$  (cfc).



Temperature ranges in which polymorphic forms of iron exist under equilibrium conditions

#### 5. DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES IONIQUES

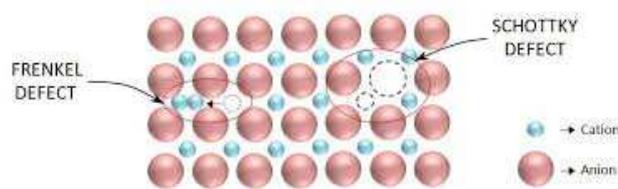
Dans les cristaux monoatomiques (métaux), les défauts ponctuels sont créés de manière indépendante les uns des autres.

Dans les **cristaux ioniques**, la création de défauts doit **préserv**er la **neutralité électrique** du matériau. En conséquence, les défauts sont **créés par paire de signes opposés**.

On distingue :

les **défauts de Schottky** composés d'une lacune anionique et d'une lacune cationique

les **défauts de Frenkel** constitués d'un ensemble formé d'une lacune (cationique ou anionique), et d'un ion (anion ou cation) *interstitiel*.



Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl)

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIONIÉTRIQUES

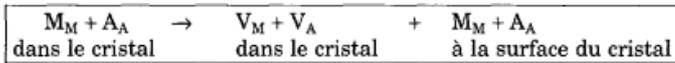
Pour simplifier, nous allons considérer des composés binaires  $MA_n$ , où  $M$  est un métal,  $A$  un non-métal ou métalloïde ( $Cl, Br, S, O, \dots$ ) et  $n=1$ .

### 1. Défauts intrinsèques

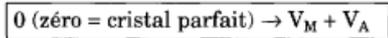
#### 1.1. Lacunes : Désordre de Schottky-Wagner.

Se sont des sites qui, occupés dans le cristal parfait, deviennent inoccupés dans le cristal réel. Ce sont des lacunes, représentées par  $V$  (anglais : Vacancy)

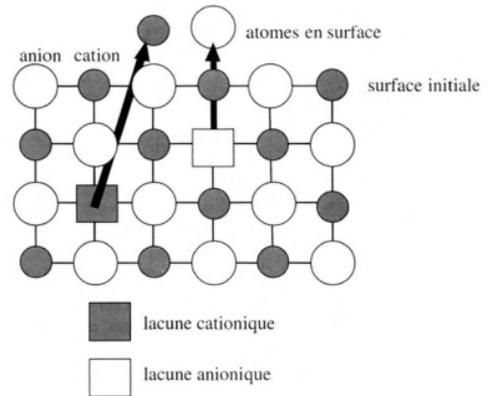
Dans un cristal stœchiométrique  $MA$ , la formation des lacunes anioniques et cationiques est simultanée.



La formation des lacunes correspond à une **augmentation du nombre des sites cristallins**.  
La réaction de formation de ces défauts s'écrit



défauts observés dans  $NaCl, TiO, BeO, CaO, SrO, CsCl$

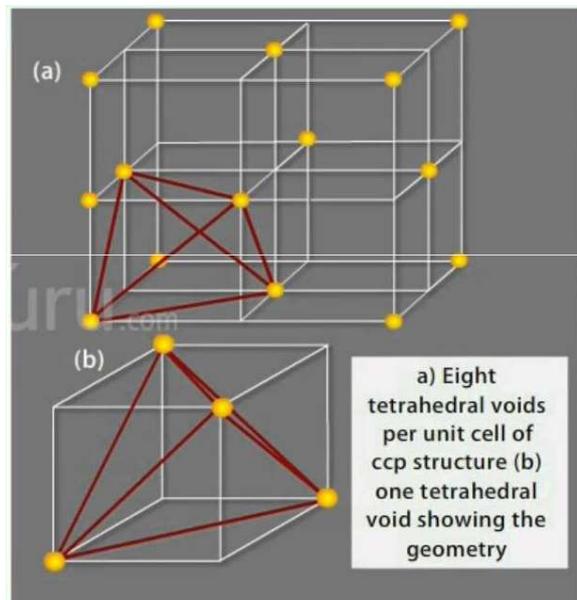
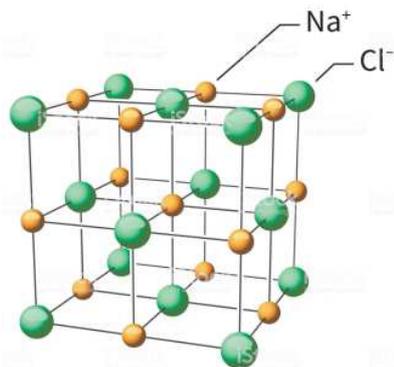


## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIONIÉTRIQUES

#### 1.2. Interstitiels : Désordre de Frenkel.

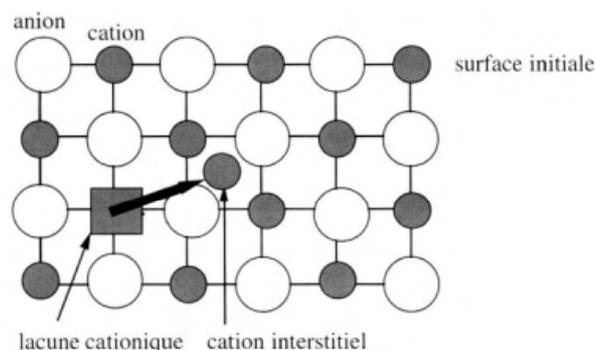
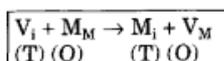
Dans la structure  $NaCl$ , les cations  $Na^+$  occupent tous les sites octaédriques (O) du réseau anionique et qu'il y a deux fois plus de sites tétraédriques (T) vides.

Lorsque la température s'élève, les cations se déplacent et peuvent venir occuper les sites Tétraédriques vides.



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

La réaction de passage d'un cation d'un site normal sur un site interstitiel vide symbolisé par  $V_j$  s'accompagne de la formation simultanée d'une lacune cationique et s'écrit :



On a observé des interstitiels :

- anioniques dans  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  ;
- cationiques dans  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .

Dans le cas d'un interstitiel anionique, le défaut est quelquefois appelé *anti-Frenkel* (cas de  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{CeH}_2$  ...).

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### 1.3. Désordre d'antistructure

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



### 1.4. Défauts électroniques

Les composés ioniques isolants, ou un métal électropositif est combiné a un non-métal très électronégatif, peuvent être étudiés dans un modèle de **bandes d'énergie**.

Pour les composés ioniques, à zéro kelvin, la dernière bande totalement occupée, d'énergie la plus élevée, est la bande de valence (**B.V.**) qui appartient à l'anion.

La bande suivante, totalement vide, est la bande de conduction (**B.C.**)

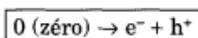
Ces deux bandes sont séparées par la bande Interdite de largeur énergétique **E<sub>g</sub>**

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

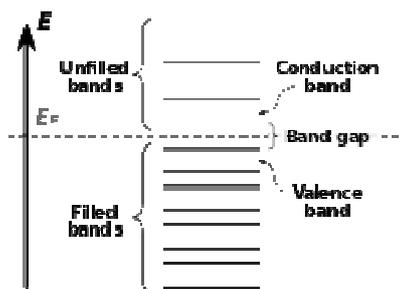
Dans les composés isolants purs et stœchiométriques, les bandes sont totalement pleines ou totalement vides. Un tel composé est isolant car s'il est soumis à un champ électrique, celui-ci ne peut provoquer la circulation des électrons faute de niveaux énergétiques libres.

L'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés situés dans la bande de conduction.

Les états de la B.V. vides de leurs électrons participent à la conduction en tant que **trous** (représentés par « **h** » = **hole**). La réaction de formation de ces paires électrons-trous, par agitation thermique ou à partir d'une excitation optique  $h\nu > E_g$ , s'écrit :



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



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### 2. Charge effective : défauts neutres et chargés

Le site M est occupé par un cation 'Métal', tandis que A est un anion. On parle alors de charge **formelle** entière (+1 pour Li, Na, K ; +2 pour Mg, Ca, Sr, Ba ; -1 pour F, Cl, I, Br,..)

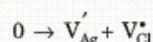
On appelle charge **effective** la différence entre la charge de l'entité occupant le site dans le cristal réel et la charge formelle de l'entité occupant le site dans le cristal parfait.

On note par prime (') les charges effectives négatives et par des points (•) les charges effectives positives. Ainsi, dans un cristal parfait, les atomes « normaux » ont des charges effectives nulles représentées par (x) :  $M_M^x$  et  $A_A^x$

La réaction de formation des lacunes s'écrit alors :  $0 \rightarrow V_M' + V_A^\bullet$

#### Exemple AgCl.

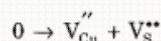
Considérons AgCl où Ag et Cl sont monovalents. La formation d'une paire de lacunes s'écrit :



En effet, on a : (charge de la lacune d'argent = zéro) - (charge de l'ion argent = +1) = -1. De même pour la lacune de chlore.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIONIQUES

D'une manière générale, les lacunes cationiques posséderont des charges effectives négatives et les lacunes anioniques des charges effectives positives. De même, nous aurons pour CuS :



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

b) Impuretés métalliques :

- de valence inférieure : par exemple NaF dans CaF<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup> vient remplacer Ca<sup>2+</sup> d'où Na'<sub>Ca</sub> ;
- de valence supérieure : CaCl<sub>2</sub> dans NaCl d'où Ca<sup>+</sup><sub>Na</sub>.

c) Impuretés anioniques :

- NaCl dans CaO : Cl<sup>-</sup> vient à la place de O<sup>2-</sup> et on écrit Cl'<sub>O</sub> ;
- Na<sub>2</sub>S dans NaCl : S<sup>2-</sup> vient à la place de Cl<sup>-</sup> et on a S'<sub>Cl</sub>.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIONIQUES

### 3. Règles pour écrire les réactions de défauts

#### 3.1. Conservation des sites

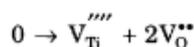
la formation d'un ou plusieurs défauts ne doit pas modifier le rapport du nombre de sites anioniques sur le nombre de sites cationiques du cristal parfait.

Ce rapport correspond à la *composition stœchiométrique*.

Dans un cristal M<sub>m</sub>A<sub>n</sub>, la formation de lacunes conduit à l'apparition simultanée des deux types de lacunes dans le rapport du solide idéal :

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

Ainsi, dans TiO<sub>2</sub>, la création de défauts de Schottky conduit à la réaction :



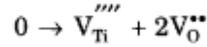
La création d'une lacune cationique doit s'accompagner de l'apparition **de deux** lacunes anioniques puisque l'on a créé un site cationique et deux sites anioniques en surface.

**Par contre**, dans le cas du *passage d'un cation en position interstitielle* (défauts de Frenkel), il n'y a **pas création de sites**, mais simplement **changement d'occupation** de sites.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIO MÉTRIQUES

### 3.2. Electro-neutralité : Conservation de la charge

La somme des charges **effectives** «produit» est égale à la somme des charges effectives «réactant». Dans la réaction précédente,



la **condition de neutralité** électrique (électro-neutralité) s'écrit:

$$2[V_{Ti}^{4-}] = [V_O^{2-}]$$

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

### 4. La thermodynamique et équilibre de défauts

Un cristal stœchiométrique n'est parfait qu'à 0 K. Lorsque **T** augmente, l'entropie du solide augmente et le désordre qu'elle caractérise se traduit, en particulier, par **l'apparition de ces défauts ponctuels**.

Il y a une diminution de l'**enthalpie libre de Gibbs G** du système, qui est compensée par la variation d'enthalpie nécessaire à la formation de ces défauts.

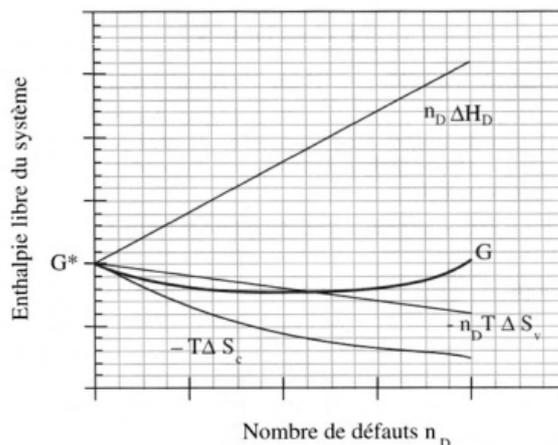
## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIO MÉTRIQUES

Dans le cas d'un cristal contenant un seul type d'atome (métal) :

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

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

où **G** est l'enthalpie libre du cristal à la température **T**, **G\*** est l'enthalpie libre du cristal parfait, **n<sub>D</sub>** est le nombre de défauts, **ΔH<sub>D</sub>** est l'enthalpie de formation d'un défaut, **ΔS<sub>V</sub>** est la variation d'entropie lors de la création d'un défaut et **ΔS<sub>C</sub>** est l'entropie de configuration



La compensation du terme enthalpique positif par les termes entropiques négatifs conduit à mettre en évidence un minimum de l'enthalpie libre **G** pour une certaine concentration des défauts **n<sub>D=eq</sub>**

**Cristal est en équilibre**

À **T > 0K**, les défauts sont une **nécessité** pour que le cristal soit en **équilibre**.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### Concentration d'équilibre thermodynamique

La formation d'une paire de défauts de Schottky dans un composé binaire MA :  $0 \rightarrow V'_M + V^*_A$

- Création de  $n$  lacunes métalliques ( $n$  lacunes anioniques) dans un cristal contenant initialement  $N$  sites M et  $N$  sites A.

A l'équilibre, il y a  $N + n$  sites M et  $N + n$  sites A. L'énergie libre du cristal réel est :

$$G = G^* + n(\Delta H_{VA} + \Delta H_{VM}) - T(\Delta S_C + 2n \Delta S_V)$$

L'entropie de configuration est :  $\Delta S_C(M) + \Delta S_C(A)$ , avec  $\Delta S_C = k \ln W$

$$\Delta S_C(M) = \Delta S_C(A) = k \ln \frac{(N+n)!}{(n!N!)}$$

$N$  et  $n$  étant très grands, on peut utiliser l'approximation de Stirling :

$$\ln x! = x \ln x - x$$

$$\text{d'où } \Delta S_C(A) = \Delta S_C(M) = -k [N \ln (N/N+n) + n \ln (n/N+n)]$$

$\Delta H_{VM} + \Delta H_{VA} = \Delta H_V$  enthalpie de formation d'une paire de lacunes

$$G = G^* + n \Delta H_V - 2nT\Delta S_V + 2kT [N \ln (N/N+n) + n \ln (n/N+n)]$$

$$\text{A l'équilibre : } \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = 0 = \Delta H_V - 2T \Delta S_V + 2kT \ln (n/N+n)$$

$$\left( \frac{n}{N+n} \right)^2 = \exp(2\Delta S_V/k) \cdot \exp(-\Delta H_V/kT) \text{ pour } n = (n_D)_{eq}$$

$n/N+n$  est la fraction molaire de chaque type de lacunes

$W$  est la probabilité thermodynamique = repartir les  $n$  lacunes sur les  $N+n$  sites.

L'entropie de mélange d'une solution de  $n$  sites lacunaires et de  $N$  sites occupés.

la loi d'action des masses appliquée à une solution suffisamment diluée

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### 5. La loi d'action des masses

valable uniquement dans le cas de très **faibles concentrations** en défauts : pour les défauts intrinsèques de la plupart des composés stœchiométriques, exception faite des monoxydes TiO, VO ou NbO qui possèdent, à la stœchiométrie, des concentrations élevées de défauts intrinsèques.

L'expression de la loi d'action des masses, dans le cas des désordres intrinsèques, peut s'appliquer dans les exemples suivants :

$$\text{Désordre de Schottky} \quad \text{Cas de NaCl : } 0 = V'_{Na} + V^*_{Cl}$$

$$\text{la condition d'électroneutralité est : } [V'_{Na}] = [V^*_{Cl}]$$

les lacunes sont en très faible quantité, donc suivent la loi de Henry et leur activité est proportionnelle à leur concentration.

La constante de Schottky pour les lacunes intrinsèques est définie par :

$$K_S = [V'_{Na}][V^*_{Cl}] = \exp\left(\frac{2\Delta S_V}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_V}{RT}\right)$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

**Désordre de Schottky** Cas de NaCl :  $0 = V_{Na} + V_{Cl}$

L'énergie de formation d'une paire de lacunes est estimée à 2 eV. La masse molaire de NaCl est  $58,45 \text{ g.mole}^{-1}$  et la masse volumique est  $\rho = 1,544 \text{ g.cm}^{-3}$ . La constante de Schottky s'écrit:

$$K_S = \exp - \left( \frac{\Delta G_V^0}{RT} \right) = K_0 \exp - \left( \frac{\Delta H_V^0}{RT} \right)$$

où  $K_0 = \exp \frac{2\Delta S_V^0}{R}$  est appelé facteur préexponentiel.

Si l'on suppose que la variation d'entropie de vibration est nulle.

On peut faire le calcul en considérant l'énergie de formation d'une paire de lacunes ou l'énergie de formation d'une mole de paires de lacunes. Dans le premier cas, on utilise  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  et dans l'autre cas  $R = 1.99 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ou  $8.31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . On obtient :

T (K)	n/N	n.(cm <sup>-3</sup> )
298	$4 \cdot 10^{-17}$	$6,4 \cdot 10^5$
1073	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{17}$

On néglige le facteur  $\Delta S$  parce qu'il est, en fait, très difficile à estimer. Une approximation consiste à considérer la modification de la fréquence de vibration d'un atome perturbé par la lacune. Si celle-ci est  $\nu_0$  dans le cristal parfait, elle devient  $\nu$  au voisinage de la lacune. Il a été proposé la relation suivante :

$$\Delta S_V^0 = \alpha k \text{Ln} (\nu/\nu_0)$$

où  $\alpha$  représente le nombre de plus proches voisins dont la fréquence de vibration est modifiée par la présence de la lacune.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### 5. La loi d'action des masses

**Désordre de Frenkel** C'est le cas de AgCl avec un désordre cationique.

AgCl a la structure NaCl avec un réseau anionique CFC dont les sites Octaédriques O sont occupés par les ions Ag. Les sites interstitiels sont les sites tétraédriques T inoccupés du réseau CFC, avec deux sites T pour un site O.

La condition d'électroneutralité est :  $|V_{Ag}^{\prime}| = [Ag_i^*] = [N_i]$ . Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut écrire une constante d'équilibre :

$$K_i = \frac{a_{Ag_i^*} \cdot a_{V_{Ag}^{\prime}}}{a_{Ag_{Ag}^{\times}} \cdot a_{V_i^{\times}}}$$

La constante de Frenkel est définie par :

$$K_F = \frac{[Ag_i^*][V_{Ag}^{\prime}]}{[Ag_{Ag}^{\times}][V_i^{\times}]}$$

### 5. La loi d'action des masses

**Désordre de Frenkel** C'est le cas de AgCl avec un désordre cationique.

$$-RT \ln K_F = \Delta G_i^0 = \Delta H_i^0 - T \Delta S_i^0$$

$$K_F = \exp \left( - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S_i^0}{R} \right)$$

Moyennant **certaines approximations**, la constante de *Frenkel* peut s'écrire :

$$K_F = [V'_{Ag}][Ag_i^*] = [N_i]^2$$

$$K_F = [Ag_i^*][V'_{Ag}] = \exp \left( \frac{\Delta S_i}{R} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_i}{RT} \right)$$

Car la concentration des éléments de structure « ions normaux » suivant la loi de *Raoult* varie très peu avec l'apparition des défauts.

⇒ Connaissant les grandeurs thermodynamiques déterminées à partir des mesures de conduction ionique, on peut estimer les concentrations des défauts à l'équilibre.

### Exercice d'application 1 : Défauts dans un cristal métallique

Considérons un cristal constitué d'une **seule espèce d'atomes A**.

- Écrire les réactions de formation des lacunes et des interstitiels. On déterminera pour chaque type de défauts la constante d'équilibre  $K_s$  et  $K_F$ .
- Calculer la constante  $K_s$  pour le cuivre à  $T=1000$  K si l'entropie standard de formation des lacunes intrinsèques est  $\Delta S^\circ = 3,8 \text{ cal.mol}^{-1} .K^{-1}$  et l'enthalpie standard est estimée à  $23 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .
- Calculer la constante  $K_F$  pour le cuivre à  $T=1000$  K si l'enthalpie standard de création d'interstitiels est  $63 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et que  $\Delta S^\circ = 1,6 \text{ cal.mol}^{-1} .K^{-1}$
- Calculer la constante  $K_s$  pour le silicium à  $T=1000$  K si l'entropie standard de formation des lacunes intrinsèques est  $\Delta S^\circ = 4,4 \text{ cal.mol}^{-1} .K^{-1}$  et l'enthalpie standard est estimée à  $49 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

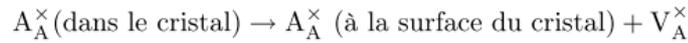
## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

---

### Exercice d'application 1 : réponses

#### Lacunes de A

Le système étant constitué d'un seul élément, il est électriquement neutre :

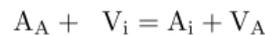


Ce qui peut s'écrire également :

$$0 = V_A$$

La constante d'équilibre est, par conséquent,  $K_V = [V_A]$ .

#### Interstitiels de A



La constante d'équilibre est, par conséquent :

$$K_F \approx [A_i] [V_A]$$

---

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

---

### Exercice d'application 1 : réponses

À 1000 K, la constante  $K_V$

pour le cuivre, par exemple, en prenant  $\Delta S^\circ = 3,8 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , a pour valeur  $6 \cdot 10^{-5}$ , ce qui représente aussi la concentration des lacunes.

Dans le cas de la création d'interstitiels, l'enthalpie de formation est plus élevée ( $63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Si l'on reprend l'exemple du cuivre, en prenant  $\Delta S^\circ = 1,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on trouve une concentration en interstitiels de cuivre qui est  $10^{-9}$  fois celle des lacunes, avec  $K_F = 2 \cdot 10^{-19}$ .

Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues pour un métal comme le cuivre et un élément covalent comme le silicium. L'énergie de formation des lacunes dans ce dernier est de l'ordre de  $49 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . En prenant  $\Delta S^\circ = 4,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on trouve  $K_V = 4 \cdot 10^{-11}$ .

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

---

### Exercice d'application 2 : Défauts de Schottky et défauts de Frenkel dans la zirconite $ZrO_2$

Écrire les équations de formation des défauts de *Schottky* et de *Frenkel* dans  $ZrO_2$  et  $Al_2O_3$ . Écrire les conditions d'électroneutralité et en déduire les constantes d'équilibre correspondantes.

### Exercice d'application 3 : Concentration des lacunes intrinsèques dans la zirconite $ZrO_2$

L'enthalpie de formation des lacunes intrinsèques dans le dioxyde de zirconium est estimée à 2,7 eV. Calculer la constante de Schottky  $K_S$  pour l'équilibre relatif à ces défauts à 1 000 K, 1 200 K et 1 400 K, en négligeant le terme entropique. En déduire la concentration en lacunes à ces températures.

Donnée : volume molaire de  $ZrO_2 = 22,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

---

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 2 : réponses

Dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  (zirconite)

Le modèle ionique conduit à l'hypothèse d'ions  $Zr^{4+}$  et  $O^{2-}$ .

- a) La règle de conservation des sites (un site cationique pour deux sites anioniques) conduit à la réaction de formation des défauts de Schottky :

$$0 = V_{Zr}^{4'} + 2V_O^{2\bullet}$$

La condition d'électroneutralité est :

$$2 [V_{Zr}^{4'}] = [V_O^{2\bullet}]$$

avec la constante d'équilibre :

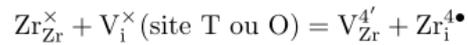
$$K_S = [V_{Zr}^{4'}] [V_O^{2\bullet}]^2$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

---

### Exercice d'application 2 : réponses

b) Pour les défauts de Frenkel (dans le cas du zirconium), il vient :



d'où :

$$[\text{V}_{\text{Zr}}^{4'}] = [\text{Zr}_{\text{i}}^{4\bullet}]$$

On ne considère pas de défauts de Frenkel anioniques car l'anion est trop gros par rapport aux cations (exception : les dioxydes d'uranium ou de thorium). On remarquera que la charge effective du cation interstitiel est identique à sa charge formelle.

La constante de cet équilibre a pour expression :

$$K_{\text{F}} = \frac{[\text{V}_{\text{Zr}}^{4'}] [\text{Zr}_{\text{i}}^{4\bullet}]}{[\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\times}] [\text{V}_{\text{i}}^{\times}]} \approx [\text{V}_{\text{Zr}}^{4'}] [\text{Zr}_{\text{i}}^{4\bullet}]$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

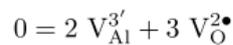
---

### Exercice d'application 2 : réponses

*Oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine)*

Il y a deux sites cationiques pour trois sites anioniques. Les cations sont des ions  $\text{Al}^{3+}$ .

a) L'équilibre de formation des défauts de Schottky s'écrit :



La condition d'électroneutralité est :

$$3 [\text{V}_{\text{Al}}^{3'}] = 2 [\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}]$$

La constante de Schottky est donc :

$$K_{\text{s}} = [\text{V}_{\text{Al}}^{3'}]^2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}]^3$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 2 : réponses

- b) La réaction de formation des défauts de Frenkel (dans le cas des atomes d'aluminium) est :



avec

$$[\text{V}_{\text{Al}}^{3'}] = [\text{Al}_{\text{i}}^{3\bullet}]$$

d'où la constante d'équilibre liée au couple de transformations précédent :

$$K_{\text{F}} = \frac{[\text{V}_{\text{Al}}^{3'}] [\text{Al}_{\text{i}}^{3\bullet}]}{[\text{Al}_{\text{Zr}}^{\times}] [\text{V}_{\text{i}}^{\times}]} \approx [\text{V}_{\text{Al}}^{3'}] [\text{Al}_{\text{i}}^{3\bullet}]$$

On ne considèrera pas la formation d'interstitiels anioniques, trop volumineux.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 3 : réponses

Par définition, l'enthalpie de formation des défauts de Schottky est l'enthalpie standard de la réaction formelle :



La constante d'équilibre peut s'exprimer en fonction des fractions de sites définies ainsi :

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{n_{\text{V}_{\text{O}}}}{n_{\text{V}_{\text{O}}} + N_{\text{O}}} \quad \text{et} \quad [\text{V}_{\text{Zr}}^{4'}] = \frac{n_{\text{V}_{\text{Zr}}}}{n_{\text{V}_{\text{Zr}}} + N_{\text{Zr}}}$$

où  $n_{\text{V}_{\text{O}}}$  est le nombre de lacunes d'oxygène réparties sur les  $N_{\text{O}}$  sites anioniques et  $n_{\text{V}_{\text{Zr}}}$  est le nombre de lacunes de zirconium réparties sur les  $N_{\text{Zr}}$  sites cationiques. On a respectivement  $N_{\text{Zr}} = 1/2 N_{\text{O}}$  avec  $n_{\text{V}_{\text{O}}} \ll N_{\text{O}}$ , et  $n_{\text{V}_{\text{Zr}}} = 1/2 n_{\text{V}_{\text{O}}}$ .

En posant  $N_{\text{O}} = N$  et  $n_{\text{V}_{\text{O}}} = n$ , il vient :

$$K_{\text{S}} = \left( \frac{n_{\text{V}_{\text{O}}}}{n_{\text{V}_{\text{O}}} + N_{\text{O}}} \right)^2 \left( \frac{n_{\text{V}_{\text{Zr}}}}{n_{\text{V}_{\text{Zr}}} + N_{\text{Zr}}} \right) \approx \left( \frac{n^2}{N^2} \right) \left( \frac{n/2}{N/2} \right) = \left( \frac{n}{N} \right)^3$$

$$K_{\text{S}} = \exp \left( - \frac{\Delta H (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{R (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times T (\text{K})} \right) = \exp \left[ - \frac{2,7 (\text{eV}) \times 1,602 \cdot 10^{-19} (\text{C})}{1,38 \cdot 10^{-23} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times T (\text{K})} \right]$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 3 : réponses

À 1 000 K, nous avons :

$$K_S = \exp -31,304 = 2,54 \cdot 10^{-14} = (n/N)^3 \quad \text{d'où} \quad n/N = 2,93 \cdot 10^{-5}$$

Dans une mole, on a  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ , d'où  $n = 6,02 \cdot 10^{23} \times 2,93 \cdot 10^{-5} = 1,76 \cdot 10^{19}$ .

Le volume molaire du dioxyde de zirconium étant  $v = 22,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , on obtient :

$$n = n_{V_O} = 1,76 \cdot 10^{19} / 22,4 = 7,84 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad n_{V_{Zr}} = 3,94 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

T(K)	$K_S = \exp -[ ]$	$n/N$	$n \text{ (mole}^{-1}\text{)}$	$n_{V_O} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$n_{V_{Zr}} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
1 000	$\exp(-31,304)$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{19}$	$7,84 \cdot 10^{17}$	$3,94 \cdot 10^{17}$
1 200	$\exp(-26,08)$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{20}$	$4,50 \cdot 10^{18}$	$2,25 \cdot 10^{18}$
1 400	$\exp(-22,36)$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{20}$	$1,55 \cdot 10^{19}$	$7,78 \cdot 10^{18}$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STœCHIOMÉTRIQUES

### 6. Concentration intrinsèque des électrons

Les solides iono-covalents sont isolants ou semi-conducteurs.

A  $T > 0$ , des électrons de la bande de valence (B.V.) sont excités et vont occuper les niveaux inférieurs de la bande de conduction (B.C.). C'est l'**ionisation intrinsèque**. Elle est d'autant plus importante que  $E_g$  a une valeur plus faible.

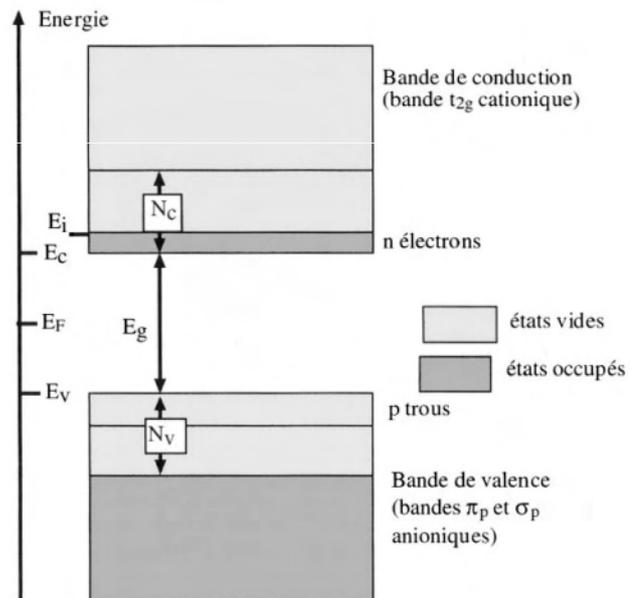
A une température  $T$ ,  $n$  électrons de la bande de valence ont été excités, en laissant  $p$  trous.

On a donc  $n = p$  pour un **semi-conducteur intrinsèque**.

Le potentiel chimique des électrons est :

$$\mu_e = \mu_e^0 + kT \ln \frac{n}{N_c}$$

Il représente la variation d'enthalpie libre quand on ajoute un électron au système



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

$$\mu_e = \mu_e^0 + kT \ln \frac{n}{N_c}$$

$\mu_e^0$  représente le potentiel standard et  $N_c$  représente le nombre d'états, dans le bas de la bande de conduction, susceptibles d'accueillir ces électrons. On l'appelle la **densité d'états effective** car ce ne sont pas tous les états de la bande de conduction qui peuvent jouer ce rôle.

Rappelons que le nombre d'électrons  $n$  dans une bande est égal au nombre d'états susceptibles d'être occupés, donc ici  $N_c$ , multiplié par la probabilité d'occupation d'un état d'énergie

$N_c$  s'exprime en nombre d'états par  $\text{cm}^3$  ou par  $\text{m}^3$ .

$$n = N_c \left[ \frac{1}{1 + \exp \frac{E_c - E_F}{kT}} \right]$$

Les électrons sont des particules quantiques obéissant à la statistique de Fermi-Dirac et la probabilité d'occupation par ces fermions est représentée par **la fonction de Fermi**.

$E_F$  représente le niveau de Fermi

Dans un **métal** le niveau de Fermi caractérise le dernier niveau occupé de la bande métallique d'énergie la plus élevée partiellement occupée, dans les composés **semi-conducteurs**, le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

les oxydes semi-conducteurs,  $E_c - E_F \gg 1$ , si bien que l'on peut écrire :

$$n = N_c \exp - \left( \frac{E_c - E_F}{kT} \right)$$

D'où

$$E_F = E_c + kT \ln \frac{n}{N_c}$$

$$E_F = \mu_e \quad \text{et} \quad E_c = \mu_e^0$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

$$n = N_c \exp - \left( \frac{E_c - E_F}{kT} \right)$$

On obtient une relation symétrique pour les trous dans la bande de valence avec une densité d'états effective  $N_v$  et, en raisonnant comme dans le cas des électrons :

$$p = N_v \exp - \left( \frac{E_F - E_v}{kT} \right)$$

La constante d'ionisation intrinsèque correspondant à l'équilibre :  $0 = e' + h^*$   
a pour expression :

$$K_i = [e'] [h^*] = n.p$$

$$K_i = n^2 = N_c^2 \exp - \frac{(E_c - E_v)}{kT}$$

$$K_e = n^2 = N_c^2 \exp - \left( \frac{E_g}{kT} \right)$$

$$n = p = N_c \exp - \left( \frac{E_g}{2kT} \right)$$

### Exercice d'application 4 : Défauts électroniques dans la zirconite

L'énergie de gap  $E_g$  du dioxyde de zirconium est égale à 5,6 eV. La densité d'états effective pour  $ZrO_2$  a pour expression  $N_C$  ( $cm^{-3}$ )  $\approx N_V = 4,8 \cdot 10^{21} T^{3/2}$ , avec T en Kelvins.

- 1°) Donner l'expression des concentrations des électrons et des trous (en  $cm^{-3}$ ) en fonction de la température. En déduire la valeur de la constante d'ionisation intrinsèque  $K_i$  à 1 000, 1 200 et 1 400 K.
- 2°) La conductivité électronique  $\sigma_e$  due à un porteur de charge, électron ou trou, a pour expression :

$$\sigma_e \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} = [\text{concentration des porteurs}] \times [\text{mobilité des porteurs}] \times [\text{charge des porteurs}]$$

La mobilité des porteurs  $u_e$  s'exprime en  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ . Elle caractérise la vitesse d'une particule chargée sous l'action d'un champ électrique unité. Dans le cas de la zirconite, les mobilités des électrons  $u_e$  et des trous  $u_h$  sont thermiquement activées et ont pour expression :

$$u_e = \frac{6 \cdot 115}{T(K)} \exp\left[-\frac{0,55(\text{eV})}{kT}\right] \quad u_h = \frac{1,9 \cdot 10^5}{T(K)} \exp\left[-\frac{1,4(\text{eV})}{kT}\right]$$

Calculer la conductivité électronique totale à 1 000, 1 200 et 1 400 K.

### Exercice d'application 4 : Défauts électroniques dans la zirconite

- 3°) La conductivité ionique est due à la présence des défauts atomiques intrinsèques. Si l'on admet que ce sont les lacunes d'oxygène qui sont les plus mobiles et qui sont le principal agent de la conductivité ionique, calculer cette conductivité à 1 000, 1 200 et 1 400 K sachant que la mobilité des lacunes, en réalité des ions oxygène a pour expression :

$$u_{O^{2-}} = 0,42 \exp\left[-\frac{0,99(\text{eV})}{kT}\right]$$

En déduire si, à la stœchiométrie, la zirconite pure est un conducteur majoritairement ionique ou électronique.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 4 : réponses

La valeur élevée de l'énergie de gap indique que le dioxyde zirconium est un isolant électronique à température ambiante et aux températures moyennes. Cela signifie aussi que les lacunes intrinsèques sont en concentrations plus élevées que les défauts électroniques et que le matériau peut être utilisé comme conducteur ionique dans les piles à électrolyte solide à base d'oxydes. Néanmoins, à température élevée, la conduction électronique apparaît et le matériau devient un conducteur mixte

- 1°) La faible concentration électronique permet d'appliquer la formule donnant la concentration en porteurs dans un système non dégénéré :

$$n = p = N_C \exp - [E_g/2 kT]$$

où la concentration  $n$  des électrons est égale à celle des trous  $p$ ;  $E_g$  est l'énergie de gap et  $N_C$  est la densité d'états effective. La constante d'ionisation intrinsèque est alors  $K_i = n.p$ . L'expression des concentrations est, dans ce cas :

$$n = p = 4,8.10^{21} T^{3/2} \exp - \left[ \frac{5,6 \times 1,6.10^{-19}}{2 \times 1,36.10^{-23} \times T} \right]$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES STÉCHIOMÉTRIQUES

### Exercice d'application 4 : réponses

Les valeurs de  $n$  et de  $K_i$  calculées à 1 000, 1 200 et 1 400 K sont :

Températures (K)	$n = p$ (cm <sup>-3</sup> )	$K_i$ (cm <sup>-6</sup> )
1 000	$3,82.10^{13}$	$1,459.10^{27}$
1 200	$1,22.10^{16}$	$1,488.10^{32}$
1 400	$7,99.10^{17}$	$6,38.10^{35}$

- 2°)

$$\sigma_{el}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 1,6.10^{-19} C \times n(\text{cm}^{-3}) \times u_e(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ + 1,6.10^{-19} C \times p(\text{cm}^{-3}) \times u_h(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

T (K)	$u_e$	$u_h$	$\sigma_{el}$	$\log \sigma_{el}$
1 000	0,0104	$1,69.10^{-5}$	$6,36.10^{-8}$	-7,19
1 200	0,025	$2,11.10^{-4}$	$4,92.10^{-5}$	-4,30
1 400	0,0458	$1,25.10^{-3}$	$6,01.10^{-3}$	-2,22

la conductivité électronique augmente rapidement avec la température.

### Exercice d'application 4 : réponses

3°)

Les ions ne peuvent circuler qu'en « sautant » sur des sites lacunaires  $n_{V_O}$ .

La conductivité due à ces ions a pour expression :

$$\sigma_{\text{ion}}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \times 2) \times n_{V_O}(\text{cm}^{-3}) \times u_{\text{ion}}(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Le facteur 2 rappelle que l'ion oxygène est chargé deux fois.

$$u_{O^{2-}} = 0,42 \exp\left[-\frac{0,99(\text{eV})}{kT}\right] = 0,42 \exp\left[-\frac{0,99 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,36 \cdot 10^{-23} \times T}\right] = 0,42 \exp\left[-\frac{11\,647}{kT}\right]$$

T (K)	$u_{\text{ion}}$	$\sigma_{\text{ion}}$	$\log \sigma_{\text{ion}}$
1 000	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	-5,85
1 200	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$	-4,39
1 400	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	-2,92

On voit que la conductivité ionique augmente, elle aussi, avec la température. À 1 000 K, elle est plus grande que la conductivité électronique, tandis qu'à 1 400 K, c'est l'inverse. Dans tous les cas, la zirconite est un conducteur mixte par porteurs électroniques et par ions.