

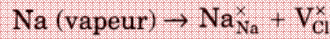
## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOÛCHIOMÉTRIQUES

### 1. Exemple de préparation d'un composé non-stœchiométrique :

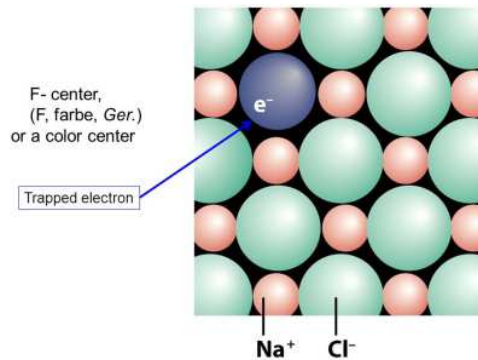
**NaCl** stœchiométrique (composé cristallin bien connu, blanc et isolant électrique)

Chauffons-le à 800°C dans une atmosphère de vapeur de sodium. Après refroidissement, le chlorure de sodium est devenu jaune et conducteur. Il est devenu **non-stœchiométrique**.

sodium à l'état de vapeur s'est introduit dans le réseau du NaCl suivant la réaction :



Une lacune de chlore **neutre** correspond à une lacune ayant piégé un électron, qui est celui fourni par l'atome de sodium ionisé en  $\text{Na}^+$  (**Centre F**).



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOÛCHIOMÉTRIQUES

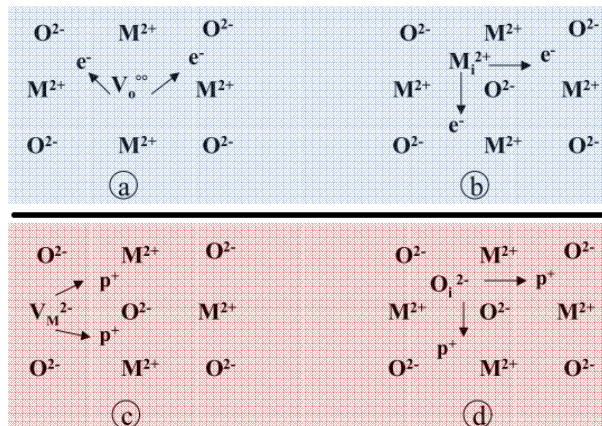
### 2. Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques : écart à la stœchiométrie

Un oxyde métallique MO peut présenter des écarts à la stœchiométrie. Le **caractère semi-conducteur** de ces oxydes provient de cet aptitude à la sous ou sur stœchiométrie. Ces écarts résultent de la présence de défauts ponctuels dans les réseaux cristallins.

matériau semi-conducteur de **type n** : il s'agit de lacunes anioniques ou de cations interstitiels qui libèrent des électrons.

matériau semi-conducteur de **type p** : il s'agit de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels qui libèrent des trous.

Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, on retrouve les quatre formes d'oxydes :  $\text{MO}_{1+x}$ ,  $\text{M}_{1+x}\text{O}$ ,  $\text{MO}_{1-x}$ ,  $\text{M}_{1-x}\text{O}$  ( $x$ =écart à la stœchiométrie)

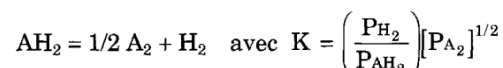


### 3. Préparation d'un composé non-stœchiométrique :

D'une manière générale, on observe qu'à **température suffisamment élevée** (à partir de 300-500°C), un composé peut réagir avec l'**atmosphère qui l'entoure**.

Un composé binaire MA, peut voir sa stœchiométrie **modifiée** s'il est **chauffé** dans une **atmosphère** contenant une **pression partielle de M ou de A**. Il est souvent plus commode d'imposer une pression de A (chlore, fluor, oxygène, azote et soufre) que l'on peut faire varier dans de grandes proportions.

On peut imposer des pressions partielles beaucoup plus faibles à l'aide de mélanges gazeux oxydo-réducteurs du type  $H_2 + AH_2$ . Dans ce cas, on applique l'équilibre :



On peut calculer, à partir des tables de données thermodynamiques, la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G_T^\circ$  pour la réaction ci-dessus. Comme  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$ , on obtient facilement la pression partielle de  $A_2$  par la relation :

$$\ln P_{A_2} = - \left[ \frac{2\Delta G_T^\circ}{RT} \right] + 2 \ln \left( \frac{P_{AH_2}}{P_{H_2}} \right)$$

En faisant varier le rapport  $P_{AH_2}/P_{H_2}$ , on peut obtenir des pressions de  $A_2$  très faibles. Ainsi, à 1 000 °C, pour un rapport  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$ , on a  $P_{O_2} = 10^{-14}$  atmosphère.

**l'activité de l'anion est imposée par la pression partielle du gaz environnant.**

### 4. Composés déficitaires en anions : Centres F

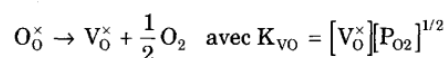
La formation des composés non-stœchiométriques déficitaires en anions relève de deux possibilités :

- tous les sites cationiques sont occupés et des sites anioniques sont vides ;
- tous les sites cationiques et anioniques sont occupés, avec un excès de cations sur les sites interstitiels.

#### 4.1. Lacunes anioniques prépondérantes

Pour décrire le mécanisme de formation de ces défauts, prenons le cas simple d'un oxyde  $MO_{1-x}$

*processus sans disparition de sites*, donc valable quel que soit l'oxyde considéré :



Une lacune d'oxygène neutre possède **2 électrons** piégés sur son site. Initialement, le site était occupé par  $O^{2-}$ . Le départ d'oxygène du réseau, sous forme d'une molécule de dioxygène, laisse les deux électrons de l'ion dans le solide.

**Situation pas stable** à haute température. Ces électrons sont susceptibles de se déplacer dans la bande de conduction. Nous parlerons **d'ionisation des lacunes**.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

Les réactions correspondant à chaque ionisation sont :

Ionisation des lacunes	Formation directe lors du départ de O <sub>2</sub>
$V_O^\times \rightarrow V_O^+ + e' \quad K_a$	$O_O^\times \rightarrow V_O^+ + e' + \frac{1}{2} O_2 \quad K_{II}$
$V_O^+ \rightarrow V_O^{2+} + e' \quad K_b$	$O_O^\times \rightarrow V_O^{2+} + 2e' + \frac{1}{2} O_2 \quad K_I$

Rappelons que  $O_O^\times \rightarrow V_O^\times + \frac{1}{2} O_2$  avec  $K_{VO} = [V_O^\times][P_{O_2}]^{1/2}$

Nous avons donc, en posant  $[e'] = n$

$$K_{II} = K_{VO}K_a = [V_O^+]n(P_{O_2}^{1/2}) \text{ et } K_I = K_{VO}K_aK_b = [V_O^{2+}]n^2(P_{O_2}^{1/2})$$

d'où l'expression de chacune des concentrations de lacunes :

$$[V_O^+] = \frac{K_{VO}K_a}{n(P_{O_2})^{1/2}} = \frac{K_{II}}{n(P_{O_2})^{1/2}} \text{ et } [V_O^{2+}] = \frac{K_{VO}K_aK_b}{n^2(P_{O_2})^{1/2}} = \frac{K_I}{n^2(P_{O_2})^{1/2}}$$

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n = [V_O^+] + 2[V_O^{2+}] = \frac{K_{VO}K_a}{n(P_{O_2})^{1/2}} \left( 1 + \frac{2K_b}{n} \right) \text{ ou } n^3 = \frac{K_{VO}K_a}{(P_{O_2})^{1/2}} (n + 2K_b)$$

D'autre part, l'écart à la stœchiométrie est :  $x = [V_O^\times] + [V_O^+] + [V_O^{2+}]$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

### Faible écart à la stœchiométrie

$n$  très faible ( $n \ll K_b$ ) (lorsqu'on diminue la pression d'oxygène), la condition d'électroneutralité se réduit à :

$$n^3 = 2K_{VO}K_aK_b(P_{O_2}^{-1/2}) = 2K_I(P_{O_2}^{-1/2})$$

La concentration en électrons est :

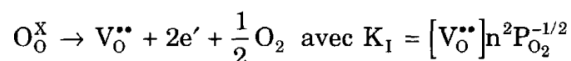
$$n = (2K_I)^{1/3}(P_{O_2}^{-1/6}) \text{ d'où } n \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

Dans ce domaine de pression d'oxygène, on a donc

$$[V_O^{2+}] \gg [V_O^+] \gg [V_O^\times]$$

Au voisinage de la stœchiométrie, les lacunes d'oxygène doublement ionisées sont les défauts prépondérants.

On peut aussi écrire directement la réaction de formation de ces lacunes :



L'écart à la stœchiométrie est alors :  $x = [V_O^{2+}]$ . La condition d'électroneutralité se réduit à  $[V_O^{2+}] = \frac{n}{2}$  et l'on a, à la fois, l'écart à la stœchiométrie  $x$  et la concentration en électrons  $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$ .

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

### Fort écart à la stœchiométrie

Lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment basse, la quantité d'électrons produits devient plus importante.

Il y a maintenant suffisamment d'électrons pour que le rapport  $[V_O^{\bullet\bullet}]/[V_O^\bullet]$  soit petit, mais pas assez pour que le rapport  $[V_O^\bullet]/[V_O^\times]$  le soit aussi. Dans ce domaine de pression d'oxygène, les lacunes, une fois ionisées, sont les défauts prépondérants. La concentration électronique est :

$$n = (K_{II})^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad \text{d'où } n \propto P_{O_2}^{-1/4}$$

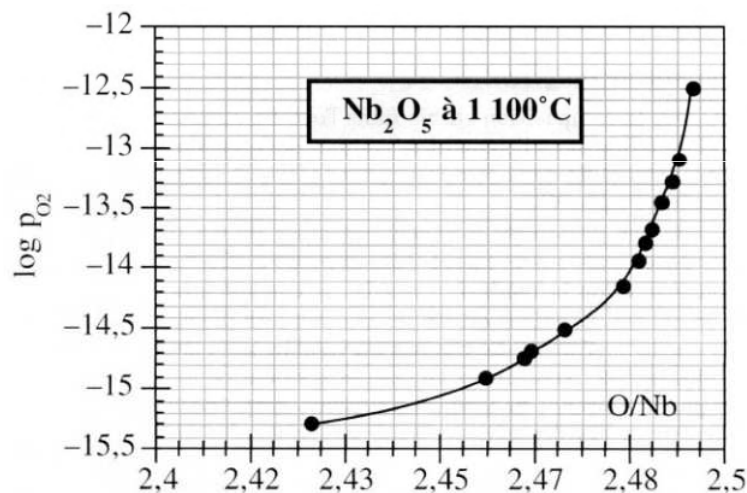
La condition d'électroneutralité  $n = [V_O^\bullet]$  permet d'écrire :  $x = [V_O^\bullet] \propto P_{O_2}^{-1/4}$ . On pourrait étendre le raisonnement aux lacunes neutres mais celles-ci ne sont pas observées dans la réalité.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

### Exemple d'oxyde non-stœchiométrique

#### Oxyde déficitaire en oxygène – Pentoxyde de niobium $Nb_2O_{5-x}$

L'examen des courbes isothermes  $\log P_{O_2} = f(O/Nb)$ , comme par exemple la courbe obtenue à 1 100 °C semble montrer un large domaine monophasé, variant de  $Nb_2O_5$  à  $NbO_{2,42}$ .

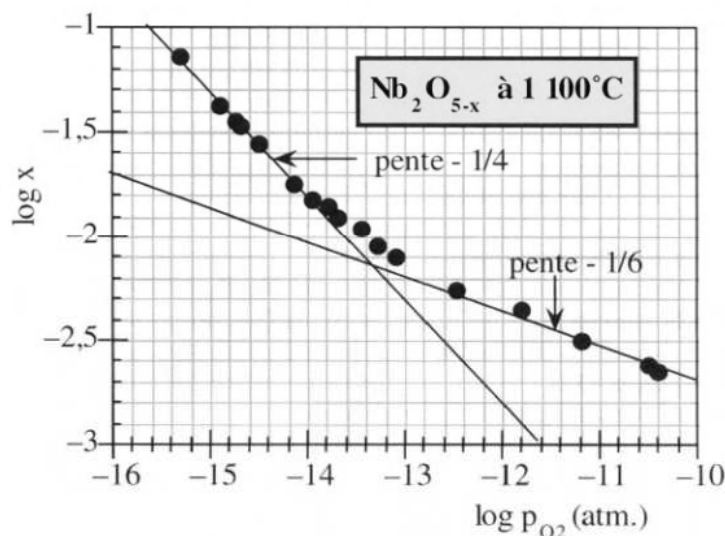


- Courbe isotherme à 1 100 °C donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction du rapport O/Nb pour le pentoxyde de niobium.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIÉTRIQUES

La courbe  $\log x$  en fonction de  $\log P_{O_2}$ , on obtient deux droites de pentes  $-1/6$  et  $-1/4$ . La droite de pente  $-1/6$  traduit la présence de lacunes d'oxygène doublement ionisées, liées à un domaine monophasé. La pente  $-1/4$  semble être liée à l'apparition de lacunes d'oxygène simplement ionisées.

le domaine monophasé s'interprète facilement car la constante diélectrique de l'oxyde est très élevée ( $\epsilon [0] = 150$ ), permettant d'appliquer et de vérifier la loi d'action des masses.



- Logarithme de l'écart à la stœchiométrie  $x$  en fonction de la pression partielle d'oxygène pour le pentaoxyde de niobium. La dépendance de  $x$  en  $(p_{O_2})^{-1/6}$  implique des lacunes d'oxygène doublement ionisées tandis que la pente de  $-1/4$  suggère des lacunes simplement ionisées.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIÉTRIQUES

### Exemple d'un composé déficitaire en anions avec des lacunes anionique Non-stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane $TiO_2$

On veut étudier les écarts à la stœchiométrie et la nature des défauts ponctuels dans le dioxyde de titane  $TiO_2$  à  $1100^\circ C$ . Pour cela, on place dans une nacelle d'alumine 2 g de  $TiO_2$  que l'on porte dans l'air à  $1100^\circ C$ . Dans ces conditions, le dioxyde est stœchiométrique. Cette nacelle, suspendue au fléau d'une thermobalance, est placée dans un tube de quartz dans lequel on fait circuler un mélange oxydo-réducteur  $CO_2-CO$ , sous la pression atmosphérique. On observe alors des pertes de poids, correspondant à un départ d'oxygène, pour les rapports  $P_{CO_2}/P_{CO}$  suivants :

perte de poids (grammes)	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$1,321 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$
$P_{CO_2}/P_{CO}$	2275	95,9	20,3	0,57

En admettant que l'écart à la stœchiométrie  $x$  dans les oxydes  $TiO_{2-x}$  est dû à la formation de lacunes d'oxygène,

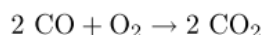
- 1) Ecrire la réaction de formation de lacunes d'oxygène au voisinage de la stœchiométrie. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_f$ .
- 2) Ecrire La condition d'électro-neutralité et exprimer  $x$  en fonction de  $P_{O_2}$  et  $K_f$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIO MÉTRIQUES

### Exemple d'un composé déficitaire en anions avec des lacunes anionique

#### Non-stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

3) écrire la dépendance de  $x$  avec la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ . Pour cela, on calcule  $P_{O_2}$  pour les différents mélanges oxydo-réducteurs. On donne la variation d'enthalpie libre standard pour la réaction :



$$\Delta G_{1373}^\circ = -77\,980 \text{ cal.mol}^{-1} = -RT \text{ Ln } K$$

Montrer que  $\log_{10} P_{O_2} = -12,414 + 2 \log_{10} \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)$

4) Exprimer les écarts à la stœchiométrie  $x$ , en fonction des pertes de masse observées par thermogravimétrie.

$$x = [V_O]_m = \frac{\text{nombre de lacunes}}{\text{nombre de motifs TiO}_2} = \frac{n_{VO}}{n_{TiO_2}}$$

$$n_{TiO_2} = 2 \text{ g}/79,9 \text{ g.mol}^{-1} = 0,025030 \text{ mole.}$$

masse molaire de TiO<sub>2</sub> = 79,9 g.mol<sup>-1</sup> et masse volumique = 4,26 g.cm<sup>-3</sup>.

5) Tracer le graphe  $\log_{10} x = f [\log_{10} P(O_2)]$

déterminer la pente de la courbe. Interpréter le résultat

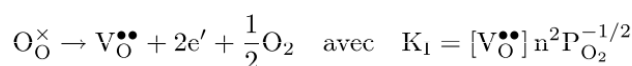
## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIO MÉTRIQUES

### Exemple d'un composé déficitaire en anions avec des lacunes anionique

#### Non-stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

#### Réponses

1°) La formation de lacunes d'oxygène se produit sans disparition de sites et la réaction de formation est valable quel que soit l'oxyde considéré. Au voisinage de la stœchiométrie, ce sont les lacunes doublement ionisées qui se forment :



L'écart à la stœchiométrie est  $x = [V_O^{\bullet\bullet}]$ . La condition d'électroneutralité se réduit à :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2}$$

d'où :

$$n = (2K_1)^{1/3} (P_{O_2}^{-1/6}) = 2x$$

et l'on a, à la fois, l'écart à la stœchiométrie  $x$  et la concentration en électrons  $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$ .

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOECHIOMÉTRIQUES

### Exemple d'un composé déficitaire en anions avec des lacunes anionique

#### Non-stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

#### Réponses

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

De la valeur  $\Delta G_{1373}^\circ = -77\,980 \text{ cal.mol}^{-1} = -RT \text{ Ln } K$ ,

on déduit :

$$\text{Ln } K = \frac{77\,980}{RT}$$

Il est plus commode, expérimentalement, d'utiliser les logarithmes décimaux :

$$\log_{10} K = \frac{77\,980}{2,303 RT} = \frac{77\,980}{2,303 \times 1,987 T}$$

À 1100 °C (1373 K), on obtient  $\log_{10} K = 12,414$ , d'où :

$$12,414 = 2 \log_{10} \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) - \log_{10} P_{\text{O}_2}$$

et

$$\log_{10} P_{\text{O}_2} = -12,414 + 2 \log_{10} \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOECHIOMÉTRIQUES

### Exemple d'un composé déficitaire en anions avec des lacunes anionique

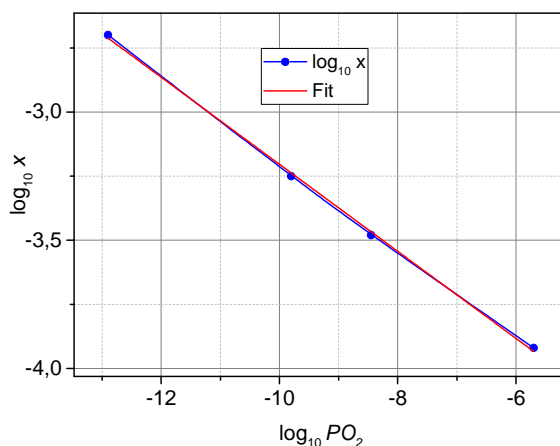
#### Non-stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

#### Réponses

$$x = \frac{\text{masse d'oxygène perdu}}{16} = \frac{\Delta m}{16 \times 0,025030}$$

On obtient le tableau suivant :

Log <sub>10</sub> P(O <sub>2</sub> )	Δ m (g)	x	Log <sub>10</sub> x
-5,70	4,8.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>	-3,92
-8,45	1,32.10 <sup>-4</sup>	3,3.10 <sup>-4</sup>	-3,48
-9,80	2,24.10 <sup>-4</sup>	5,6.10 <sup>-4</sup>	-3,25
-12,90	8,01.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	-2,70



Pente = -0,16964  $\cong$  -1/6

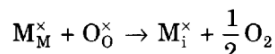
$d \log x / d \log P(\text{O}_2) = -1/6$

$$x \propto [P(\text{O}_2)]^{-1/6}$$

⇒ Présence de lacunes d'oxygène doublement ionisées.

### 4.2. Interstitiels cationiques prépondérants (cas d'un oxyde MO)

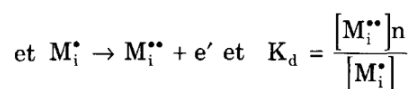
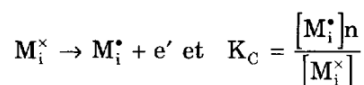
La réaction de formation d'un tel défaut s'écrit :



Il y a disparition simultanée des sites M et O pour respecter la règle de conservation des sites ; la constante d'équilibre est :

$$K_{MI} = [M_i^x] P_{O_2}^{-1/2}$$

Un interstitiel neutre est une entité **sans charge réelle**. Il ne faut donc considérer que des interstitiels chargés. Dans ce cas, la charge effective est égale à la charge réelle et, comme pour les lacunes, il faut examiner les ionisations successives de ces interstitiels neutres :



$$\text{avec } n = [M_i^{\bullet}] + 2[M_i^{\bullet\bullet}] \quad \text{et} \quad x = [M_i^x] + [M_i^{\bullet}] + [M_i^{\bullet\bullet}]$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOECHIOMÉTRIQUES

On exprime la concentration de chacun des défauts en fonction de  $n$ , des constantes d'équilibre et de la pression d'oxygène :

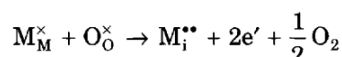
$$n = K_{MI} K_C \left[ \frac{1}{n} + \frac{2K_d}{n^2} \right] P_{O_2}^{-1/2}$$

$$n^3 = K_{MI} K_C [n + 2K_d] P_{O_2}^{-1/2}$$

Au voisinage de la stœchiométrie,  $n \ll K_d$ , donc :

$$n = [2K_{MI} K_C K_d]^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{d'où} \quad n \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

Ceci correspond à la formation des défauts ionisés au maximum :



La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n = 2[M_i^{\bullet\bullet}] \quad \text{d'où} \quad x = [M_i^{\bullet\bullet}] \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

Lorsque la pression d'oxygène diminue, l'écart à la stœchiométrie augmente et le degré d'ionisation des interstitiels doit diminuer.

**Au voisinage de la stœchiométrie**, la sous-stœchiométrie anionique est caractérisé par l'apparition de lacunes anioniques ou de cations interstitiels. Ils apparaissent dans leur **état d'ionisation maximum**. Cela correspond au fait que les deux électrons de l'ion oxygène parti dans l'atmosphère sont restés dans le solide, mais **délocalisés dans la bande de conduction des cations**. La formation de ces défauts s'accompagne donc d'une diminution de la valence des cations.



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

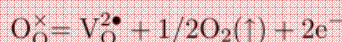
### Exercice d'application

#### Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène

Écrire les défauts de sous-stœchiométrie en oxygène des oxydes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{WO}_3$ . Préciser, dans chaque cas, la condition d'électroneutralité. Que deviennent les charges formelles des cations dans chacun de ces oxydes ?

La sous-stœchiométrie en oxygène peut s'interpréter, soit par la formation de lacunes d'oxygène doublement ionisées, soit par la formation de cations interstitiels

– Lacunes d'oxygène : le processus est le même pour tous les oxydes :



La règle de conservation des sites n'est pas prise en considération car il n'y a pas disparition de site. Les électrons ainsi libérés vont aller se localiser sur les cations dont la charge formelle, initialement  $n+$ , devient  $(n-1)+$ , un cation ne captant qu'un électron et le passage de  $n+$  à  $(n-2)+$  étant peu réaliste. En termes d'électrons délocalisés, on peut dire aussi que ces électrons vont se placer dans la bande de conduction cationique, initialement vide à la stœchiométrie.

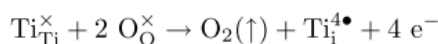
– Cations interstitiels : le processus dépend du degré d'ionisation du cation ; la destruction simultanée des sites cationiques et anioniques implique, dans ce cas, l'application de la règle de conservation des sites.

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

### Exercice d'application

#### Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène

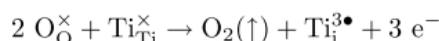
- Cas de  $\text{TiO}_2$  : il y a deux sites anioniques pour un site cationique, d'où la réaction :



La condition d'électroneutralité est :

$$[\text{e}^-] = 4 [\text{Ti}_\text{i}^{4\bullet}]$$

On remarque que la charge formelle ( $4+$ ) du titane est identique à sa charge effective. Là aussi, les électrons libérés peuvent se localiser soit sur les cations normaux, soit sur les cations interstitiels, auquel cas la formation de ces défauts est représentée par une autre équation :



Les 3 électrons « libres » vont se localiser sur les cations normaux. La condition d'électroneutralité devient alors :

$$3 [\text{Ti}_\text{i}^{3\bullet}] = [\text{e}^-]$$

### Exercice d'application

#### Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène

- Cas de  $V_2O_5$  : la formation de vanadium interstitiel doit concorder avec la disparition de 5 sites « oxygène » pour 2 sites « vanadium ». Il vient donc :

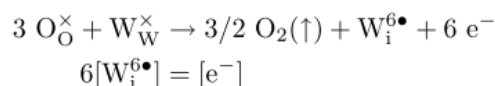


La condition d'électroneutralité est alors :

$$5 [V_i^{5\bullet}] = [e^-]$$

La charge formelle (5+) du vanadium est identique à sa charge effective. Comme pour le titane, un électron peut se localiser sur le vanadium interstitiel

- Cas de  $WO_3$  : l'état d'oxydation maximum (charge formelle) du tungstène est 6+. La formation des cations interstitiels et la condition d'électroneutralité s'écrivent :



### 5. Composés déficitaires en cations

C'est le cas des oxydes tels que FeO, NiO ou CoO. Il s'agit de la formation de lacunes cationiques ou d'interstitiels anioniques. Ces oxydes peuvent s'écrire  $M_{1-y}O$ . Pour simplifier, dans le cas des oxydes, nous supposons qu'il ne se forme que des lacunes cationiques  $V_M$  car les interstitiels  $O_i$  sont gros et difficiles à insérer dans le réseau.

Prenons, à nouveau, l'exemple le plus simple de l'oxyde MO et introduisons de l'oxygène dans le réseau :



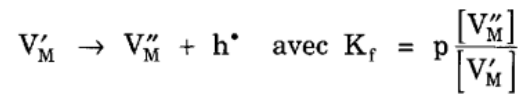
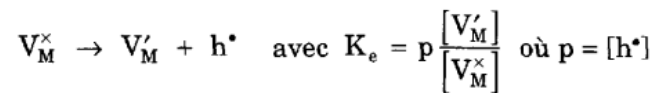
Le site M est occupé normalement par un cation qui possède deux charges + réelles. L'absence, sur ce site, d'un atome avec une charge effective nulle correspond à deux charges positives à l'emplacement d'un vide.

L'ionisation de ces lacunes traduit le départ d'un ou deux électrons de la bande de valence, laissant dans celle-ci un ou deux trous  $h^*$ .

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

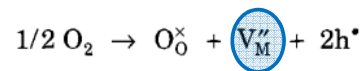
---

Les ionisations successives s'écrivent :

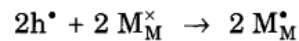


$$K_{VM} K_e K_f = K_{V_M''} = p^2 [V_M''] P_{O_2}^{-1/2}$$

Cet équilibre est lié à l'apparition des lacunes cationiques doublement ionisées :



Cela correspond à une lacune cationique vide, c'est-à-dire sans charge réelle ; deux électrons participent à la formation de l'ion  $O^{2-}$ , laissant deux trous comme porteurs de charge, ces deux trous se localisant sur deux cations suivant la réaction :




---

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIONIQUES

Ecrivons la condition d'électroneutralité et l'écart à la stœchiométrie :

$$p = [V_M'] + 2[V_M''] \quad \text{et} \quad y = [V_M^x] + [V_M'] + [V_M'']$$

En raisonnant comme pour les lacunes d'oxygène, les lacunes **doublement ionisées** sont les défauts majoritaires au voisinage de la stœchiométrie.

L'écart à la stœchiométrie  $y$  et la concentration en trous électroniques  $p$  ont alors des dépendances en  $p_{O_2}$  :

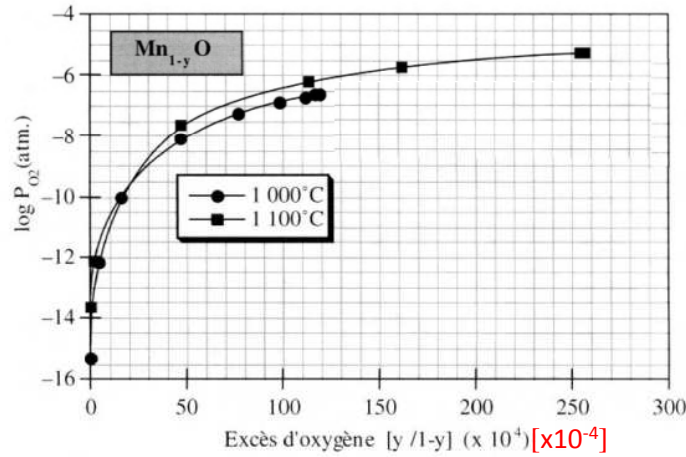
$$\text{pour } V_M'' : y \text{ et } p \propto (P_{O_2})^{1/6} \quad \text{et} \quad \text{pour } V_M' : y \text{ et } p \propto (P_{O_2})^{1/4}$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIO MÉTRIQUES

### Exemple d'oxyde déficitaire en cations

#### Monoxyde de manganèse $Mn_{1-y}O$

Les courbes isothermes  $\log P_{O_2}$  en fonction de l'excès d'oxygène  $y$  par rapport au manganèse, pour 1000 et 1100°C. Le domaine de non stœchiométrie est étroit puisqu'il n'est que de  $1 < O/Mn < 1,025$  à 1100 °C.



- Courbes isothermes donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction de l'excès d'oxygène  $y/1-y$  de l'oxyde déficitaire en métal  $Mn_{1-y}O$ .

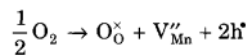
$y/1-y \cong y$   
Car  $y$  est très faible  
 $Y = 0,025$   
 $250 \cdot 10^{-4}$   
2,5%

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STœCHIO MÉTRIQUES

### Exemple d'oxyde déficitaire en cations

#### Monoxyde de manganèse $Mn_{1-y}O$

L'introduction de l'oxygène dans le réseau devrait s'écrire :

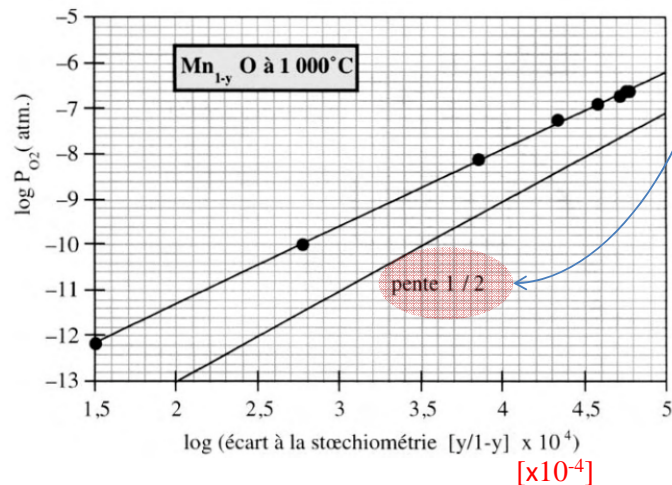


avec une constante d'équilibre  $K_{V_{Mn}} = [V_{Mn}''] p^2 P_{O_2}^{-1/2}$

La condition d'électroneutralité étant  $2[V_{Mn}''] = 2y = p \Rightarrow$

$$y \propto \log P_{O_2}^{1/6}$$

L'exemple montre bien les **précautions à prendre** pour appliquer la loi d'action des masses, bien que les écarts à la stœchiométrie soient très faibles. La valeur de la constante diélectrique, voisine de 10, ne permet pas de remplacer les activités par les concentrations.



## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOECHIOMÉTRIQUES

### 6. Expression des concentrations

#### 6.1. Cas des lacunes d'oxygène

Il s'agit de trouver la relation entre la formule chimique du composé et la concentration des défauts. Cette concentration peut s'exprimer en **fraction de sites** ou en **fraction molaire**.

##### a) Fraction de sites

C'est le rapport du nombre de défauts  $n_i$  sur le nombre de sites disponibles  $N_i$ .

Exemples :  $\text{TiO}_{2-x}$

$[V_O]_S = \frac{n_{VO}}{N_O}$  où  $n_{VO}$  est le nombre de lacunes et  $N_O$  le nombre total de sites (occupés ou vacants).

$$2 - x = \frac{\text{nombre d'atomes O}}{\text{nombre d'atomes Ti}} = \frac{n_O}{n_{Ti}}$$

$n_O$  est le nombre d'atomes d'oxygène et  $n_{Ti}$  le nombre d'atomes de Ti :

$$2 - x = \frac{N_O - n_{VO}}{n_{Ti}}$$

$$2 - x = \frac{\frac{N_O}{N_O} - \frac{n_{VO}}{N_O}}{\frac{n_{Ti}}{N_O}} = \frac{1 - [V_O]}{\frac{1}{2} \frac{n_{Ti}}{N_O}} = 2(1 - [V_O]) \quad \text{car } \frac{n_{Ti}}{N_{Ti}} = 1 \text{ puisque}$$

tous les sites Ti ( $N_{Ti}$ ) sont occupés d'où :

$$[V_O]_S = \frac{x}{2}$$

## DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES NON-STOECHIOMÉTRIQUES

##### b) Fractions molaires

$$[V_O]_m = \frac{\text{nombre de lacunes}}{\text{nombre de motifs TiO}_2} = \frac{n_{VO}}{n_{TiO_2}}$$

$$2 - x = \frac{n_O}{n_{Ti}} = \frac{N_O - n_{VO}}{n_{Ti}}$$

En divisant par  $n_{TiO_2} = n_{Ti} = N_{Ti}$  :

$$2 - x = \frac{\frac{N_O}{N_{Ti}} - \frac{n_{VO}}{N_{Ti}}}{\frac{N_{Ti}}{N_{Ti}}} = \frac{2 - [V_O]}{1}$$

et

$$[V_O]_m = x$$

La différence de représentation n'influe pas sur la pente d  $\log x/d \log P_{O_2}$ , donc sur les conclusions que l'on peut en déduire pour déterminer la structure de défauts.

Pour la détermination des grandeurs physiques, il est nécessaire d'utiliser les concentrations exprimées en nombre d'entités par  $\text{cm}^3$ .

## 6.2. Cas des cations interstitiels

### a) Fraction de sites

Il faut introduire le nombre de sites disponibles pour accueillir les cations, soit  $N_i$ . Pour cela, il est nécessaire de posséder des données structurales sur le composé.

Exemple :  $\text{TiO}_{2-x}$ . Ici  $N_i = N_{\text{Ti}}$

$$[\text{Ti}_i] = \frac{n_i}{N_i} \quad \text{où } n_i \text{ est le nombre de Ti interstitiels}$$

$$2 - x = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Ti}} + n_i} = \frac{\frac{n_{\text{O}}}{N_{\text{Ti}}}}{\frac{n_{\text{Ti}}}{N_{\text{Ti}}} + \frac{n_i}{N_i}} = \frac{2}{1 + [\text{Ti}_i]}$$

$$(2 - x)(1 + [\text{Ti}_i]) = 2 \quad \text{soit : } 2 - x + 2[\text{Ti}_i] + x[\text{Ti}_i] = 2$$

On peut alors négliger  $x[\text{Ti}_i]$  car  $x \ll 2$  (max 0,5 %), donc  $[\text{Ti}_i] \ll N_i$   
d'où :

$$\boxed{[\text{Ti}_i] = \frac{x}{2}}$$

### b) Fractions molaires

$$[\text{Ti}_i] = \frac{n_i}{n_{\text{TiO}_2}} \quad \text{et} \quad 2 - x = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Ti}}} = \frac{N_{\text{O}}}{n_{\text{Ti}} + n_i}; \text{ en divisant}$$

par  $n_{\text{TiO}_2} = N_{\text{Ti}}$  (ici  $\neq n_{\text{Ti}}$ ), il vient :

$$2 - x = \frac{\frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{Ti}}}}{\frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Ti}}} + \frac{n_i}{n_{\text{TiO}_2}}} = \frac{2}{1 + [\text{Ti}_i]}$$

$$\text{On arrive au même résultat :} \quad [\text{Ti}_i] = \frac{x}{2}$$