

CHIMIE DES SOLIDES

Jean-Francis MARUCCO

Chimie des solides

© 2004, EDP Sciences,

ISBN : 2-86883-673-9

J.-F. Marucco

Chimie des solides



This page intentionally left blank

Table des matières

Préface	IX
Tables	XII
1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments	1
1.1 Rayons atomique, métallique, covalent et ionique	2
1.2 Potentiel d'ionisation	9
1.3 Energie des orbitales atomiques	11
1.4 Affinité électronique	13
1.5 Electronegativité	14
1.6 Dureté et polarisabilité	28
1.7 Principe d'égalisation des électronégativités et transfert de charge	32
1.8 Orbitales moléculaires des groupements octaédriques MX_6 .	39
1.9 Théorie du champ cristallin	52
1.10 Effet Jahn-Teller	57
2 Structures cristallines. Energie réticulaire	63
2.1 Réseau périodique d'atomes. Empilements de sphères	65
2.2 Structures cristallines des corps composés	69
2.3 Energie réticulaire	95
3 Structure électronique des solides : généralités	115
3.1 Métaux et liaison métallique	115
3.2 Semi-conducteurs et composés ioniques. Méthode des orbitales moléculaires	139
4 Structure électronique des solides : métaux et oxydes	167
4.1 Métaux	168
4.2 Eléments de la colonne 14	170
4.3 Solides constitués d'un métal M et d'un non-métal X (Cl, F, O, S)	172
5 Thermodynamique de l'état solide	199
5.1 Généralités	199
5.2 Réactions hétérogènes (réactions solides-gaz). Diagrammes d'Ellingham	205

5.3	Solutions solides	212
5.4	Energie d'interaction. Solutions régulières	231
5.5	Enthalpie libre des systèmes binaires. Diagrammes de phases	237
5.6	Equilibres entre phases de compositions variables	244
5.7	Grandeurs molaires partielles dans les oxydes. Exemples	250
6	Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques	267
6.1	Défauts intrinsèques	268
6.2	Défauts neutres et chargés. Charge effective	272
6.3	Règles pour écrire les réactions de défauts	273
6.4	Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts	274
6.5	Potentiel chimique des défauts et loi d'action des masses. Unités de construction	277
6.6	Potentiel chimique et activité des électrons	284
7	Défauts ponctuels dans les solides non-stœchiométriques	293
7.1	Composés non-stœchiométriques	293
7.2	Exemples d'oxydes non-stœchiométriques	310
7.3	Défauts minoritaires	331
8	Substitutions dans les solides. Dopage	335
8.1	Substitution par un élément de même valence	337
8.2	Substitution par un cation de valence inférieure	338
8.3	Substitution par un cation de valence supérieure	355
9	Energies de formation et d'ionisation des défauts. Défauts dans un diagramme de bandes	365
9.1	Energie de formation des défauts	365
9.2	Défauts dans un diagramme de bandes	378
10	Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles et phénomènes de transport	393
10.1	Relations phénoménologiques	394
10.2	Théorie d'Onsager (1931)	399
10.3	Relations entre forces, flux et vitesse de création d'entropie	400
11	Transport de matière (en l'absence de champ électrique). Diffusion chimique	409
11.1	Diffusion aléatoire et coefficient d'autodiffusion D^*	411
11.2	Détermination du coefficient d'autodiffusion et deuxième loi de Fick	414
11.3	Diffusion chimique. Coefficient d'hétérodiffusion	420

11.4	Détermination du coefficient de diffusion et solutions de l'équation de Fick	421
11.5	Relation entre le coefficient de diffusion et le coefficient L_{ii} d'Onsager	432
11.6	Influence, sur la diffusion, de la température et des impuretés	433
11.7	Diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques	435
12	Transport de charges électriques. Conducteurs et isolants. Propriétés électroniques des oxydes	443
12.1	Relations phénoménologiques	443
12.2	Conductivité électronique. Généralités	445
12.3	Classification des oxydes	446
12.4	Classification de Zaanen, Sawatsky et Allen (ZSA)	450
12.5	Influence des distorsions cristallines sur la conductivité	455
12.6	Couplage antiferromagnétique et superéchange	458
12.7	Mobilité des porteurs de charge dans les oxydes. Polarons et masse effective	461
12.8	Classification des pérovskites de J.-B. Goodenough	470
13	Electrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles. Réactivité des solides	481
13.1	Nature des conducteurs ioniques	482
13.2	Corrélation entre diffusion chimique et conductivité ionique. Relation de Nernst-Einstein	484
13.3	Détermination de la conductivité ionique σ_i	487
13.4	Les piles à électrolytes solides	489
13.5	Les conducteurs mixtes. Propriétés de transport	502
13.6	Réactivité des solides	512
13.7	L'oxydation des métaux	517
14	Pouvoir thermoélectrique	529
14.1	Effet Seebeck et effet Peltier. Pouvoir thermoélectrique	530
14.2	Composés contenant deux éléments d'électronégativités différentes	536
14.3	Exemples	538
14.4	Applications technologiques	541
	Bibliographie	547
	Index	551
	Index formulaire	563

This page intentionally left blank

Préface

Cet ouvrage regroupe les cours dispensés en licences et maîtrises de chimie, chimie physique et sciences des matériaux à l'Université de Paris-XI, centre d'Orsay. Il a été rédigé à la demande des étudiants qui sont à la recherche d'ouvrages, quasiment inexistant à ce niveau, traitant de la non stœchiométrie et de ses conséquences, tant sur les propriétés électriques que sur les propriétés chimiques des matériaux.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les propriétés atomiques des éléments présentées dans les cours de chimie inorganique et nous développerons les grandeurs propres aux solides telles que l'électronégativité de Sanderson et celle de Phillips-Van Vechten.

Le chapitre 2 présentera les principales structures cristallines dont nous aurons besoin pour traiter les différents problèmes liés à la non stœchiométrie. Les notions de symétrie, de chimie structurale et de cristallographie étant développées dans de nombreux ouvrages, leur connaissance est supposée acquise.

Le troisième chapitre résumera, dans une première partie, l'approche des physiciens pour introduire succinctement les diagrammes de bandes d'énergie dans les solides, permettant de définir les grandeurs fondamentales telles que les zones de Brillouin. Dans la deuxième partie, nous transposerons les résultats précédents à la méthode des orbitales moléculaires pour introduire les notions de bandes anioniques et cationiques, utiles pour décrire les propriétés des matériaux.

Dans le quatrième chapitre, nous décrirons les diagrammes de bandes des différentes familles de solides : métaux, semi-conducteurs, oxydes conducteurs et isolants ainsi que les transitions isolant-métal dans les dioxydes de métaux de transition.

Le cinquième chapitre sera capital car il mettra en relief la nécessité de prendre en considération les propriétés thermodynamiques des solides. La synthèse des matériaux ne peut se faire sans connaître leur domaine de stabilité ainsi que celui de leurs précurseurs. La notion d'activité thermodynamique sera développée et les notions présentées seront appliquées aux oxydes. Il convient de remarquer que les diagrammes d'Ellingham, établis à une période où l'unité utilisée en thermodynamique était la

calorie, n'ont jamais été réactualisés et force est de continuer à utiliser cette unité dans le domaine des équilibres métal-oxyde.

Le sixième chapitre présentera les défauts ponctuels suivant la notation de Kröger. Les défauts de Schottky et Frenkel, ainsi que les défauts électroniques, montrent que les composés stœchiométriques sont, en fait, bien imparfaits.

Le chapitre 7 sera la suite logique du précédent. On y développera la non-stœchiométrie dans les oxydes à l'aide d'exemples pris parmi les composés qui présentent un intérêt fondamental ou technologique.

Le chapitre 8 introduira la notion de dopage, permettant de modifier les propriétés de conduction (électronique n ou p, ionique) de composés initialement isolants. Nous essaierons de mettre en relief cette notion, qui ne se traduit pas simplement par une modification de la stœchiométrie, mais par l'injection de trous ou d'électrons dans un solide, et dont la conséquence est la préparation de matériaux conducteurs électroniques ou ioniques.

Le chapitre 9, plus fondamental, présentera tout d'abord les méthodes pour calculer les énergies de formation des défauts, intrinsèques ou liés à la non stœchiométrie. Puis, nous développerons la notion de niveaux de défauts dans la bande interdite des solides, l'occupation de ces niveaux étant directement reliée à la non stœchiométrie du matériau dans le cas des composés constitués d'au moins deux atomes différents.

Le chapitre 10 sera incontournable car il donnera les bases de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI). Nous montrerons, à l'aide d'exemples simples, que les phénomènes liés à cette discipline peuvent être très courants. Ils permettent d'introduire les grandeurs fondamentales de forces et de flux, et surtout le potentiel électrochimique des espèces chargées.

Le chapitre 11 présentera la diffusion chimique par l'intermédiaire de quelques exemples concrets, choisis parmi des cas qui peuvent se présenter à un expérimentateur.

Le chapitre 12 essaiera de classer les différents types de conducteurs ou isolants électroniques suivant la classification de Zaanen, Sawatzky et Allen. Nous donnerons des notions sur les isolants de Hubbard et le mécanisme de double-échange. Les exemples présentés seront choisis parmi des résultats récents. Enfin, nous présenterons une classification simplifiée des pérovskites selon l'approche de J.-B. Goodenough.

Le chapitre 13, lié à la notion de conducteurs ioniques, aura un double objectif : tout d'abord, développer les piles à électrolytes solides en montrant leurs applications tant pratiques que théoriques ; ensuite, montrer que la réactivité chimique résulte de l'existence des ions et des défauts ponctuels dans les solides. L'oxydation des métaux permet de mettre en évidence le lien entre ces différentes entités.

Enfin, le chapitre 14 présentera une grandeur, souvent ignorée en chimie des solides, le pouvoir thermoélectrique. Après l'avoir introduit à partir de la TPI, nous donnerons quelques exemples variés montrant son intérêt en chimie des solides.

Un très grand nombre d'exemples présentés dans ce livre résultent d'expériences faites par l'auteur pendant 35 ans d'une carrière d'enseignant-chercheur. Ceci montre la symbiose entre enseignement et recherche. Nous pensons que la manière choisie de présenter les différents domaines de la chimie des solides est accessible à nos étudiants de licence, et surtout de maîtrise, comme l'a prouvé la réceptivité de ces derniers.

Je remercie les rapporteurs de cet ouvrage qui, après avoir lu avec soin et en détail le manuscrit, ont émis des remarques judicieuses et très précises permettant d'éviter des erreurs et d'améliorer le texte.

Je remercie, enfin, mon épouse qui, chimiste de formation, a effectué la relecture de ce texte.

J.-F. Marucco

bloc s ns		bloc d éléments de transition										bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
*I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII
1 H 1s ¹																	2 He 1s ²
3 Li 1s ² 2s ¹	4 Be 1s ² 2s ²											**5 B 1s ² 2s ² 2p ¹	6 C 1s ² 2s ² 2p ²	7 N 1s ² 2s ² 2p ³	8 O 1s ² 2s ² 2p ⁴	9 F 1s ² 2s ² 2p ⁵	10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶
11 Na (Ne) 3s ¹	12 Mg (Ne) 3s ²											13Al (Ne) 3s ² 3p ¹	14 Si (Ne) 3s ² 3p ²	15 P (Ne) 3s ² 3p ³	16 S (Ne) 3s ² 3p ⁴	17 Cl (Ne) 3s ² 3p ⁵	18 Ar (Ne) 3s ² 3p ⁶
19 K (Ar) 4s ¹	20 Ca (Ar) 4s ²	21 Sc (Ar) 3d ¹ 4s ²	22 Ti (Ar) 3d ² 4s ²	23 V (Ar) 3d ³ 4s ²	24 Cr (Ar) 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn (Ar) 3d ⁵ 4s ²	26 Fe (Ar) 3d ⁶ 4s ²	27 Co (Ar) 3d ⁷ 4s ²	28 Ni (Ar) 3d ⁸ 4s ²	29 Cu (Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn (Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga (Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	32 Ge (Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc ***	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	Fm	Md	No	Lw

* Ancienne classification

** Non-métaux

***Éléments artificiels

CONSTANTES

Vitesse de la lumière	c	$2,997\ 925.10^8\ \text{m.s}^{-1}$
Charge de l'électron	e	$1,602\ 177.10^{-19}\ \text{C}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,022\ 14.10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = eN_A$	$9,6485.10^4\ \text{C.mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1,380\ 66.10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626\ 08.10^{-34}\ \text{J.s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,054\ 57.10^{-34}\ \text{J.s}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109\ 39.10^{-31}\ \text{kg}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854\ 19.10^{-12}\ \text{J}^{-1}.\text{C}^2.\text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1,112\ 65.10^{-10}\ \text{J}^{-1}.\text{C}^2.\text{m}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = kN_A$	$8,314\ 561\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$1\ \text{atm} = 101,325\ \text{kPa}$$

$$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$$

$$1\ \text{eV} = 1,602\ 18.10^{-19}\ \text{J} = 96,485\ \text{kJ.mol}^{-1} = 8065,5\ \text{cm}^{-1}$$

$$1\ \text{cm}^{-1} = 1,986.10^{-23}\ \text{J.mol}^{-1} = 0,1240\ \text{eV}$$

$$1\ \text{cal} = 4,184\ \text{J}$$

$$1\ \text{\AA} = 100\ \text{pm}$$

$$\text{Moment dipolaire : } 1\ \text{Debye (D)} = 3,336.10^{-30}\ \text{C.m}$$

This page intentionally left blank

Chapitre 1

Propriétés atomiques et moléculaires des éléments

LES PROPRIÉTÉS des solides, tant structurales qu'électroniques, ainsi que la nature des liaisons qui assurent leur cohésion, dépendent directement des caractéristiques intrinsèques des atomes participant à leur formation. Il semble évident que la taille des atomes va influencer la manière dont ils contribuent à la périodicité du réseau cristallin constituant un solide. De même, la nature et l'énergie des orbitales, ainsi que leur taux d'occupation par les électrons, vont jouer un rôle prépondérant en ce qui concerne la nature des liaisons (covalentes, ioniques ou plus généralement polaires). L'existence de différents types de liaisons va donc nécessiter des modèles adaptés pour représenter les propriétés électroniques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs métalliques et supraconducteurs). Remarquons que, malgré les tentatives faites pour classer les solides, il reste encore à bien comprendre des phénomènes aussi importants que la supraconductivité des oxydes à haute température critique ($T_c > 40$ K), qui n'a été trouvée jusqu'alors que dans des composés à base de cuivre, ou la magnétorésistance géante, qui semble liée au manganèse. Ces comportements un peu extraordinaires sont-ils dus à l'effet Jahn-Teller associé au cuivre (II) et au manganèse (III) ?

Nous allons rappeler, dans ce premier chapitre, les propriétés atomiques des éléments ainsi que leurs caractéristiques lorsqu'ils sont impliqués dans des molécules, un solide pouvant être considéré comme une association ordonnée d'atomes formant une molécule gigantesque.

1.1 Rayons atomique, métallique, covalent et ionique

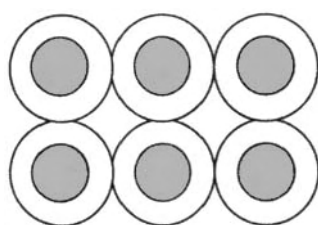
La première grandeur à définir est la taille d'un atome, ou d'un ion, lorsqu'il est engagé dans une liaison, dans une molécule ou un solide. Mais, la taille d'un atome est une notion assez confuse puisqu'il ne peut avoir une limite, comme une bille. Aussi définit-on plusieurs types de rayons atomiques selon la nature de la liaison considérée (molécule, solide métallique, covalent ou ionique).

1 Rayon atomique

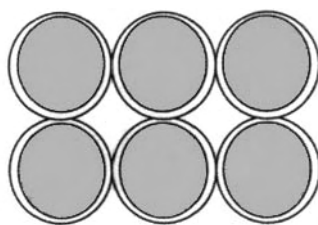
On peut tout d'abord considérer un atome libre et définir un rayon atomique comme étant la distance au centre du noyau du maximum de la densité radiale de l'orbitale occupée la plus externe. Ces maxima ont été calculés par différents auteurs, selon la méthode de Hartree-Fock-Slater. On trouve ainsi 110 pm pour le potassium dont l'orbitale la plus externe est l'orbitale 4s (rayon orbitalaire). Mais, les orbitales monoatomiques des atomes libres n'ont aucune raison de se retrouver dans les descriptions de la molécule, et encore moins sous forme liée dans un solide ; l'atome peut perdre ou gagner partiellement des électrons et se déformer sous l'action d'un champ électrique, en particulier celui des entités chargées qui l'entourent.

2 Rayon métallique R_M

Dans le cas des métaux, on définit un rayon métallique comme étant la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins, obtenue à partir des paramètres de la maille, déterminés par diffraction des rayons X. Cependant, il convient de remarquer que, dans un métal, la couche électronique la plus externe ne comprend que 1, 2 ou quelquefois 3 ou 4 électrons. Ce sont les électrons de valence qui sont les moins liés au noyau si bien qu'ils peuvent en être arrachés facilement. Ils sont alors libres de se déplacer pour former ce qu'on appelle un gaz d'électrons ou mer de Fermi (cf. chapitre 3). L'image classique d'un métal, représentée sur la figure 1.1, est donc une association de cations (symbolisés par les cercles foncés) et d'électrons libres dans le volume restant. Les atomes métalliques restent schématisés par les cercles en blanc sur la figure. Les valeurs des rayons métalliques obtenues pour différents métaux sont reportées dans le tableau 1.1. Elles sont relativement élevées, comparées aux



métal alcalin (potassium)



métal de transition (titane)

FIG. 1.1 – Comparaison entre un métal alcalin et un élément de transition. Les cercles pleins correspondent aux ions tandis que les cercles extérieurs représentent les atomes métalliques. Entre les ions, se trouve le gaz d'électrons ou « mer de Fermi », où les électrons se peuvent se mouvoir librement.

TAB. 1.1 – Rayons métalliques (en pm).

Li	Be										
157	112										
Na	Mg									Al	
191	160									143	
K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	
235	197	147	135	129	127	126	125	125	128	153	
Rb	Sr									In	Sn
250	215									167	158

rayons atomiques pour les métaux alcalins, puisque, pour le potassium, $R_M = 235$ pm, contre 110 pm pour le rayon de l'atome. En fait, l'ion positif a un diamètre très inférieur à la distance entre les centres des atomes voisins. Les ions, trop éloignés, n'ont que peu d'interactions. Le volume contenu entre l'ion (cercle plein) et l'atome neutre (représenté par le cercle extérieur) est compris entre 80 % et 90 % du volume total pour les alcalins. Cela correspond à des liaisons faibles et à ce qu'on appelle une **énergie de cohésion** peu élevée (1 eV par atome). Dans le cas des éléments de transition comme le fer, les ions correspondant à la libération des électrons « s » sont beaucoup plus rapprochés. Leur rayon est beaucoup plus faible, de l'ordre de 125 pm. Les électrons de valence sont les électrons « s », et quelquefois « d », qui occupent des couches incomplètes et qui peuvent interagir entre eux. L'énergie de cohésion est alors plus élevée (de l'ordre de 4 à 5 eV/at) et

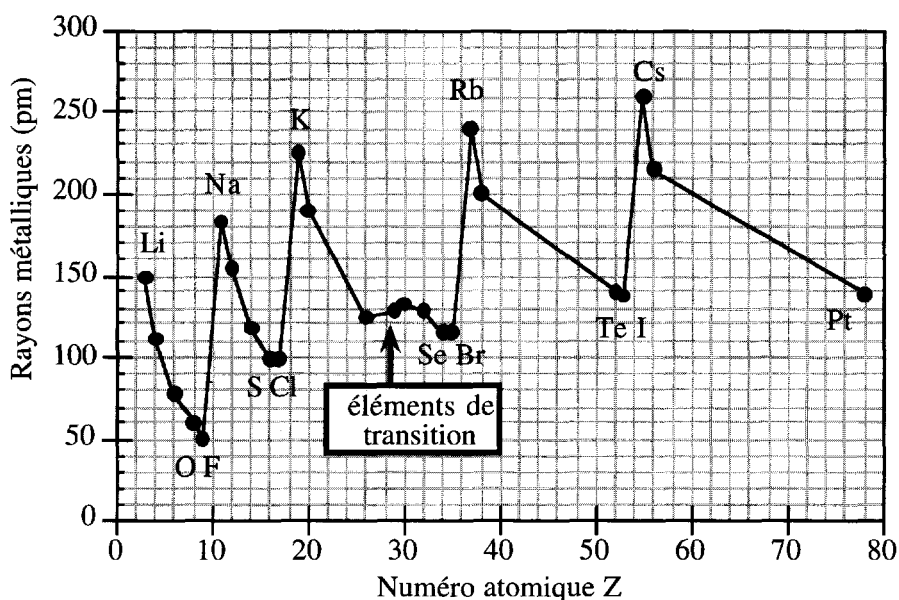


FIG. 1.2 – Rayons métalliques des éléments. On voit que, pour une même période, le rayon métallique diminue lorsque l'on va du métal alcalin à l'halogène.

peut même atteindre 8 eV/at dans le cas du tungstène. Une autre conséquence est que la masse volumique des alcalins est faible ($0,86 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le potassium), tandis que celle des éléments de transition est beaucoup plus élevée ($7,86 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le fer ou $19,35 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le tungstène).

Nous avons reporté sur la figure 1.2 des valeurs de rayons métalliques, considérés comme rayons atomiques des métaux à l'état solide, ainsi que les rayons atomiques d'éléments non-métalliques. Les rayons atomiques portés sur cette figure ont été calculés par Slater. On peut retenir que les rayons métalliques « expérimentaux » réunis dans le tableau 1.1 sont différents des rayons atomiques calculés.

3 Rayon covalent R_{cov}

Dans une molécule diatomique, telle que Cl–Cl, où les deux atomes de chlore sont unis par une simple liaison, on définit un rayon covalent comme la moitié de la distance qui sépare les deux noyaux, c'est-à-dire, pour Cl_2 , $R_{\text{cov}} = 198 \text{ pm}/2 = 99 \text{ pm}$. Ces rayons se retrouvent dans les solides à liaisons purement covalentes (C diamant, Si, Ge) ou fortement

covalentes (SiC, AsGa, ZnSe...). Différents rayons covalents sont réunis dans le tableau 1.2 :

TAB. 1.2 – Rayons covalents de simple liaison (en pm).

		C : 77	N : 70	O : 66	F : 64
		Si : 117	P : 110	S : 104	Cl : 99
Zn : 113	Ga : 126	Ge : 122	As : 121	Se : 117	Br : 133
Cd : 148	In : 144	Sn : 140	Sb : 136	Te : 138	I : 128

On peut alors estimer les distances interatomiques dans différentes molécules, par exemple :

C–Cl dans CCl_4 : $77 + 99 = 176$ pm (expérimentalement 177 pm)

P–Cl dans PCl_3 : $110 + 99 = 209$ pm (expérimentalement 204 pm)

L'état d'hybridation d'un atome peut aussi modifier son rayon de covalence. En effet, une orbitale s est plus contractée qu'une orbitale p, donc R_{cov} décroît avec le pourcentage d'orbitale s. Dans le cas du carbone, on a : $\text{C}(\text{sp}^3) = 77$ pm, $\text{C}(\text{sp}^2) = 66$ pm, $\text{C}(\text{sp}) = 60$ pm.

Lorsque la différence d'électronégativité (§ 1.5) entre les atomes liés est grande, la longueur de la liaison est plus faible que la somme des rayons covalents. Ainsi, à partir du tableau 1.2, on peut calculer les distances C–F dans CF_4 : 144 pm et Si–F dans SiF_4 : 181 pm. Expérimentalement, on trouve respectivement 132 pm et 154 pm. Dans le premier cas, ce raccourcissement de la liaison est attribué à la différence d'électronégativité (cf. § 1.5) entre les atomes de carbone et de fluor, ce qui induit 45 % de liaison ionique, qui renforce la liaison chimique et la contracte. Dans le deuxième cas, on fait l'hypothèse d'un processus analogue à celui de la « rétro-donation » de l'orbitale p_π occupée du fluor vers l'orbitale d_π vide du silicium. Nous avons reporté, sur la figure 1.3, des valeurs de rayons covalents qui, comparées aux valeurs des rayons atomiques de la figure 1.2, montrent, dans le cas des métaux alcalins, une diminution des rayons due à l'interpénétration des nuages électroniques.

4 Rayon ionique R_{ion}

Dans les solides comportant des éléments de natures différentes, il y a un transfert partiel de charge de l'élément le moins électronégatif (qui devient, en général, chargé positivement) vers l'élément le plus électronégatif (qui devient chargé négativement). Ces liaisons, comprenant des entités partiellement chargées, sont qualifiées de **liaisons polaires**. Pour simplifier le traitement de ces composés, on fait

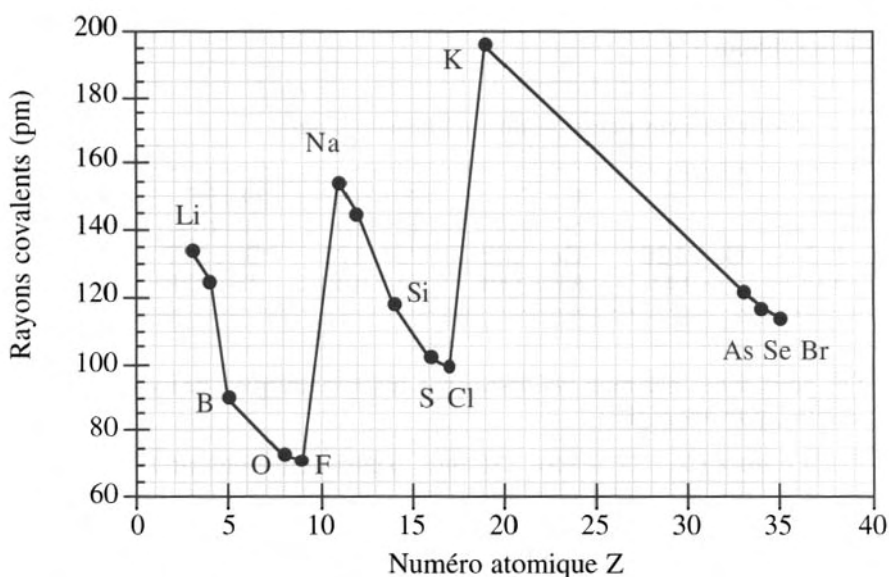
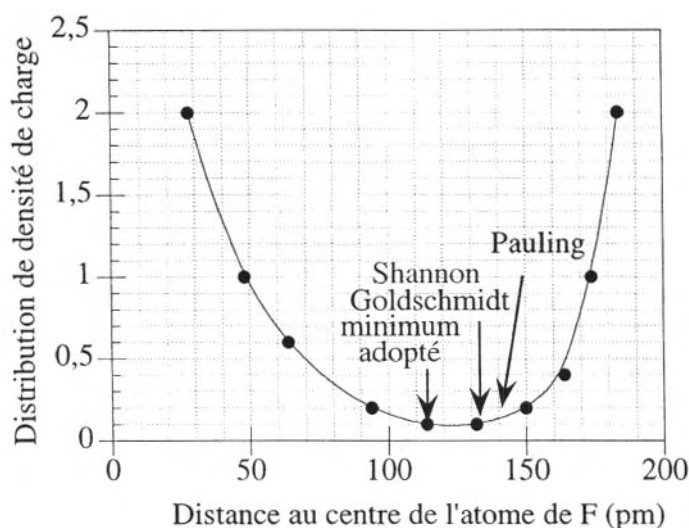


FIG. 1.3 – Rayons covalents des éléments les plus légers. Comme les rayons métalliques, les rayons covalents d'une même période décroissent de la gauche vers la droite de la classification périodique.

l'hypothèse que le transfert est total et que chaque élément devient soit un anion, soit un cation. On parlera alors de charge formelle. Dans ces conditions, on définit un rayon ionique qui correspond soit au départ, soit à la capture d'un ou plusieurs électrons. Comme dans le cas des rayons covalents, le rayon ionique d'un élément est relié à la distance entre les noyaux des anions et des cations plus proches voisins. Mais, maintenant, il faut savoir où se trouve la limite entre les densités électroniques propres à chacun des deux atomes. Différentes tentatives ont été faites pour délimiter cette frontière (Pauling, Shannon) mais, ce sont les mesures de rayons X sur les cristaux qui ont permis de l'estimer à partir du minimum de densité électronique entre deux atomes de nature différente. Ce minimum est très plat et son emplacement est sensible aux incertitudes expérimentales ainsi qu'à la nature des deux ions. Nous avons reporté, sur la figure 1.4, la distribution de densité de charge entre le lithium et le fluor en fonction de la distance au centre de l'atome de fluor, la distance Li–F étant de 200 pm. Il a néanmoins été nécessaire de choisir arbitrairement un ion de référence. C'est l'ion O^{2-} , dont le rayon a été fixé à 122 pm (Echelle de Shannon et Prewitt), qui a été choisi. Nous avons reporté quelques valeurs de rayons ioniques dans le tableau 1.3 en précisant le nombre de coordination (nc) de l'élément dans le solide.



Distribution de la densité électronique entre le lithium et le fluor dans la liaison Li-F. On a reporté des valeurs du rayon ionique du fluor estimées par Pauling, Goldschmidt et Shannon.

FIG. 1.4 – La répartition de la densité électronique entre le lithium et le fluor, dans un cristal de Li-F, permet de proposer des valeurs pour les rayons ioniques de ces deux atomes.

TAB. 1.3 – Rayons ioniques (en pm) de quelques éléments. (nc = nombre de coordination).

Li ⁺ (nc = 4)	Be ²⁺ (4)	B ³⁺ (4)	O ²⁻ (6)	F ⁻ (6)
73	41	25	122	119
Na ⁺ (6)	Mg ²⁺ (6)	Al ³⁺ (6)	S ²⁻ (6)	Cl ⁻ (6)
116	86	67	170	167
K ⁺ (6)	Ca ²⁺ (6)	Ga ³⁺ (6)	Se ²⁻ (6)	Br ⁻ (6)
152	114	76	184	182

L'évolution des rayons ioniques est reportée sur la figure 1.5 et l'on peut faire plusieurs remarques :

- quand on évolue de la gauche vers la droite sur une même ligne de la classification périodique, le rayon ionique diminue (Li > Be > B). D'une manière générale, quand le nombre d'électrons s'accroît, ces derniers occupent des orbitales correspondant au même nombre quantique principal. Cependant, la charge nucléaire effective

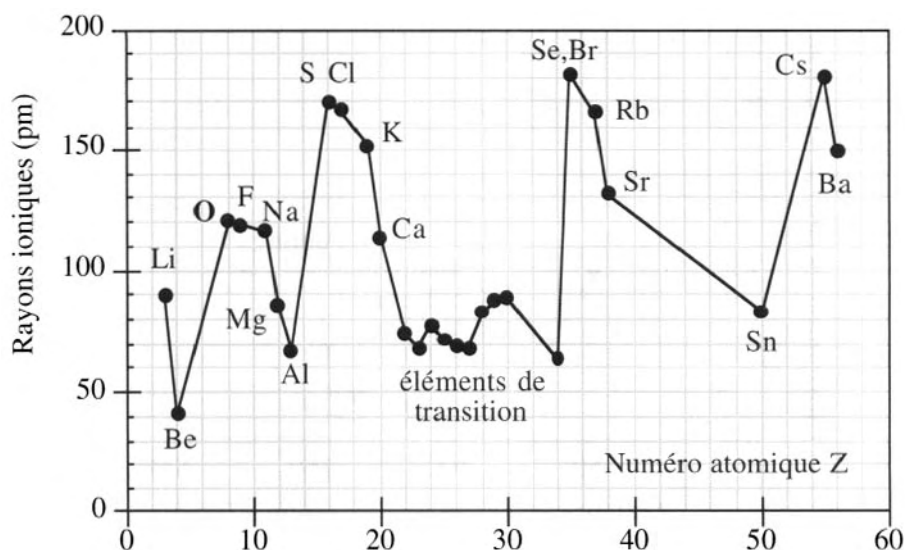


FIG. 1.5 – Rayons ioniques de quelques éléments dans leurs états de valence et de coordination les plus courants.

augmente le long de cette période ; elle attire d'autant plus les électrons et cela se traduit par une compacité de plus en plus grande. On se rappellera la décroissance des rayons métalliques lorsque le numéro atomique Z augmente au sein d'une même période (cf. figure 1.2) ;

- à la fin d'une période, l'électron suivant vient occuper une orbitale s correspondant à un nombre quantique supérieur et il y a une brusque discontinuité lorsqu'on passe des derniers atomes (halogène, gaz rare) d'une période au premier atome (alcalin) de la période suivante. On peut remarquer aussi l'augmentation du rayon atomique pour une même famille (même colonne) quand Z croît. Les rayons ioniques suivent ce comportement mais cet effet est perturbé en raison du gain d'électron(s) pour un anion ou de la perte d'électron(s) pour un cation, si bien que l'évolution des rayons anioniques correspond à des valeurs supérieures à celles des rayons cationiques. Les valeurs reportées dans le tableau 1.3 correspondent aux ions dans leur environnement le plus courant, caractérisé par leur nombre de coordination (nc). En fait, le rayon ionique évolue avec ce nombre de coordination et peut varier dans des proportions très importantes comme, par exemple, pour le plomb, dont $R_{ion} = 112$ pm pour $nc = 4$ à 163 pm pour $nc = 12$. Ce comportement s'interprète par la répulsion entre les contre-ions qui entourent l'ion considéré. Elle augmente avec le nombre de ceux-ci.

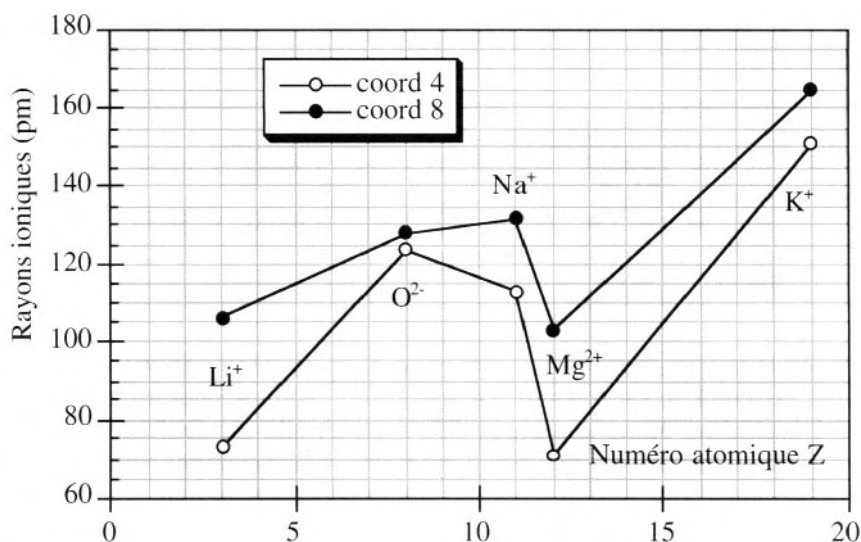
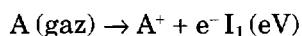


FIG. 1.6 – Variation du rayon ionique de quelques éléments en fonction du nombre de coordination. Le rayon ionique de l'oxygène ne varie pratiquement pas, ce qui en fait un bon candidat comme rayon de référence.

Nous avons représenté, sur la figure 1.6, l'évolution, avec n_c , de quelques rayons ioniques. On voit que, pour l'oxygène, le rayon ionique varie très peu ; ce comportement est aussi vérifié pour le fluor. Les autres non-métaux (halogènes et chalcogènes) ne possèdent, pratiquement, que la coordination 6. Au contraire, les cations ont un rayon ionique qui peut varier dans de grandes proportions. Ainsi, le plomb divalent a un rayon qui varie de 112 pm en coordination 2 à 163 pm en coordination 12.

1.2 Potentiel d'ionisation I

C'est l'énergie nécessaire pour expulser un électron d'un atome. On définit un potentiel I_1 de première ionisation correspondant à l'expulsion d'un électron. De même, I_2 , potentiel de deuxième ionisation, est l'énergie nécessaire pour expulser un deuxième électron. Les potentiels suivants sont liés aux départs successifs des autres électrons. Les énergies sont alors de plus en plus élevées.



Dans tous les cas, cette réaction nécessite de l'énergie. Elle est donc endothermique et l'on a, par définition :

$$I_1 = \Delta H_1$$

TAB. 1.4 – Premier et deuxième (quelquefois supérieurs) potentiels d'ionisation en eV.

H 13,6								He 24,58
Li 5,39	Be 9,32	B 8,30	C 11,26	N 14,54	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56	
27,62	18,21	25,15						
Na 5,14	Mg 7,64	Al 5,98	Si 8,15	P 11,0	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,76	
	15,03	18,82						
	80,12	28,24						

Les potentiels d'ionisation s'expriment en eV ($1\text{eV} = 96,49 \text{ kJ.mol}^{-1} = 23,056 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le tableau 1.4 regroupe quelques potentiels d'ionisation. L'ionisation étant une perte d'électron(s), elle est *équivalente à une oxydation*, ce qui signifie que plus I est faible, plus l'élément est réducteur. Si $I > 25\text{--}30 \text{ eV}$, l'ionisation par voie chimique est impossible.

On voit que les métaux alcalins (colonne 1 de la classification périodique), Li, Na... ne peuvent exister qu'à l'état monovalent ; les alcalino-terreux (colonne 2) Be, Mg... existent à l'état de cations divalents, tandis que Al, Ga... atteignent la valence trois. Il est difficile de dépasser ce degré d'oxydation pour un ion libre. Pour atteindre une

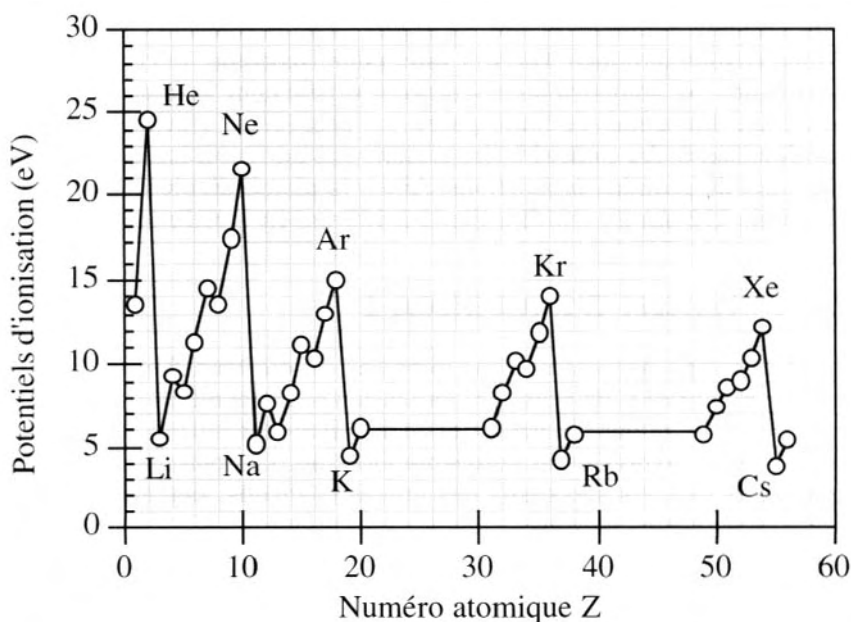
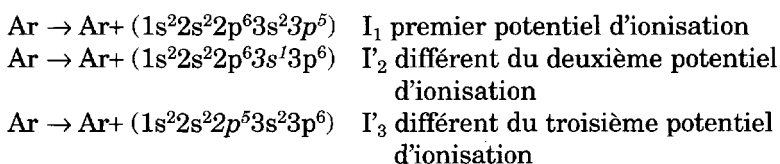


FIG. 1.7 – Potentiels de première ionisation des éléments. On remarquera l'ionisation facile des alcalins et la stabilité des gaz rares.

valence supérieure, il faut que l'ion soit stabilisé par solvation ou par son environnement dans une structure cristalline. On remarquera que $I(B) < I(Be)$, tandis que $I(O) < I(N)$. Dans le cas du bore, le premier électron expulsé est un électron $2p$, moins fortement lié que l'électron $2s$ du béryllium. Dans le cas de l'oxygène, cet élément possède 4 électrons p alors que l'azote n'en possède que 3, répartis également sur $p_x p_y p_z$. L'expulsion du quatrième électron p de l'oxygène est facilitée par la répulsion qu'il subit de la part de l'électron avec lequel il est apparié. Les valeurs des premiers potentiels d'ionisation sont reportées sur la figure 1.7 et traduisent, là encore, la périodicité de la classification des éléments.

1.3 Energie des orbitales atomiques

L'énergie des orbitales peut être estimée à partir des énergies d'ionisation des atomes ou des molécules. Il y a différents processus, pour expulser *un* électron d'un atome, qui consistent à le prélever sur différentes orbitales. Prenons, par exemple, l'argon, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; nous pouvons retirer successivement cet électron sur $3p$, $3s$, $2p$... ce qui donne, à chaque fois, un ion Ar^+ et implique une orbitale de plus en plus basse en énergie :



On a $I_1 < I_2 < I_3$... puisqu'il faut expulser un électron de plus en plus proche du noyau. Ces énergies positives (processus endothermiques) correspondent à l'énergie que possèdent les électrons sur les orbitales considérées en prenant comme état de référence l'atome neutre. On peut alors énoncer le théorème de **Koopman** :

L'énergie d'une orbitale ϕ_i que l'on calcule dans le cadre de l'approximation monoélectronique est, en valeur absolue, égale à l'énergie de première ionisation de l'atome lorsqu'on expulse un électron de cette orbitale.

Ces processus sont schématisés sur la figure 1.8, où l'on a représenté les énergies correspondant à l'expulsion d'un électron des orbitales $2p$, $3s$ et $3p$. *Chacune de ces énergies, changée de signe, correspond alors à l'énergie de l'orbitale correspondante.*

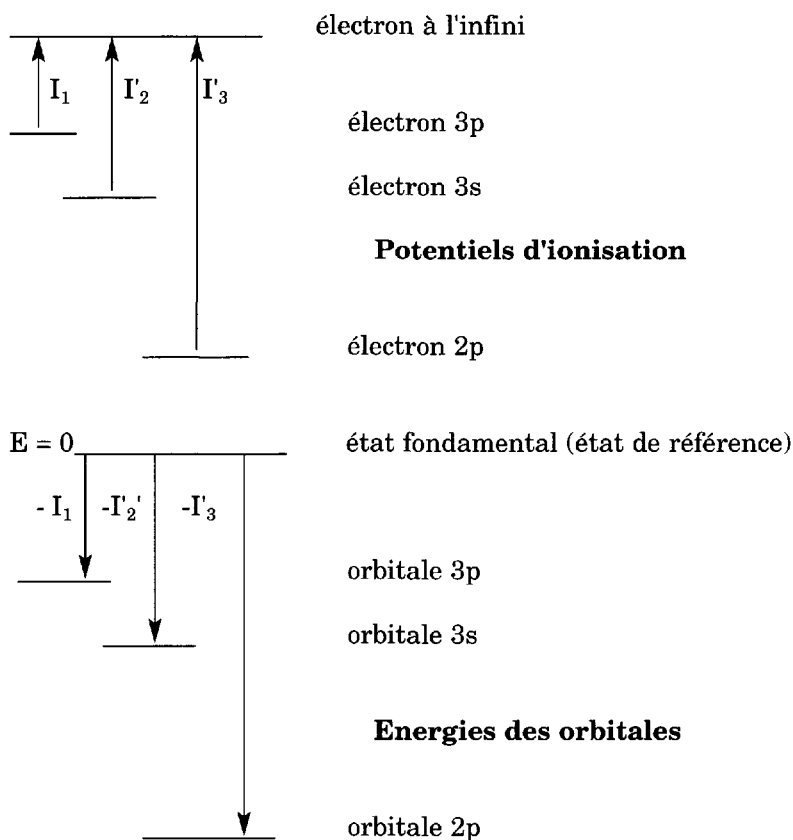


FIG. 1.8 – Correspondance entre les énergies de première ionisation et les énergies des orbitales.

Les énergies de première ionisation sont mesurées par **spectroscopie photoélectronique**. Le gaz de molécules à étudier est envoyé dans une chambre à ionisation sous forme de jet moléculaire. La température est supposée suffisamment basse pour que les molécules ou atomes de gaz rares soient dans leur état fondamental. L'énergie nécessaire pour ioniser les atomes est fournie par des photons de fréquence ν_0 , située dans l'UV lointain ou dans le rayonnement X. Les photons fournis par la source ont une énergie supérieure à celle qui est nécessaire pour extraire un électron ; l'excédent se transforme en énergie cinétique de l'électron arraché :

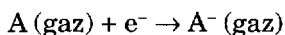
$$h\nu_0 \rightarrow I_n + \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{où } I_n \text{ est l'énergie de première ionisation sur le } n^{\text{e}} \text{ niveau.}$$

Les électrons sont dirigés entre les plaques d'un condensateur où leur déviation est d'autant plus grande que leur vitesse est faible. On les envoie sur la fenêtre du détecteur en ajustant la tension aux bornes des plaques. Les sources d'ionisation utilisées sont :

- a) pour les électrons de valence, dans l'ultraviolet, (technique **UPS** = *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) avec des lampes à hélium (tubes à décharge) d'énergie 21,22 eV, correspondant à la transition $1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$, et 40,81 eV, correspondant à la transition $2s \rightarrow 1s$ pour He^+ ;
- b) pour les électrons de cœur, on utilise des sources beaucoup plus énergétiques dans le domaine des RX (techniques **XPS** = *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou **ESCA** = *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), correspondant aux radiations $\text{MgK}\alpha$ (1253 eV) et $\text{AlK}\alpha$ (1486 eV).

1.4 Affinité électronique A_e

C'est l'énergie correspondant à la réaction :



Cette réaction peut être exothermique ou endothermique. Par convention, A_e est positive si la réaction est exothermique. On a donc, par définition :

$$A_e = -\Delta H_e$$

Quelques valeurs de A_e sont reportées dans le tableau 1.5.

Un gain d'électron(s) est une réduction, donc plus A_e est grande, plus l'élément est oxydant. Ainsi, on peut voir, d'après le tableau précédent, que le fluor est plus oxydant que l'oxygène. Si $A_e > 0$, l'anion est plus stable que l'atome neutre. On remarquera l'affinité électronique négative de l'ion O^- , correspondant à la formation de l'ion O^{2-} qui doit donc être instable à l'état libre et qui ne peut être stabilisé qu'au sein d'un réseau cristallin (oxydes).

TAB. 1.5 – Affinités électroniques de quelques éléments (en eV).

H : 0,754						
Li : 0,618	Be : -0,5	B : 0,277	C : 1,263	N : -0,07	O : 1,461	F : 3,399
					$\text{O}^- : -8,75$	
Na : 0,548	Mg : -0,4	Al : 0,44	Si : 1,385	P : 0,747	S : 2,07	Cl : 3,617

1.5 Electronégativité

Ce concept, fondamental pour la chimie, a été introduit par L. Pauling dès 1932 qui l'a défini comme *le pouvoir, pour un atome, de capter un électron lorsqu'il est impliqué dans une liaison chimique, au sein d'une molécule*. Néanmoins, son expression en fonction de grandeurs mesurables n'est pas évidente et un certain nombre de relations ont été proposées.

1 Electronégativité relative lorsque l'atome est impliqué dans une liaison (Pauling). Définition thermodynamique

L'électronégativité, selon Pauling, repose sur l'idée que, dans une molécule hétéronucléaire, les liaisons partiellement polaires (c'est-à-dire avec transfert de charges entre atomes de natures différentes) sont plus fortes que des liaisons purement covalentes. En effet, il avait remarqué que les liaisons entre ces atomes étaient plus fortes que ce que l'on prévoyait à partir des énergies de liaisons obtenues dans les molécules homonucléaires. Ainsi, l'énergie de liaison de Cl_2 est de $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle de F_2 , $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'énergie de liaison de la molécule ClF devrait être égale à $\frac{242+158}{2} = 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ si la liaison Cl-F était purement covalente. Or, cette énergie de liaison, égale à $255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, est relativement plus élevée que celle prévue. Pauling en déduisit donc que la fonction d'onde susceptible de représenter la liaison entre deux atomes A et B devait se décomposer en deux termes :

$$\Psi_{AB} = \Psi(\text{cov}) + \Psi(\text{ionique})$$

La composante ionique devait être due à un transfert électronique entre les deux atomes. Il définit alors une différence d'électronégativité entre deux atomes A et B sous deux formes :

$$(I) \quad 23,03 [\chi^P(A) - \chi^P(B)] = D_{AB} - (D_{AA} \cdot D_{BB})^{1/2}$$

et
$$(II) \quad 23,03 [\chi^P(A) - \chi^P(B)] = D_{AB} - 1/2 (D_{AA} + D_{BB})$$

où D représente l'énergie de dissociation de la molécule (énergie de liaison changée de signe) et χ^P est l'électronégativité de l'élément considéré. Les deux expressions donnent des valeurs proches. Dans les formules ci-dessus, proposées par Pauling, le facteur 23,03 provient du fait que les électronégativités sont exprimées en électron-volt, tandis que les énergies de dissociation des molécules AB , A_2 et B_2 (énergies de liaisons changées de signe) sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces formules ne donnent que des différences d'électronégativités ; les électronégativités des éléments sont calculées à partir de celle de l'hydrogène, prise comme référence, égale

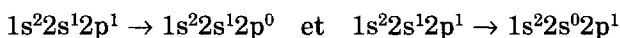
à 2,1 eV. On voit d'après ces définitions que cette grandeur, selon Pauling, est une mesure de l'énergie de résonance, que l'on peut qualifier de ionique. De plus, ceci montre qu'une molécule présentant un caractère ionique partiel est plus stable que si ses liaisons étaient purement covalentes. L'électronégativité est une caractéristique d'un élément quel que soit le composé dans lequel il est combiné et on la retrouvera au chapitre 5 lorsque l'on examinera l'énergie d'interaction entre deux constituants d'une solution régulière. L'électronégativité, en effet, est un paramètre fondamental dont dépend la structure des composés.

2 Définition de Mulliken. Approche orbitalaire

En 1934, Mulliken a proposé une définition de l'électronégativité en fonction du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de l'élément impliqué dans une liaison :

$$\chi^M = 1/2 (I^v + A^v_e)$$

Les exposants v signifient que l'on considère l'élément dans son état de valence. L'état de valence décrit l'atome *isolé* comme s'il existait en combinaison avec d'autres atomes. Par exemple, le béryllium a pour structure électronique $1s^2 2s^2$ mais, lorsqu'il est impliqué dans une liaison avec Cl dans BeCl_2 , sa structure devrait être $1s^2 2s^1 2p^1$, correspondant à une hybridation sp puisque les deux liaisons Be-Cl sont équivalentes. L'énergie d'ionisation considérée est la moyenne des deux énergies d'ionisation :



Il ne s'agit donc pas de l'état fondamental de l'atome de béryllium mais d'une moyenne d'états excités. L'électronégativité de Mulliken, contrairement à celle de Pauling, est une *propriété orbitalaire* définie seulement pour les orbitales de liaison. Il est alors possible de calculer cette énergie d'ionisation moyenne. Mais, à cette époque, on ne possédait que peu de valeurs sûres des affinités électroniques des éléments et cette définition n'a pu être réutilisée de manière fiable qu'après 1950. Les deux électronégativités de Pauling χ^P et Mulliken χ^M sont reliées par la relation :

$$\chi^P = 1,35 (\chi^M)^{1/2} - 1,37$$

Leurs valeurs sont réunies sur la figure 1.9 ; on constate qu'une approche thermodynamique et une définition atomique conduisent à des résultats très voisins. En fait, les deux définitions précédentes ne sont pas des propriétés atomiques car, dans la définition de Pauling, on considère des énergies de liaison et, dans l'approche de Mulliken, on admet que

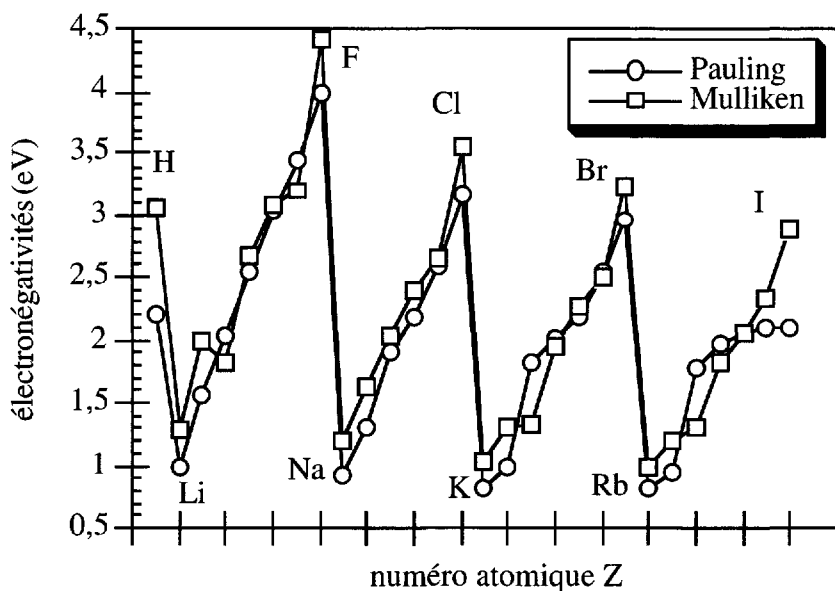


FIG. 1.9 – Comparaison entre les électronégativités de Pauling et Mulliken. On remarquera les valeurs relativement proches obtenues par les deux approches.

l'atome se trouve dans un état d'hybridation particulier. Il a donc été souhaitable d'utiliser des grandeurs propres aux atomes libres.

Pour introduire les grandeurs atomiques, traçons la courbe représentant les différents états d'énergie E d'un atome en fonction du nombre n d'électrons liés à cet atome ; par exemple, la courbe expérimentale pour l'oxygène est représentée sur la figure 1.10. Quand l'atome est neutre, il possède z électrons et son énergie est $E(n = z) = 0$, choisie comme énergie de référence. Retirons-lui un électron. Pour cela, il reçoit l'énergie d'ionisation I_1 , d'où :

$$E(n = z - 1) = I_1$$

Par contre, si l'atome capture un électron, à quelques exceptions près, il libère de l'énergie $\Delta H_e < 0$ ou $A_e > 0$, donc l'énergie de cet atome devient :

$$E(n = z + 1) = \Delta H_1 \text{ c'est-à-dire } -A_1$$

Dans le cas de l'oxygène, on a porté en ordonnée, sur la figure 1.10, la valeur du potentiel d'ionisation et les deux valeurs d'affinités électroniques ; la deuxième affinité électronique est négative (l'énergie correspondante est donc positive) sur notre courbe puisqu'elle représente une énergie $E_2 = \Delta H_2 > 0$. Nous avons porté en abscisse le nombre d'électrons $n - z$ excédentaires par rapport à l'atome neutre et aussi le nombre de

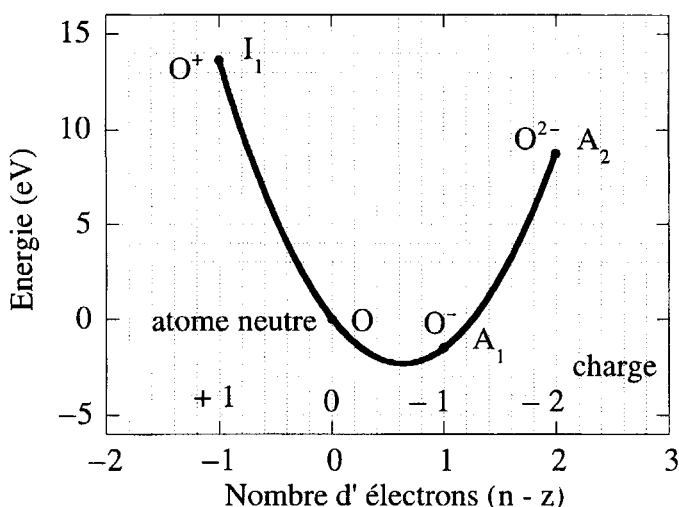


FIG. 1.10 – Etats d'énergie de l'atome d'oxygène en fonction du nombre d'électrons gagnés pour former les anions O^- et O^{2-} ou perdu pour former le cation O^+ .

charges $q = -(n - z)$ correspondant aux différents degrés d'ionisation de l'oxygène. A partir de ces considérations, il est alors possible de définir une électronégativité absolue.

3 Électronégativité absolue ou l'électronégativité définie comme potentiel

Considérons à nouveau la courbe de la figure 1.10, montrant, d'une manière générale, l'évolution de l'énergie d'un élément en fonction du nombre d'électrons n qui l'entourent. Il est alors possible d'introduire la notion d'électronégativité comme étant la dérivée de l'énergie par rapport à n . Pour cela, utilisons la formule générale d'un développement en série de Taylor pour un accroissement h de la variable x , limité au deuxième ordre :

$$f(x + h) = f(x) + h.f'(x) + \frac{h^2}{2!} f''(x)$$

En appliquant cette relation à l'énergie $E(n)$ et en identifiant les variables avec les grandeurs définies précédemment, il vient : $x \equiv z$ et $x + h \equiv n$

d'où : $h \equiv n - z$ qui est la variable utilisée sur la figure 1.10.

Le développement prend la forme :

$$E(n) = E(z) + (n - z) \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right) + \frac{(n - z)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right)$$

– Retirons alors un électron : $h = n - z = -1$ (ou $q = +1$). On a l'ion O^+ .

$$E(z - 1) - E(z) = - \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right) + 1/2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right) = I \quad (1.1)$$

– Ajoutons un électron : $h = n - z = 1$ (ou $q = -1$). On a l'ion O^- .

$$E(z + 1) - E(z) = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right) + 1/2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right) = -A_e \quad (1.2)$$

En éliminant la dérivée seconde entre ces deux différences d'énergie, on obtient :

$$I + A_e = -2 \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)$$

On définit alors **l'électronégativité absolue** par la relation :

$$\chi = 1/2 (I + A_e) = - \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{TV} \quad (1.3)$$

C'est la définition de Mulliken-Jaffé. Les indices T et V rappellent que la dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, à température et volume constants, correspond à une variable thermodynamique intensive, qui est le potentiel chimique des électrons μ_e . On a donc :

$$\chi \text{ (électronégativité absolue)} = -\mu_e \text{ (potentiel chimique électronique)}$$

L'électronégativité a pour valeur la pente de la tangente à la courbe $E(n)$ et représente au signe près le potentiel chimique électronique.

D'après cette relation, l'électronégativité d'un atome est, en fait, une variable dépendant de la charge portée par cet atome. En particulier, l'électronégativité de l'atome neutre ($n = z$) a pour expression :

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{TV} \right]_{n=z} = \chi^\circ = -\mu_e^\circ \quad (1.4)$$

Nous allons examiner maintenant d'autres définitions de l'électronégativité absolue qui s'affranchissent de l'affinité électronique.

4 Electronégativité de Allred et Rochow (1958)

Allred et Rochow ont proposé de prendre, comme mesure absolue de l'électronégativité d'un atome dans une molécule, l'énergie d'attraction électrostatique E s'exerçant entre la charge nucléaire effective Z_{eff} d'un atome et un électron supplémentaire. On suppose que cet électron se trouve à une distance du centre du noyau égale au rayon covalent r_{cov} . La formule proposée par Allred et Rochow est :

$$\chi_{\text{AR}}(\text{eV}) = 0,744 + \left(\frac{3590 Z_{\text{eff}}}{r_{\text{cov}}^2} \right)$$

Dans cette formule, la valeur du rayon covalent r_{cov} est exprimée en pm. Ainsi, dans le cas du chlore, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, la constante d'écran S a pour valeur :

$$S = 2 \times 1 + 0,85 \times 8 + 0,35 \times 7 = 11,25$$

d'où une charge nucléaire effective : $Z_{\text{eff}} = 17 - 11,25 = 5,75$

Le rayon covalent de Cl étant de 99 pm, on trouve une valeur de 2,84. On voit qu'une forte charge effective et un petit rayon covalent induisent une forte électronégativité.

5 Electronégativité de Allen (1989-1992)

Allen propose une électronégativité définie à partir de la moyenne des énergies des électrons de valence de l'atome dans son état fondamental, que l'on peut obtenir, comme on l'a vu, par spectroscopie. Cette quantité est appelée énergie de configuration E_{conf} . Son expression est :

$$\chi^{\text{Al}} = E_{\text{conf}} = \frac{mE_s + nE_p}{n + p}$$

Dans l'expression ci-dessus, il y a m électrons s d'énergie E_s et n électrons p d'énergie E_p . Cette représentation a été appliquée avec succès aux liaisons covalentes, ioniques et métalliques, aux rayons atomiques, aux liaisons multiples et aux états d'oxydation. Cette électronégativité ne correspond pas aux états de valence et n'inclue pas l'affinité électronique. Nous avons reporté, dans le tableau 1.6, les valeurs de Pauling, Allred et Rochow, Allen et Mulliken et, sur la figure 1.11, l'évolution des électronégativités dans les échelles de Allred et Rochow, d'une part, et de Allen, d'autre part. On peut faire deux constatations :

- quelle que soit l'échelle d'électronégativité, on retrouve la périodicité déjà rencontrée dans les potentiels d'ionisation, ce qui ne nous surprend pas puisque ce paramètre est l'élément dominant de cette grandeur ;

TAB. 1.6 – Electronégativités (en eV).

élément	Pauling	Allred	Allen	Mulliken
Li	0.98	0.97	0.91	1.28
Be	1.57	1.47	1.58	1.99
B	2.04	2.01	2.05	1.83
C	2.55	2.50	2.54	2.67
N	3.04	3.07	3.07	3.08
O	3.44	3.50	3.61	3.21
F	3.98	4.10	4.19	4.42
Na	0.93	1.01	0.87	1.21
Mg	1.31	1.23	1.29	1.63
Si	1.90	1.74	1.92	2.03
P	2.19	2.06	2.25	2.39
S	2.58	2.44	2.59	2.65
Cl	3.16	2.83	2.87	3.54
K	0.82	0.91	0.73	1.03
Ca	1.00	1.04	1.03	1.30
Ga	1.81	1.82	1.76	1.34
Ge	2.01	2.02	1.99	1.95
As	2.18	2.20	2.21	2.26
Se	2.55	2.48	2.42	2.51
Br	2.96	2.74	2.68	3.24
Rb	0.82	0.89	0.71	0.99
Sr	0.95	0.99	0.96	1.21
In	1.78	1.49	1.66	1.30
Sn	1.96	1.72	1.82	1.83
Sb	2.05	1.82	1.98	2.06
Te	2.10	2.01	2.16	2.34
I	2.10	2.21	2.36	2.88

- on peut constater, bien que les définitions soient différentes, que les valeurs trouvées pour chaque élément sont très proches les unes des autres et même quasiment identiques dans le cas de la figure 1.11.

Abordons maintenant d'autres définitions plus adaptées à l'état solide car elles permettent d'estimer le degré d'ionicté des atomes. On peut alors estimer leurs charges partielles. Ces définitions ont été introduites respectivement par Sanderson et Phillips.

6 Electronégativité de Sanderson

Sanderson a développé un modèle selon lequel les liaisons dans les solides peuvent être considérées comme covalentes et polaires, ce qui signifie que les atomes possèdent des charges partielles. Ces charges peuvent être calculées à partir d'une échelle d'électronégativités qui repose sur

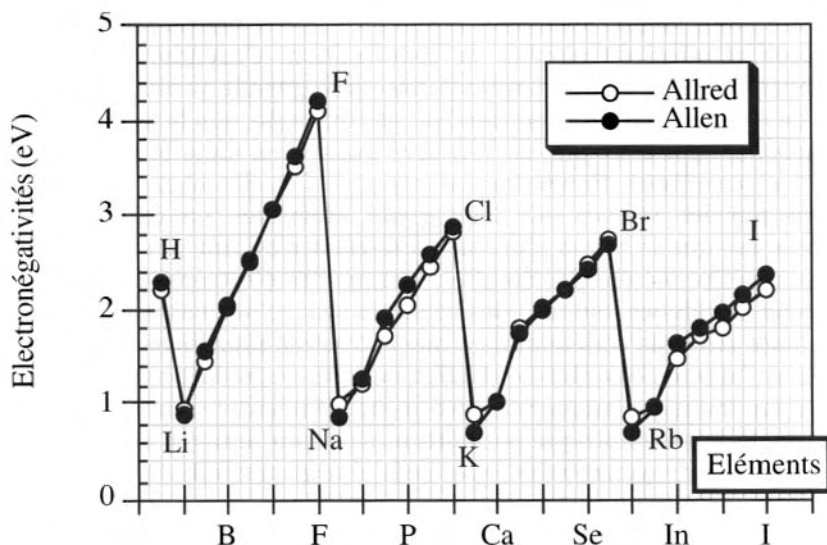


FIG. 1.11 – Comparaison des électronégativités de Allred et Rochow, d'une part, et de Allen, d'autre part. On observe une évolution pratiquement identique, comme on l'avait déjà constaté avec les valeurs de Pauling et Mulliken, portées sur la figure 1.9.

l'idée que la capacité d'un atome à retenir ses électrons et à attirer ceux des autres atomes est liée à sa compacité. D'après ce modèle, il est possible d'estimer les contributions ioniques et covalentes. Dans le cas de KCl, par exemple, un modèle complètement ionique conduit à attribuer une charge ± 1 à chacun des éléments, tandis que le modèle de Sanderson conduit à une charge de $\pm 0,76$. Ce modèle est fondé sur le principe selon lequel les propriétés atomiques d'un élément, qui contrôlent son comportement physico-chimique, sont sa configuration électronique et sa charge nucléaire effective régie par les électrons de valence. Ce dernier point va jouer un rôle prépondérant. En effet, la charge effective d'un atome est la charge à laquelle est soumis tout électron arrivant à la périphérie de cet atome, en particulier tout électron appartenant à un atome plus proche voisin pouvant participer à une liaison. De nombreuses propriétés atomiques sont reliées à la charge nucléaire effective. Si on parcourt la classification périodique de la gauche vers la droite, on constate que :

- les potentiels d'ionisation augmentent ;
- les affinités électroniques deviennent de plus en plus négatives ;
- les rayons atomiques décroissent ;
- les électronégativités augmentent.

Nous avons vu que les rayons atomiques dépendent du type de liaison supposée et aussi du nombre de coordination. Cependant, les rayons covalents peuvent être déterminés avec une grande précision et servir ainsi de référence. Il est remarquable, par exemple, que le rayon covalent du carbone, égal à 77 pm, se retrouve aussi bien dans le diamant que dans les paraffines. Sanderson a estimé l'effet des charges partielles portées par les atomes sur leur rayon atomique. La caractéristique générale est que le rayon d'un cation devient d'autant plus petit que la charge positive est élevée. En effet, lorsque des électrons sont enlevés à la couche de valence, tout en conservant la charge nucléaire, les électrons de valence restants sont soumis à une attraction plus forte de la part du noyau et l'atome se contracte. L'effet inverse se produit avec les anions et le rayon atomique augmente avec la charge négative. Sanderson a proposé une formule empirique permettant d'obtenir le rayon des atomes en fonction de leur rayon covalent r_c et de la charge partielle δ qu'ils portent. Cette formule a pour expression :

$$r = r_c - B\delta, \quad \text{où } B \text{ est une constante de l'élément}$$

L'électronégativité d'un atome est une mesure de la force d'attraction entre la charge nucléaire effective et un électron extérieur.

Sanderson fait donc une approche différente de celle de Pauling en reliant l'électronégativité à la compacité d'un atome. Pour exprimer l'électronégativité χ^s , il utilise la relation :

$$\chi^s = \frac{D}{D_a} \quad \text{avec} \quad D = \frac{Z}{V} = \frac{3Z}{4\pi r^3}$$

TAB. 1.7 – Electronégativités de Sanderson, rayon covalent et constante B des éléments alcalins, alcalino-terreux, halogènes et oxygène.

élément	χ^s	r_c (pm)	B
Li	0,74	134	81,2
Na	0,70	154	76,3
K	0,42	196	95,6
Cs	0,28	235	96,3
Be	1,99	91	33,0
Mg	1,56	138	34,9
Ca	1,22	174	55,0
Sr	1,06	191	42,9
Ba	0,78	198	34,8
F	5,75	68	92,5
Cl	4,93	99	119,1
O	5,21	70	440,1
I	3,84	133	138,4

où D est la densité électronique de l'atome (donnée par le rapport du numéro atomique sur le volume atomique) et D_a la densité électronique de l'atome que l'on obtiendrait par interpolation linéaire des valeurs de D pour les gaz rares. Z est le numéro atomique de l'atome et r le rayon covalent. L'électronégativité ainsi définie est sans dimension. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau 1.7.

7 Electronégativité spectroscopique de Phillips et van Vechten

Cette approche tend à mettre en évidence le caractère covalent ou ionique des liaisons dans un solide. Pour cela, considérons un composé AB et formons la molécule hypothétique AB à partir de l'orbitale atomique (OA) ϕ_A (d'énergie E_A) de l'atome A et de l'OA ϕ_B (d'énergie E_B) de l'atome B, représentées sur la figure 1.12. On obtient une molécule avec une OM liante Ψ_L (d'énergie E_L) et une OM antiliante Ψ_{AL} (d'énergie E_{AL}). On appelle ΔE la différence d'énergie entre les OM liante et antiliante et $E_i = E_A - E_B$ la différence d'énergie entre les OA impliquées dans la liaison AB. Phillips et Van Vechten ont montré que l'on pouvait représenter ΔE par une contribution ionique E_i et une contribution covalente E_c telles que :

$$\Delta E = (E_i^2 + E_c^2)^{1/2}$$

L'expression de la contribution covalente est $E_c = 2 V_{AB}$, où V_{AB} représente l'énergie d'interaction entre les atomes A et B résultant du recouvrement de leurs orbitales atomiques. Phillips et van Vechten ont montré que, dans une même famille de composés, les pics des spectres d'absorption pouvaient être utilisés pour estimer ces énergies.

La première étape consiste à déterminer E_c (c'est-à-dire ΔE dans le cas des solides élémentaires) pour les éléments de la colonne 14. Les valeurs déterminées par spectroscopie optique (en eV) sont les suivantes :

C	Si	Ge	Sn
14	6	5,6	4,3

Dans une même série isoélectronique, par exemple celle du germanium, on obtient, à partir des mesures de ΔE et de E_c , les valeurs de E_i supposées proches de la valeur obtenue pour Ge (5,6 eV). Soit :

Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
0	1,9	3,8	5,6

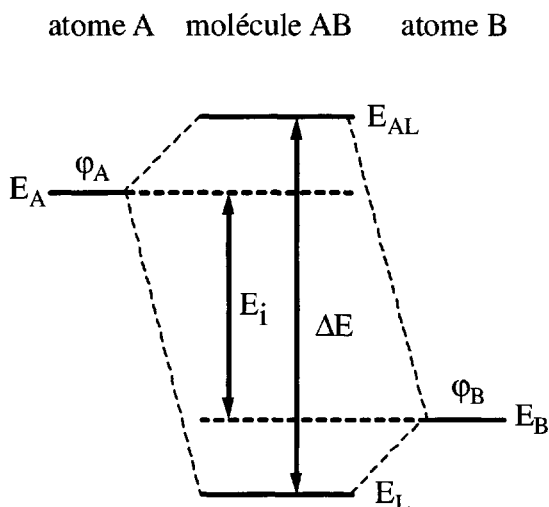


FIG. 1.12 – Contribution ionique E_i à l'énergie inter-orbitaire ΔE entre l'OM liante et l'OM antiliante d'une molécule AB.

On peut alors, dans un solide réel, relier E_i à l'énergie moyenne des orbitales atomiques s et p impliquées dans la liaison. E_i est égal à la différence de deux paramètres caractéristiques χ^{PV} propres à chacun des éléments et qui sont, en fait, des électronégativités de type Allen. L'énergie E_i s'interprète comme la différence d'électronégativité entre les deux éléments A et B.

$$E_i = \chi_B^{PV} - \chi_A^{PV}$$

Mais, si l'on se reporte à la définition de E_i (cf. figure 1.12), on voit que la différence d'électronégativité est, tout simplement, l'écart énergétique entre les orbitales atomiques de valence qui contribuent à la liaison chimique. L'orbitale liante a pour expression générale :

$$\psi_L = a\phi_A + b\phi_B$$

A partir des coefficients des orbitales, Phillips a introduit un caractère ionique partiel f_i défini par :

$$f_i = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}$$

Les valeurs de a et b sont liées à la différence $E_A - E_B = E_i$, ainsi qu'à ΔE , si bien que l'on a :

$$f_i = \frac{E_i}{\Delta E} = \frac{\chi_B^{\text{PV}} - \chi_A^{\text{PV}}}{\Delta E}$$

On a réuni, dans le tableau 1.8, un certain nombre de valeurs de l'électronégativité de Phillips et van Vechten comparées à celles de Pauling et de Sanderson.

TAB. 1.8 - Electronégativités de Pauling, de Sanderson et de Phillips-VanVechten.

élément	Pauling	Sanderson	Phillips
Li	0,98	1,285	1,00
Be	1,57	2,112	1,50
B	2,04	2,368	2,00
C	2,55	2,602	2,50
N	3,04	2,806	3,00
O	3,44	3,001	3,50
F	3,98	3,140	4,00
Na	3,93	1,175	0,72
Mg	1,31	1,804	0,95
Si	1,90	2,296	1,41
P	2,19	2,490	1,64
S	2,58	2,957	1,87
Cl	3,16	3,475	2,10
K	0,82	0,445	—
Ca	1,00	0,946	—
Ga	1,81	2,419	1,13
Ge	2,01	2,618	1,35
As	2,18	2,816	1,57
Se	2,55	3,014	1,79
Br	2,96	3,219	2,01
Rb	0,82	0,312	—
Sr	0,95	0,721	—
Ag	1,93	1,826	0,57
Cd	1,69	1,978	0,83
In	1,78	2,138	0,99
Sn	1,96	—	1,15
Sb	2,05	2,458	1,31
Te	2,10	2,618	1,47
Cs	0,79	0,220	—
Ba	0,89	0,651	—
Hg	2,00	2,195	0,79
Bi	2,02	2,342	1,24

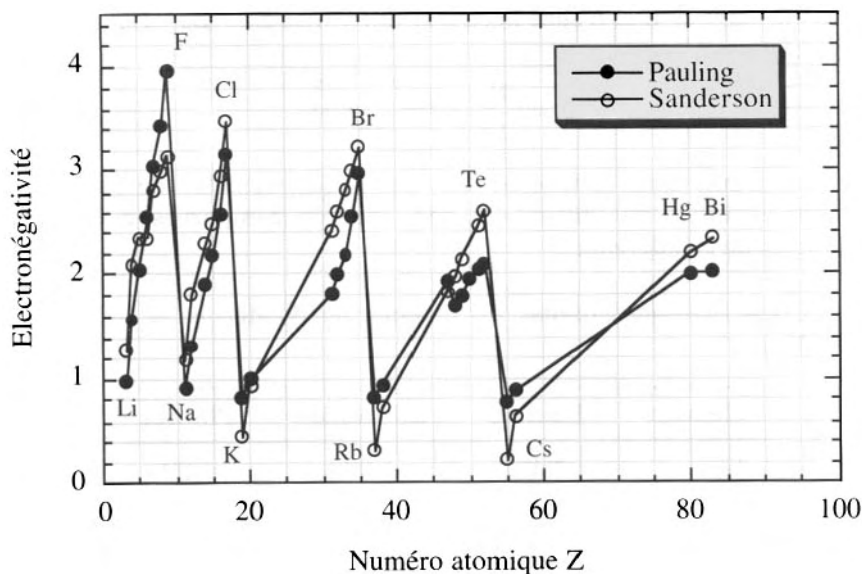


FIG. 1.13 – Comparaison des électronégativités de Sanderson et de Pauling. Les valeurs de Pauling sont en eV tandis que celles de Sanderson sont sans dimension.

Les électronégativités de Sanderson d'une part, et celles de Phillips-VanVechten d'autre part, comparées à celles de Pauling, sont portées sur les figures 1.13 et 1.14. On voit que les valeurs de Pauling et de Sanderson sont proches tandis que celles de Phillips-VanVechten en diffèrent quelque peu. D'autre part, les valeurs obtenues pour le coefficient d'ionicté défini par $f_i = \frac{E_i}{\Delta E}$, comparées à celles de Pauling en utilisant une approche semblable, sont réunies dans le tableau 1.9.

Les valeurs de ce coefficient ionique partiel ont un lien direct avec la structure des composés binaires :

- si $f_i < 0,785$, la différence d'électronégativité est faible, ainsi que le caractère ionique. Le comportement covalent l'emporte entraînant une coordination 4 ;
- si $f_i > 0,785$, le caractère ionique prédomine, induisant une coordination 6.

La coordination 4 correspond à une faible différence énergétique entre les orbitales des deux atomes, d'où un fort degré de covalence, tandis que la coordination 6 correspond à une plus grande différence d'énergie entre les orbitales et un plus grand pourcentage ionique.

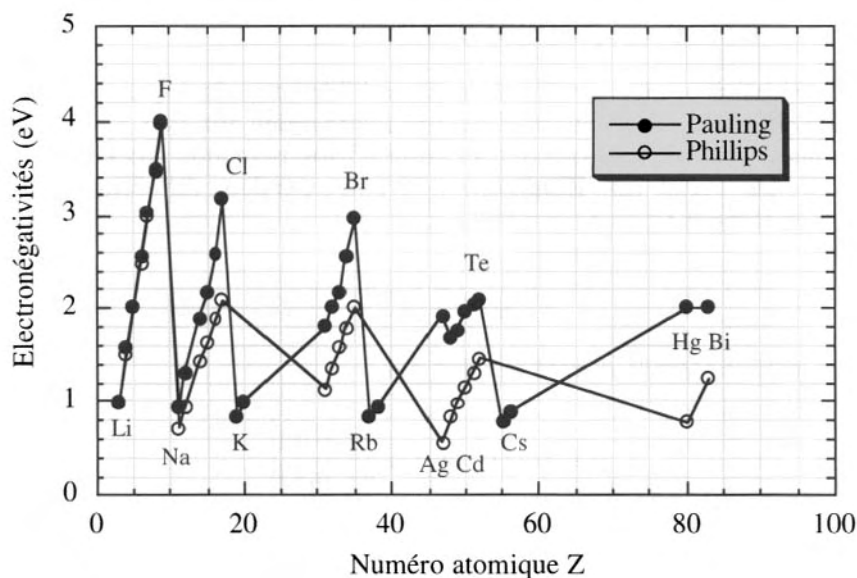


FIG. 1.14 – Comparaison des électronégativités de Pauling et de Phillips. Les valeurs, identiques pour les éléments légers, divergent de plus en plus pour les éléments lourds.

TAB. 1.9 – Coefficient d'ionicté de quelques composés solides.

composé	structure	f_i (Phillips)	f_i (Pauling)
SiC	wurtzite	0,177	0,11
GaAs	blende	0,31	0,26
AlN	wurtzite	0,449	0,56
ZnO	wurtzite	0,616	0,59
CdS	blende/wurtzite	0,685	0,59
ZnSe	blende/wurtzite	0,676	0,57
CdSe	wurtzite	0,699	0,58
AgI et CuCl	blende/wurtzite	0,770	0,80
CdO	NaCl	0,785	0,85
MgS	wurtzite/NaCl	0,786	0,78
MgO	NaCl	0,841	0,88
CaO	NaCl	0,913	0,97
SrO	NaCl	0,926	0,93
NaF	NaCl	0,946	0,98
KI	NaCl	0,95	0,92
RbF	NaCl	0,960	0,99

1.6 Dureté et polarisabilité

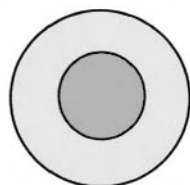
La réactivité entre atomes de nature différente, ainsi que leurs propriétés chimiques, dépendent d'une grandeur reliée aux paramètres I et A_e , appelée la **dureté**. Pour définir cette entité, revenons aux équations précédentes (1.1 et 1.2). Eliminons $\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)$ entre ces deux différences énergétiques, il vient :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\right) = I - A_e$$

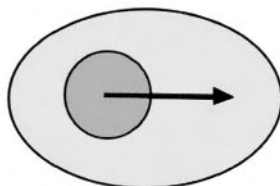
On définit alors la dureté absolue par :

$$\boxed{\eta = 1/2 (I - A_e) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right)} \quad (1.5)$$

On peut démontrer que c'est l'inverse de la polarisabilité α , grandeur qui caractérise la déformation d'un ion ou d'un atome sous l'action d'un champ électrique. Sous l'action de ce champ E , en particulier celui créé par les atomes voisins, il apparaît une distorsion du nuage électronique et une séparation des centres des charges positives et négatives, créant un moment dipolaire induit $\mu = \alpha E$. Cette polarisabilité est une mesure de la facilité avec laquelle un atome se déforme. Ce comportement est schématisé sur la figure 1.15. Un atome qui se déforme facilement sera dit « mou », d'où la définition de la mollesse $\sigma = 1/\eta$. En électrostatique, une sphère parfaitement conductrice, de volume V , a une polarisabilité $\alpha = 4\pi\epsilon_0 V$; dans le cas des atomes, V est le volume atomique. Ainsi, les « gros » éléments alcalins sont mous tandis que les « petits » halogènes sont dits « durs ». Le terme de dureté est donc lié à la difficulté de déformer l'atome.



Atome non déformé



Nuage électronique déformé sous l'action d'un champ électrique et apparition d'un moment dipolaire μ

FIG. 1.15 - Déformation du nuage électronique causée par un champ électrique.

Quelques valeurs de polarisabilité, en unités 10^{-30} m^3 , sont réunies dans le tableau suivant :

Li : 27	Na : 26,2	K : 48,3	Rb : 52,6	Cs : 66,3
F : 0,619	Cl : 2,42	I : 5,5		

On voit que la polarisabilité (donc la mollesse) augmente avec la taille de l'atome. Il convient également de remarquer que la déformation du nuage électronique d'un atome est liée à l'interaction entre les orbitales s à symétrie sphérique et les orbitales p non sphériques. On constate alors, sur la figure 1.16, que la polarisabilité d'un atome est d'autant plus grande que la différence d'énergie $\Delta(s-p)$ entre ces orbitales est faible.

Examinons numériquement la dureté des atomes et des ions, définie ci-dessus. En général, l'affinité électronique est peu élevée, si bien que la dureté dépend surtout du potentiel d'ionisation.

Comparons, par exemple, Na et Na^+ :

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ avec $I_1 = 5,14 \text{ eV}$ et $\text{Na} + e^- \rightarrow \text{Na}^-$ avec $A_e = 0,55 \text{ eV}$
d'où

$$\chi = 1/2 (5,14 + 0,55) = 2,84 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \eta = 1/2 (5,14 - 0,55) = 2,30 \text{ eV}$$

d'autre part :

$$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^{++} + e^- \text{ avec } I = I_2(\text{Na}) = 47,3 \text{ eV}$$

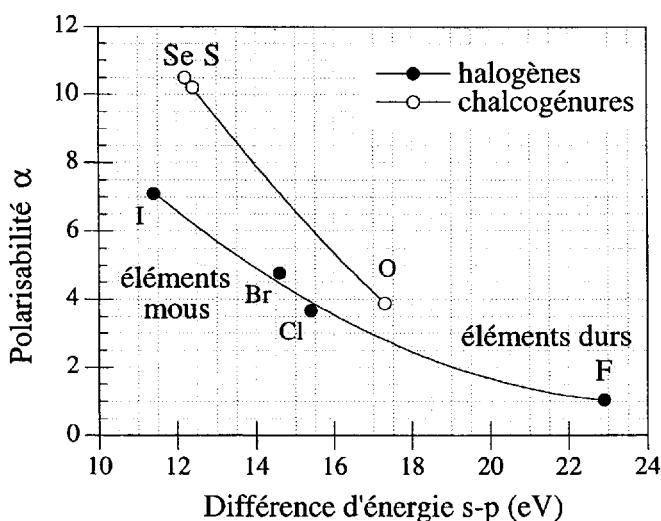


FIG. 1.16 — Relation entre la polarisabilité α (en valeurs relatives) et la différence d'énergie entre les orbitales s et p.

TAB. 1.10 – Potentiels d'ionisation, affinités électroniques, électronégativité et dureté (eV).

Ions	Potentiel d'ionisation (eV)	Affinité électronique (eV)	Electronégativité (Mulliken)	Dureté
Ions durs				
Be ²⁺	153,9	18,21	86,05	67,84
Al ³⁺	120	28,45	74,22	45,77
Li ⁺	75,64	5,39	40,52	35,12
Mg ²⁺	80,14	15,04	47,6	32,55
Na ⁺	47,29	5,14	26,21	21,08
Ca ²⁺	50,91	11,87	31,39	19,52
Sr ²⁺	43,6	11,03	27,3	16,3
K ⁺	31,63	4,34	17,99	13,64
Fe ³⁺	54,8	30,65	42,73	12,08
Cs ⁺	25,1	3,89	14,5	10,6
Co ³⁺	51,3	33,5	42,4	8,8
Ions intermédiaires				
Pb ²⁺	31,94	15,03	23,49	8,46
Cu ²⁺	36,83	20,29	28,56	8,27
Co ²⁺	33,5	17,06	25,28	8,22
Ions mous				
Hg ²⁺	34,2	18,76	26,5	7,7
Fe ²⁺	30,65	16,18	23,42	7,24
Ag ⁺	21,49	7,58	14,53	6,96
Cu ⁺	20,29	7,73	14,01	6,28
Au ⁺	20,5	9,23	14,9	5,6



d'où $A_e = +5,14\text{ eV}$

il vient alors : $\chi = 1/2(47,3 + 5,14) = 26,22\text{ eV}$ et

$$\eta = 1/2(47,3 - 5,14) = 21,08\text{ eV}$$

On voit que la différence entre les électronégativités et les durestés de l'atome et de l'ion proviennent surtout de l'écart existant entre les énergies d'ionisation et qu'un ion est beaucoup plus dur qu'un atome neutre.

Comparons maintenant Tl et Tl^+ . Les potentiels d'ionisation de Tl sont $I_1 = 6,11\text{eV}$ et $I_2 = 20,43\text{ eV}$ tandis que son affinité électronique est de $0,31\text{ eV}$. En opérant de la même manière qu'avec le sodium, on trouve pour le thallium :

$$\eta(\text{Tl}) = 2,9\text{ eV} \quad \text{et} \quad \eta(\text{Tl}^+) = 7,2\text{ eV}$$

On constate que les durestés des atomes sont proches tandis que celles des ions sont différentes, Na^+ est un ion dur tandis que Tl^+ est un ion mou. Nous avons reporté dans le tableau 1.10 les électronégativités des ions, en précisant les ions durs, intermédiaires et mous.

Nous avons représenté, sur la figure 1.17, les différentes grandeurs définies précédemment. A cette occasion, on peut introduire la notion d'orbitales frontières qui sont la dernière orbitale occupée et la première

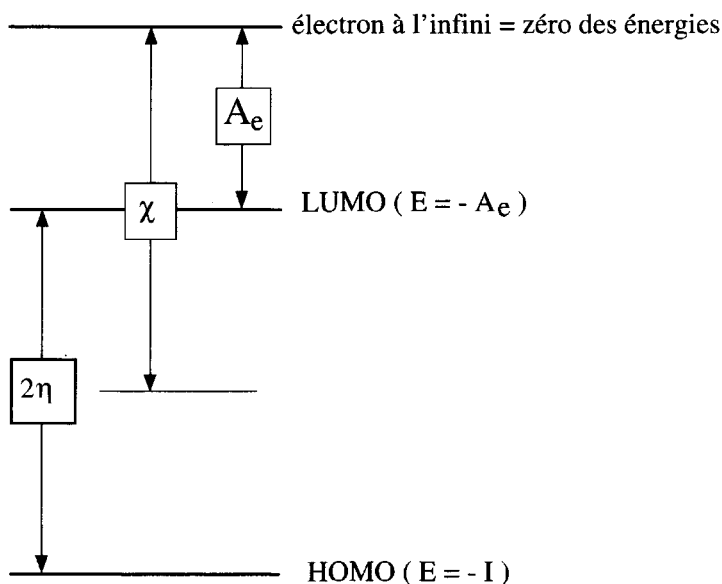


FIG. 1.17 - Schéma énergétique reliant l'électronégativité et la dureté en fonction du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique.

orbitale vide. Dans le cas des **molécules**, la dernière orbitale occupée, qui, sauf de rares exceptions, contient toujours deux électrons, est intitulée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), tandis que la première orbitale vide s'appelle LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ces orbitales sont à la base de la réaction chimique et, à l'état solide, forment, dans les composés ioniques, la bande de valence et la bande de conduction.

1.7 Principe d'égalisation des électronégativités et transfert de charge

Voyons maintenant comment l'électronégativité d'un atome est modifiée lorsqu'il est impliqué dans une liaison avec d'autres atomes et quel est l'ordre de grandeur de sa charge partielle. Il va recevoir ou céder une charge partielle inférieure à un électron, sinon le composé serait totalement ionique, ce qui n'existe pas. Appelons $\delta n = -\delta q$ ce transfert de charge. Réécrivons la formule de Taylor appliquée à la dérivée de E au voisinage de $n = z$ ou $q = 0$ et limitée au premier ordre avec $x = z$ et $x + h = z + \delta n$.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)(z + \delta n) = \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)(z) + \delta n \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\right)$$

En remplaçant ces différents termes par les grandeurs définies précédemment en 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4, on obtient :

$$\begin{aligned}\chi &= \chi^\circ + 2\eta.\delta n \\ &= \chi^\circ - 2\eta.\delta q\end{aligned}\tag{1.6}$$

ou, en fonction des potentiels chimiques ($\chi = -\mu$) :

$$\mu = \mu^\circ - 2\eta.\delta q$$

La relation 1.6 donne l'expression de l'électronégativité χ d'un élément en fonction de l'électronégativité absolue χ° , du transfert de charge δn et de la dureté η . Cette dernière grandeur peut être considérée, en première approximation, comme une constante. En effet, la courbe $E(n - z)$, portée sur la figure 1.10, est très bien représentée par une parabole et on peut poser :

$$E(n - z) = -b(n - z) + c(n - z)^2$$

avec $E(1) = -b + c = -A_e$ et $E(+1) = b + c = 1$

En résolvant ce système, on obtient : $c = 1/2(I - A_e) = \eta$ et $b = 1/2(I + A_e) = \chi$

d'où $E = -\chi(n - z) + \eta(n - z)^2$

On retrouve alors le potentiel chimique μ de l'électron défini par :

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial (n - z)} \right]_{TV} = -\chi + 2\eta (n - z)$$

Pour l'atome neutre $[(n - z) = 0]$, on pose $\mu^0 = -\chi^0$, d'où l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \mu^0 + 2\eta (n - z)$$

et
$$\frac{\partial \mu}{\partial (n - z)} = 2\eta = \text{constante}$$

On a représenté, sur les figures 1.18 et 1.19, les électronégativités respectives d'un élément A et d'un élément B, A étant moins électronégatif que B. Leur électronégativité χ^0 absolue est représentée par la pente de la tangente à la courbe $\text{Energie} = f(n - z)$ pour $n - z = 0$.

Lors de la formation d'une liaison chimique entre ces deux atomes A et B, A perd δn tandis que B gagne δn à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la liaison s'est formée ; Sanderson a postulé l'égalisation des électronégativités, ce qui n'est rien d'autre que l'égalité des potentiels chimiques. Nous avons alors :

$$\chi_A = \chi_B$$

ou
$$\chi_A^0 - 2\eta_A \delta n = \chi_B^0 + 2\eta_B \delta n$$

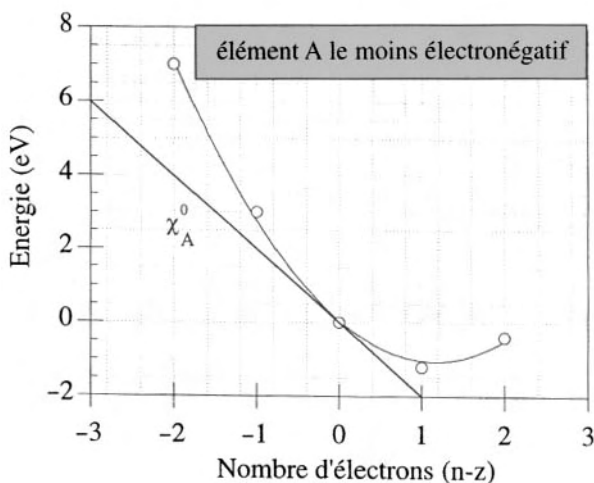


FIG. 1.18 — Evolution de l'énergie d'un élément A peu électronégatif en fonction du nombre d'électrons et électronégativité absolue.

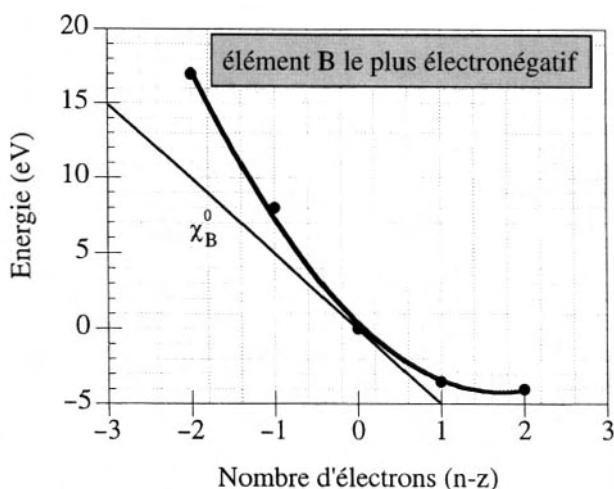


FIG. 1.19 – Evolution de l'énergie d'un élément très électronégatif en fonction du nombre d'électrons et électronégativité absolue.

Si l'on porte sur un même graphe, figure 1.20, les énergies des deux atomes A et B en fonction du nombre d'électrons, la tangente commune aux deux courbes représente cette égalisation des deux électronégati-

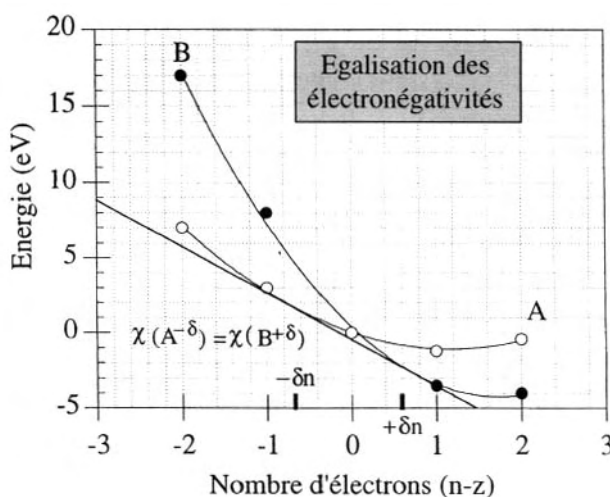


FIG. 1.20 – A l'équilibre, il y a égalisation des électronégativités avec transfert de charge de l'élément A vers l'élément B.

vités. L'égalité $\chi_A^\circ - 2\eta_A\delta n = \chi_B^\circ + 2\eta_B\delta n$ conduit à exprimer le transfert électronique :

$$\delta n = \frac{(\chi_A^\circ - \chi_B^\circ)}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (1.7)$$

d'où \rightarrow Les éléments (ou ions) durs (η élevée) s'opposent au transfert d'électrons et à la formation de liaison ionique.

Mulliken et Jaffé ont proposé de représenter l'électronégativité variable d'un élément sous la forme :

$$\chi = a + b\delta q \quad (1.8)$$

où δq représente la charge partielle acquise par l'élément considéré. Quelques valeurs des constantes a et b sont réunies dans le tableau 1.11 :

TAB. 1.11 – Paramètres de Mulliken-Jaffé.

	H	Li	Na	O	Cl	K	Ca	Br	Sr	Ba
a(volts)	7,16	3	2,84	3,94	12,15	2,42	3,29	10,25	3,07	2,79
b(volts/ électron)	12,84	4,77	4,79	15,62	11,55	3,84	1,08	10,41	4,17	3,93

A partir de ces données, et en appliquant la formule 1.8, on peut calculer la charge partielle négative acquise par Cl dans différents chlorures (cf. tableau 1.12) :

TAB. 1.12 – Transfert de charge dans les chlorures alcalins.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
-0,56	-0,56	-0,63	-0,64	-0,64

On constate que les valeurs obtenues sont proches les unes des autres mais très différentes de -1.

La formation d'une liaison étant fondée sur le principe d'égalisation des électronégativités, Sanderson propose une approche voisine de celle de Pauling. Il établit que, lorsque deux atomes, ou plus, s'associent, ils tendent chacun vers une valeur intermédiaire donnée par la moyenne géométrique des électronégativités des atomes individuels. Ceci n'est pas pour nous surprendre puisque cette grandeur est liée au potentiel électrochimique des électrons et que, d'un point de vue thermodynamique, un système ne peut être stable que si tous ses potentiels sont uniformes et constants.

Ainsi, pour NaF, on obtient, d'après les valeurs du tableau 1.7 :

$$\langle \chi \rangle = (\chi_{\text{Na}} \chi_{\text{F}})^{1/2} = 2,006$$

Cela signifie, comme nous l'avons vu, que les électrons de liaison sont partiellement transférés de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif. Chaque atome acquiert ainsi une charge partielle δ , qui est définie comme le rapport de la variation de son électronégativité $\Delta\chi$ lorsqu'il est impliqué dans un solide sur la variation de son électronégativité $\Delta\chi_c$ lorsqu'il devient complètement ionique :

$$\delta = \Delta\chi / \Delta\chi_c \quad \text{où} \quad \Delta\chi = \chi^s - \langle \chi \rangle$$

Il convient de remarquer qu'il est alors nécessaire d'avoir un état de référence et l'état choisi par Sanderson est celui de NaF avec 75 % de liaison ionique. Cette valeur est totalement justifiée par les conséquences de ce choix. En outre, il est nécessaire de supposer que l'électronégativité varie linéairement avec la charge. Sanderson a montré alors que cette variation d'électronégativité $\Delta\chi_c$ d'un élément, lorsqu'il acquerrait une charge unitaire positive ou négative, pouvait être représentée par la formule :

$$\Delta\chi_c = 2,08\sqrt{\chi}$$

Les valeurs de $\Delta\chi_c$ sont reportées dans le tableau 1.13. La variation d'électronégativité d'un élément, lors de la formation d'une liaison, a une influence directe sur la valeur de son rayon ionique. Celui-ci varie donc non seulement en fonction du nombre de coordination, mais aussi en fonction de la charge partielle δ , selon la relation $r_i = r_c - B\delta$ où r_c est le rayon atomique de l'élément considéré et B une constante. Les

TAB. 1.13 – Paramètres de Sanderson.

élément	χ	r_c (pm)	B	$\Delta\chi_c$	r_i (pm)
Li	0,74	134	81,2	1,77	53
Na	0,70	154	76,3	1,74	78
K	0,42	196	95,6	1,35	100
Cs	0,28	235	96,3	1,10	139
Be	1,99	91	33,0	2,93	58
Mg	1,56	138	34,9	2,60	103
Ca	1,22	174	55,0	2,30	119
Sr	1,06	191	42,9	2,14	148
Ba	0,78	198	34,8	1,93	163
F	5,75	68	92,5	4,99	161
Cl	4,93	99	119,1	4,62	218
O	5,21	70	440,1	4,75	110
I	3,84	133	138,4	4,08	271

TAB. 1.14 – Transfert de charge dans les chlorures d'éléments monovalents et divalents.

chlorure	$-\delta_{\text{Cl}}$	r_{Cl} (pm)
CdCl ₂	0,21	124
AgCl	0,30	135
CaCl ₂	0,40	147
BaCl ₂	0,49	157
LiCl	0,65	176
NaCl	0,67	179
KCl	0,76	190
RbCl	0,78	192
CsCl	0,81	195

valeurs de ces paramètres, pour quelques éléments, sont reportées dans le tableau 1.13.

Si on prend l'exemple de BaI₂, on trouve ainsi une distance Ba–I égale à 358 pm, proche de la valeur expérimentale 359 pm. Les valeurs obtenues pour le transfert de charge $-\delta_{\text{Cl}}$, et le rayon du chlore dans le cas de quelques chlorures, sont reportées dans le tableau 1.14.

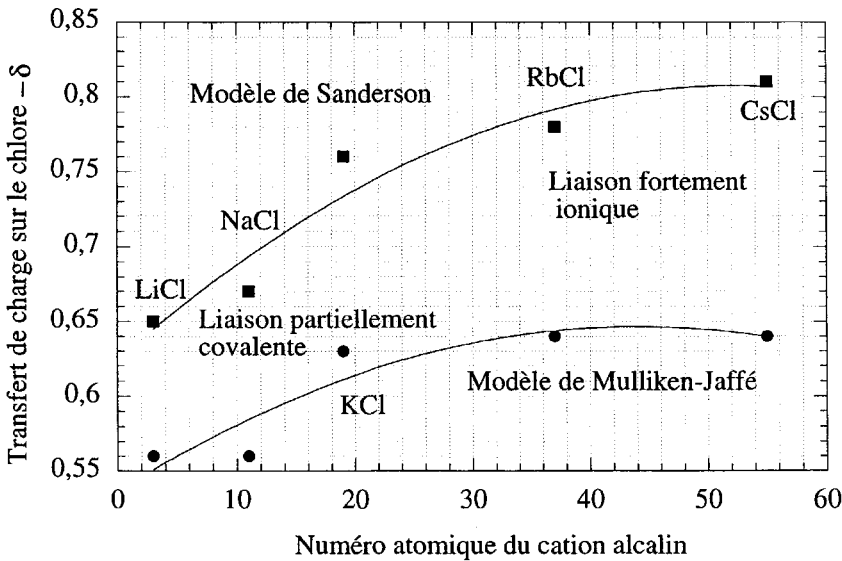


FIG. 1.21 – Transfert de charge partiel entre le chlore et les cations alcalins selon les modèles de Sanderson et de Mulliken-Jaffé. Dans les deux cas, le transfert est d'autant plus important que l'élément est lourd, impliquant une liaison de plus en plus ionique.

On remarquera que le rayon ionique du chlore varie fortement avec la nature du cation. Il est d'autant plus grand que le transfert électronique est plus élevé, caractérisant une liaison de nature ionique de plus en plus forte. Les valeurs de r_{Cl} sont comprises entre 124 pm (composé covalent) et 196 pm (composé ionique) alors que la table de Shannon ne donne que la valeur unique de 167 pm. On remarquera aussi que la charge -1 , que l'on attribue généralement à l'ion chlorure, ne s'en approche que pour les halogénures alcalins. Cela confirme que les charges attribuées aux ions ne sont que des charges formelles, mais néanmoins bien utiles comme nous le verrons, pour connaître le nombre d'électrons impliqués dans les diagrammes de bandes. Les valeurs des transferts de charge dans les chlorures alcalins, selon Sanderson et Mulliken-Jaffé, sont portées sur la figure 1.21. On peut remarquer que le modèle de Sanderson donne des transferts plus proches des valeurs formelles. On a également reporté, sur la figure 1.22, la charge partielle portée par le chlore dans les chlorures alcalins et cuivreux en fonction de l'énergie des OA s des métaux. Cette énergie, pour le cuivre, est proche de celle des OA p du chlore, conférant ainsi un fort caractère covalent à la liaison Cl-Cu.

Cette approche est encore plus utile dans le cas des oxydes car l'ion oxygène, auquel on attribue la charge formelle -2 , peut porter une

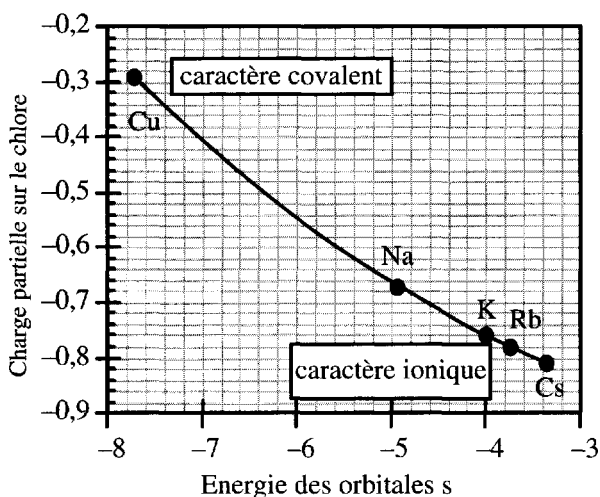


FIG. 1.22 - Charge partielle acquise par le chlore dans les chlorures de cations monovalents mettant en évidence le caractère ionique des liaisons dans les chlorures alcalins et le caractère covalent de la liaison Cu-Cl dans le chlorure cuivreux.

TAB. 1.15 – Transfert de charge dans les oxydes.

oxyde	$-\delta_O$	oxyde	$-\delta_O$	oxyde	$-\delta_O$	oxyde	$-\delta_O$
Cu ₂ O, AgO	0,41	HgO	0,27	Ga ₂ O ₃	0,19	GeO ₂	0,13
Li ₂ O, Na ₂ O	0,80–0,81	ZnO	0,29	Tl ₂ O ₃	0,21	SnO ₂	0,17
K ₂ O	0,89	CdO, CuO	0,32	In ₂ O ₃	0,23	PbO ₂	0,18
Rb ₂ O	0,92	BeO, PbO	0,36	Al ₂ O ₃	0,31	SiO ₂	0,23
Cs ₂ O	0,94	FeO... NiO	0,40	Fe ₂ O ₃	0,33	MnO ₂	0,29
		MgO	0,50	Cr ₂ O ₃	0,37	TiO ₂	0,39
		CaO	0,56	Y ₂ O ₃	0,52	ZrO ₂	0,44
		SrO	0,60	La ₂ O ₃	0,56	HfO ₂	0,45
		BaO	0,68				

charge partielle encore plus faible, comme dans le cas du dioxyde de germanium où elle descend à la valeur $\delta = -0,13$. On a reporté, dans le tableau 1.15, les valeurs trouvées pour un certain nombre d'oxydes.

On peut aussi remarquer que cette charge partielle, portée par l'oxygène, ne dépasse jamais -1 . Elle est donc loin de la valeur -2 généralement admise. On peut signaler également que les propriétés acides, amphotères et basiques des oxydes sont étroitement liées à la charge partielle portée par l'oxygène. Le changement de comportement de l'oxyde se situe au voisinage de $\delta_O = -0,3$.

1.8 Orbitales moléculaires des groupements octaédriques MX₆

1 Energie des orbitales moléculaires des groupements MX₆

Les propriétés électroniques des solides peuvent être décrites à partir des orbitales moléculaires des groupements simples d'atomes qui les constituent. Nous allons donc aborder le problème de l'énergie des orbitales moléculaires en prenant l'exemple des complexes octaédriques de métaux de transition. En effet, nous retrouverons ce type d'environnement dans la plupart des oxydes que nous allons étudier. L'ion oxygène O²⁻ est alors considéré comme un ligand dont toutes les orbitales atomiques sont occupées et dont la structure électronique est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_z^2 \text{ (liaisons } \sigma) \quad 3p_x^2 \quad 3p_y^2 \text{ (liaisons } \pi)$$

Le groupement MO_6 peut être assimilé à un complexe dont la structure d'orbitales moléculaires est déterminée de la manière suivante : considérons la première famille d'éléments de transition, du scandium au cuivre, les électrons de valence sont répartis sur les OA 3d et 4s, mais les OA 4p, bien que vides, peuvent aussi participer aux liaisons σ . Il y a ainsi 9 OA cationiques contribuant aux OM. En ce qui concerne les ligands, prenons le cas des 6 ions O^{2-} ; leur contribution va se faire par l'intermédiaire de leurs orbitales p_z (OM σ) et p_x, p_y (OM π). Il va donc y avoir $3 \text{ OA} \times 6 = 18 \text{ OA}$. Les 9 OA du métal et les 18 OA des ligands donnent en tout 27 OA, qui vont donner 27 OM. En appliquant à ces orbitales les techniques de la théorie des groupes, on doit obtenir une représentation réductible Γ de dimension 27, établie sur la base de ces OA ($\Gamma_{\text{OA}} = \dim 27$). En fait, les OA du métal M et celles des ligands ne peuvent s'échanger et l'on a :

$$\Gamma_{\text{OA}} = \Gamma_{\text{spd}}(\text{M}) + \Gamma_{\text{p}}(\text{O}^{2-}) = \dim(9) + \dim(18)$$

Dans un environnement octaédrique, les orbitales du métal se divisent en 4 groupes :

$$\text{A}_{1g} (\text{OA } s), \text{T}_{1u} (\text{OA } p_x p_y p_z), \text{E}_g (\text{OA } d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) \quad \text{et} \quad \text{T}_{2g} (\text{OA } d_{xy} d_{xz} d_{yz})$$

On a donc :

$$\Gamma_{\text{M}} = \text{A}_{1g} + \text{E}_g + \text{T}_{2g} + \text{T}_{1u}$$

Pour trouver la contribution des OA des ligands, il faut distinguer les OA de symétrie σ qui pointent vers M (OA $3p_z$) et celles de symétrie π (OA $3p_x$ et $3p_y$) qui sont perpendiculaires aux OA σ . Il vient alors :

$$\Gamma_{(\text{O}^{2-})} = \Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi}$$

Le théorème de Bates permet d'obtenir la réduction de Γ_{σ} en représentations irréductibles RI du groupe de symétrie O_h , on obtient :

$$\Gamma_{\sigma} = \text{A}_{1g} + \text{E}_g + \text{T}_{1u}$$

Il faut donc construire des combinaisons linéaires (CL) des OA des ligands, bases de ces représentations irréductibles. Ce sont ces groupes d'orbitales symétrisées (GOS) qui vont pouvoir se combiner aux orbitales atomiques de même symétrie du métal. On peut retrouver ces fonctions par analogie avec les fonctions de base de l'atome central correspondant aux mêmes RI. On obtient :

1 CL base de A_{1g} , 2 CL bases de E_g (car dim 2) et 3 CL bases de T_{1u} (car dim 3).

Les orbitales des atomes coordonnés ou ligands $\text{L}_1 \dots \text{L}_6$, répertoriées $p_1 \dots p_6$, sont représentées sur la figure 1.23. Ce sont les OA p_z des ligands. On a réuni, sur les figures 1.24 et 1.25, les différentes

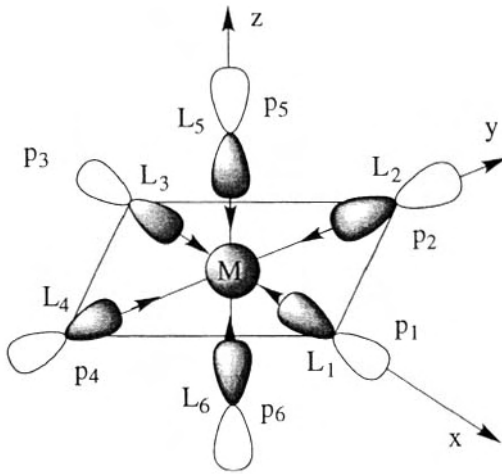
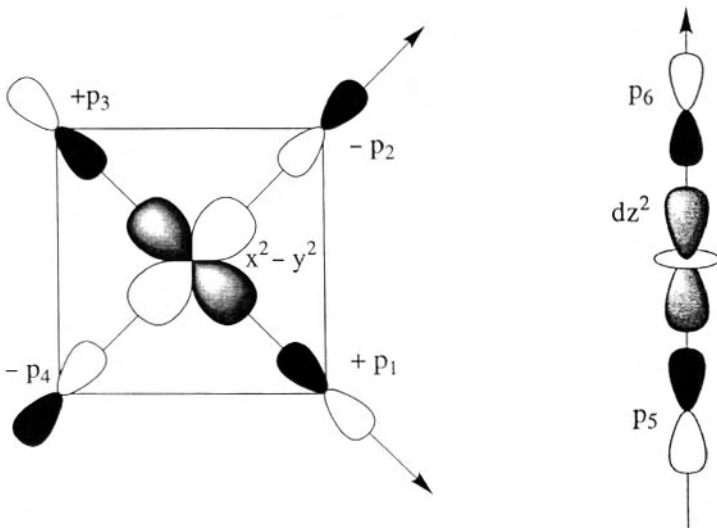


FIG. 1.23 – Entourage octaédrique d'un cation M par 6 ligands ($L_1 \dots L_6$), tels que Cl^- ou O^{2-} dont les 6 orbitales p_z , répertoriées $p_1 \dots p_6$, pointent vers le cation.



GOS de symétrie E_g se combinant à l'OA dx^2-y^2 du cation

GOS de symétrie E_g se combinant à l'OA dz^2 du cation

FIG. 1.24 – Groupes d'orbitales anioniques symétrisées de symétrie E_g .

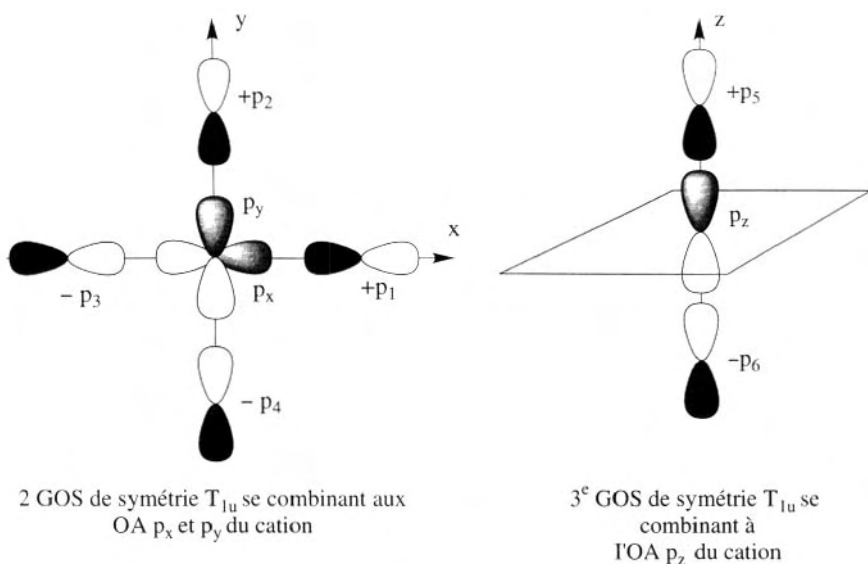


FIG. 1.25 – Groupes d'orbitales anioniques symétrisés de symétrie T_{1u} .

interactions entre les orbitales du métal et les groupes d'orbitales symétrisés des ligands. Ces 5 GOS sont construits à partir de l'opérateur projection relatif à la symétrie concernée. Les lobes des densités électroniques affectées du signe + sont en grisé tandis que les lobes des densités électroniques affectées du signe – sont blanc. Si l'on symbolise chaque OA p_i par σ_i , pour rappeler la nature des liaisons, on a les GOS suivants :

La base de A_{1g} est totalement symétrique et son expression est :

$$\varphi(A_{1g}) = (1/6)^{1/2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Les bases de E_g sont : $\varphi_1(E_g) = 1/2(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$

et $\varphi_2(E_g) = (1/12)^{1/2}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$

Les bases de T_{1u} sont :

$$\varphi_1(T_{1u}) = (1/2)^{1/2}(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\varphi_2(T_{1u}) = (1/2)^{1/2}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

et

$$\varphi_3(T_{1u}) = (1/2)^{1/2}(\sigma_5 - \sigma_6)$$

Ces GOS vont se combiner aux OA de même symétrie du métal. On peut donc faire le bilan des OM de type σ :

Symétrie	contribution du métal	contribution des ligands (GOS)	OM
$A_{1g}(\text{dim } 1)$	s	$\varphi(A_{1g})$	$1a_{1g}, 2a_{1g}$
$E_g(\text{dim } 2)$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$\varphi_1(E_g), \varphi_2(E_g)$	$1e_g, 2e_g$
$T_{1u}(\text{dim } 3)$	p_x, p_y, p_z	$\varphi_1(T_{1u}), \varphi_2(T_{1u}), \varphi_3(T_{1u})$	$1t_{1u}, 2t_{1u}$

Le diagramme énergétique des liaisons σ est représenté sur la figure 1.26. Les OM liantes de type σ sont occupées par les 12 électrons des

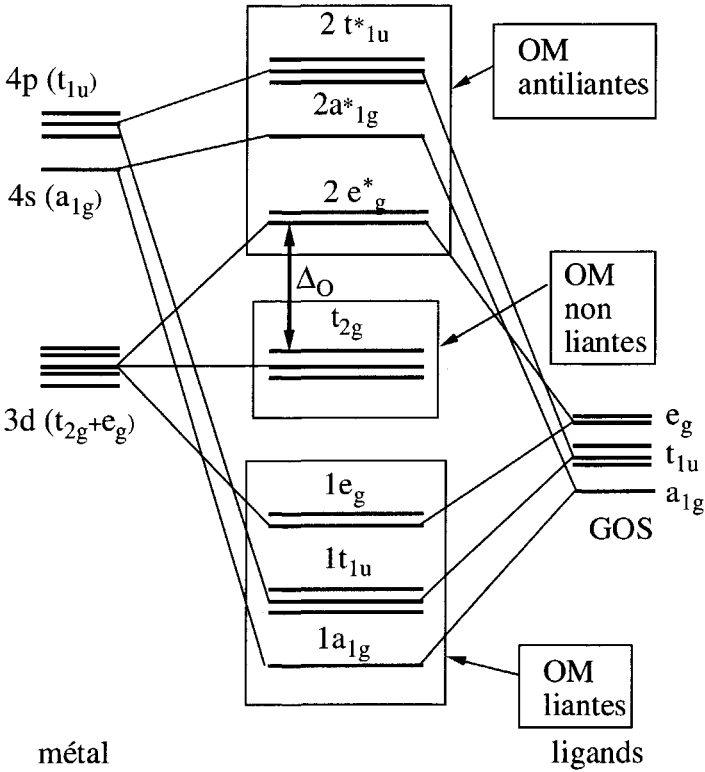


FIG. 1.26 - Diagramme d'orbitales moléculaires d'un groupement MX_6 où l'on a représenté uniquement les liaisons de type σ impliquant les OA cationiques s, p et d ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ne sont pas prises en considération.

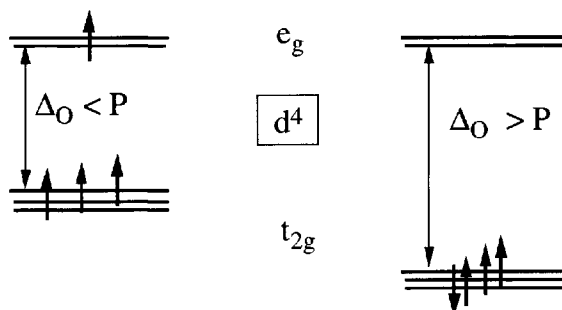
ligands. Cela signifie que les électrons du métal vont aller occuper les niveaux d'énergies supérieures, c'est-à-dire t_{2g} et $2 e_g^*$.

Pour répartir les électrons provenant du métal de transition, nous ne nous intéresserons qu'aux OM t_{2g} et $2e_g^*$. Cette dernière est une OM antiliante et c'est la LUMO de la figure 1.26. La différence énergétique entre ces deux OM est un paramètre fondamental des complexes de métaux de transition ; elle s'écrit : $\Delta_o = 10 Dq$. Cette dernière expression a été introduite par les spectroscopistes.

En fait, la répartition des électrons sur les OM va dépendre de deux facteurs :

- les électrons ont une énergie plus basse si leurs spins sont parallèles ;
- les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie.

Ainsi, de 1 à 3 électrons, ces derniers vont aller occuper l'OM t_{2g} (cas de Ti^{3+} , V^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+}). Mais, à partir de 4 électrons, nous avons deux possibilités, schématisées sur la figure 1.27. L'occupation des OM va dépendre de Δ_o et de l'énergie de formation d'une paire électronique à spins antiparallèles P . Dans le cas a), le fait de mettre le quatrième électron sur l'orbitale e_g nécessite l'énergie Δ_o ($\Delta_o < P$) tandis que dans le cas b), ce positionnement du quatrième électron sur t_{2g} nécessite moins d'énergie que pour aller le placer sur l'OM supérieure ($\Delta_o > P$).



Etats haut spin et bas spin, selon les valeurs relatives de Δ_o et P .

FIG. 1.27 – Distribution des électrons dans le cas d'un atome d^4 , suivant les valeurs de Δ_o et de l'énergie de formation d'une paire électronique P .

C'est le ligand qui va influencer Δ_0 par l'intermédiaire d'une interaction π .

2 Interactions π entre le métal et les ligands

Tous les ligands sont des donneurs σ , car ce sont des bases de Lewis, et nous allons considérer deux cas :

a) Ligands donneurs π (forte électronégativité de l'atome porteur du doublet).

Les ions halogénures et O^{2-} sont des ligands fortement donneurs. Les orbitales des ligands, symétrisées en groupes d'orbitales de symétrie T_{2g} , toutes occupées, peuvent interagir avec les OA de même symétrie du métal. Les OM liantes, plus proches des orbitales des ligands, sont occupées en premier par les électrons provenant des ligands, tandis que les OM antiliantes sont occupées par les électrons provenant du métal (ce qui est, bien sûr, une vue de l'esprit, puisque les électrons sont indiscernables !). Ceci peut être schématisé sur la figure 1.28, dans le cas d'un cation d^1 . Sur cette figure, on a représenté par t_{2g} les OA de symétrie T_{2g} (OA $d_{xy}d_{xz}d_{yz}$) du métal lorsqu'il n'y a pas

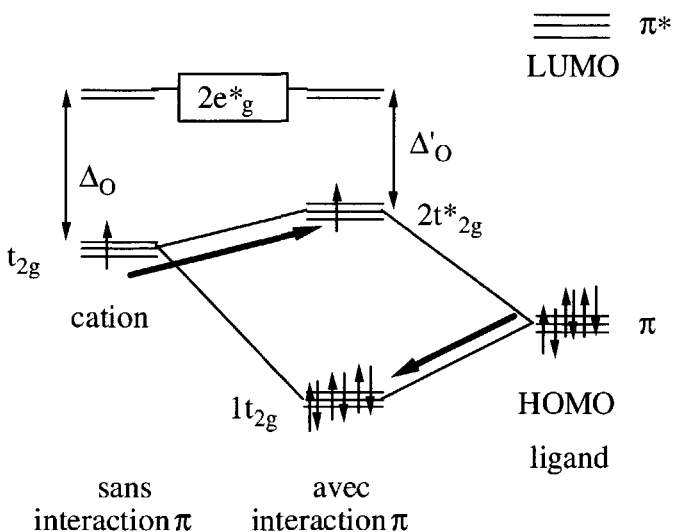


FIG. 1.28 – Interaction π entre les orbitales t_{2g} du cation et les GOS de symétrie π des ligands.

d'interaction π . On constate donc que, s'il y a interaction π , c'est que l'OA t_{2g} du métal se combine avec le GOS des ligands, triplement dégénéré, pour donner 2 OM également triplement dégénérées. L'une, d'énergie inférieure ($1t_{2g}$), accepte les électrons des ligands et est totalement occupée par ces électrons. L'autre, d'énergie supérieure ($2t_{2g}^*$), se trouve à un niveau énergétique situé au-dessus du niveau atomique t_{2g} .

Il y a donc diminution de $\Delta_o = 10 Dq$ par rapport au cas où il n'y aurait pas d'interaction. C'est cette composante antiliante qui reçoit les électrons du métal. On voit que Δ_o correspond à l'écart énergétique entre $t_{2g}^*(\pi^*)$ antiliante et $e_g^*(\sigma^*)$ antiliante. Dans le cas de d^4 , on aurait alors la configuration électronique : $(2t_{2g}^*)^3(2e_g^*)^1$ puisque $\Delta_o < P$.

*La diminution de Δ_o favorise la répartition des électrons non appariés ce qui correspond au maximum de spins parallèles. On dit que l'on a un état **haut spin (HS)** ou **spin fort**.*

Un exemple d'interaction π est reporté sur la figure 1.29. C'est une interaction entre l'OA d_{xy} du métal et un GOS des ligands, qui serait $\varphi_1(T_{2g}) = 1/2[p'_1 + p'_3 - p'_2 - p'_4]$, où les orbitales p' sont les orbitales p_x des ligands L_1, L_2, L_3 et L_4 perpendiculaires aux liaisons métal-

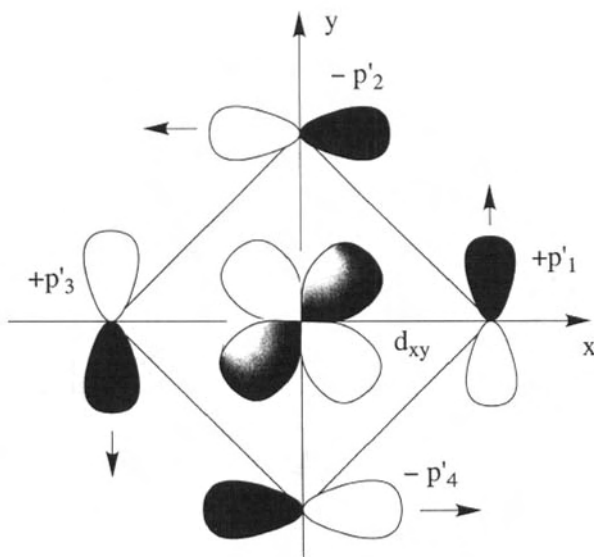


FIG. 1.29 – Exemple d'interaction π entre l'orbitale cationique d_{xy} et les 4 orbitales anioniques p' .

ligands. Il existe 2 autres GOS du même type qui interagissent avec d_{xz} et d_{yz} .

b) Dans le cas de certains cations, il peut y avoir $\Delta_0 > P$ (avec le cobalt).

Δ_0 étant plus élevée, les électrons vont s'apparier plutôt que d'occuper les orbitales suivantes. *Les paires électroniques sont favorisées au détriment des spins parallèles. On dit que l'on a un état de **bas spin (BS) ou spin faible**.*

3 Positions relatives des niveaux d. Méthode du recouvrement angulaire

Nous allons établir maintenant une échelle énergétique, de manière à situer, les unes par rapport aux autres, les OM de ces groupements MX_6 . Pour cela, considérons le recouvrement d'une orbitale σ_L (p_z) du ligand L avec, par exemple, l'OA d_{z^2} du métal M (cf. figure 1.30) : on obtient ainsi une OM liante e_g et une OM antiliante e_g^* (on admet que les orbitales t_{2g} restent pratiquement inchangées).

Cette interaction revient à abaisser l'énergie de l'orbitale du ligand (plus électronégatif) de E_L à E'_L et à relever l'énergie de l'OA du métal de E_M à E'_M , de la même valeur $\Delta E_c = e_\sigma$, qui est

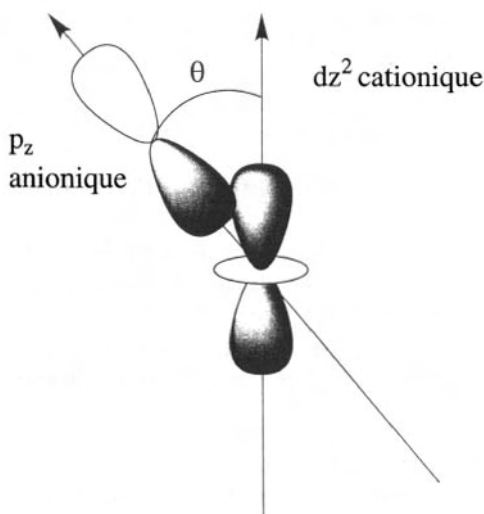


FIG. 1.30 – Recouvrement entre l'OA cationique d_{z^2} et l'OA anionique p_z .

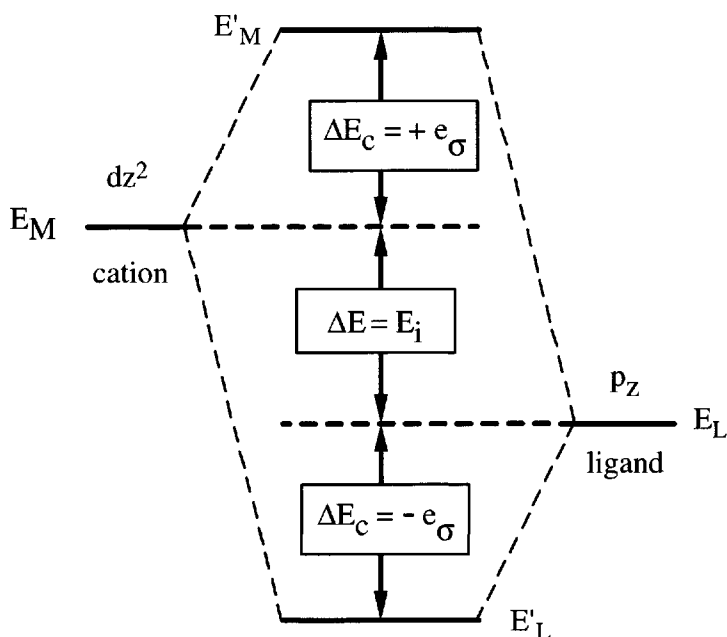


FIG. 1.31 - Energie d'interaction e_σ entre l'orbitale cationique et l'orbitale du ligand.

l'énergie d'interaction (cf. figure 1.31). Si S_σ est l'intégrale de recouvrement entre dz^2 et σ_L , on a :

$$S_\sigma = \int \psi(dz^2) \psi(OA \text{ du ligand}) d\tau \quad \Delta E_c = e_\sigma = \beta (S_\sigma)^2$$

avec $\beta = \text{constante} \propto 1 / (E_M - E_L)$

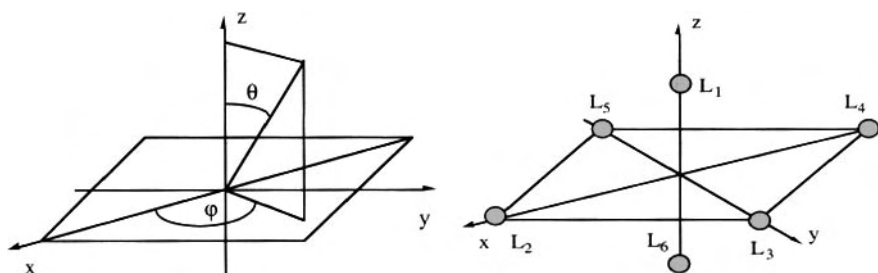
$E_M - E_L = E_i$ représente le caractère ionique de la liaison et l'intégrale de recouvrement est d'autant plus faible que ce caractère est plus élevé.

Considérons maintenant un recouvrement tel que les axes des orbitales fassent entre eux un angle θ ; l'intégrale de recouvrement devient : $S_{ML} = S_\sigma \cdot \cos \theta$. L'énergie d'interaction ΔE_c est alors :

$$\Delta E_c = \beta (S_{ML})^2$$

Dans le cas d'un complexe octaédrique, chaque liaison métal-ligand fait un angle φ avec l'axe ox et un angle θ avec l'axe oz , si bien que l'énergie d'interaction prend la forme générale :

$$\Delta E_c = \beta (S_\sigma)^2 \cdot f(\theta, \varphi) = A^2 e_\sigma = \beta (S_{ML})^2$$



Paramètres utilisés pour appliquer la technique du recouvrement angulaire.

Numérotation des 6 ligands L entourant le cation.

FIG. 1.32 – Position des ligands et définition des paramètres φ et θ pour appliquer la méthode du recouvrement angulaire à la détermination de la contribution de chacun des ligands aux liaisons σ et π .

Les axes et les angles, ainsi que la position des ligands, sont portés sur la figure 1.32. La géométrie du système permet d'obtenir, en coordonnées polaires, les intégrales de recouvrement en fonction de la position du ligand. On peut alors calculer la valeur de A^2 pour chaque orbitale à partir des contributions de chaque ligand. Dans le cas de l'octaèdre, les ligands sont en positions répertoriées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sur la figure 1.32. Considérons, par exemple, la contribution de chaque ligand à l'énergie de l'orbitale d_{z^2} ; sachant que l'expression de A est $1/2 (3 \cos^2 \theta - 1)$, on obtient :

position du ligand	1	2	3	4	5	6
θ	0	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	0
A^2	1	1/4	1/4	1/4	1/4	1

L'énergie de d_{z^2} est la somme des contributions de chacun des ligands :

$$\Delta E = \sum A^2 \cdot e_{\sigma} = (1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1) e_{\sigma} = 3 e_{\sigma} = E(d_{z^2})$$

Les valeurs de A^2 , pour les orbitales d, sont réunies dans le tableau 1.16, en précisant les contributions de chaque ligand aux liaisons de type σ et de type π :

On obtient alors :

$$E(d_{x^2 - y^2}) = (0 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 0) e_{\sigma} = 3 e_{\sigma} = E(d_{z^2}) = E(e_g)$$

Dans le cas des orbitales π , on a également une intégrale de recouvrement S_{π} . Les énergies s'obtiennent en fonction de l'énergie e_{π} , définie par : $e_{\pi} = \beta S_{\pi}^2$.

TAB. 1.16

position du ligand sur la figure 1.25	z^2	$x^2 - y^2$	xz	yz	xy
1 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
2 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
3 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
4 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
5 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
6 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0

On calcule comme précédemment :

$$E(d_{xy}) = (0 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 0) e_{\pi} = 4 e_{\pi}$$

On trouve de même :

$$E(d_{xz}) = E(d_{yz}) = E(d_{xy}) = 4 e_{\pi} = E(t_{2g})$$

En fait, e_{π} est très faible et peut être assimilée à zéro.

On obtient, de la même manière, pour le tétraèdre :

$$E(x^2 - y^2, z^2) = 8/3 e_{\pi} \quad \text{et} \quad E(xy, xz, yz) = 4/3 e_{\sigma} + 8/9 e_{\pi}$$

On remarquera, dans le cas du tétraèdre, en négligeant ici aussi e_{π} , que l'ordre énergétique des orbitales ($x^2 - y^2, z^2$) et (xy, xz, yz) est inversé par rapport à l'octaèdre ; le paramètre Δ_T qui les sépare est plus faible que Δ_O dans les complexes octaédriques ($\Delta_T = 4/9 \Delta_O$), si bien que les complexes tétraédriques qui participent à la structure de base des spinelles sont toujours à haut spin.

4 Energie de stabilisation des orbitales moléculaires (ESOM)

Partons d'un complexe octaédrique d^0 (Ti^{4+}). On vient de voir que l'OM antiliante e_g^* était déstabilisée de $3e_{\sigma}$ par rapport au niveau 3d du métal. Cela signifie que l'OM liante e_g est stabilisée de la même valeur par rapport aux orbitales symétrisées des ligands et se trouve à $-3e_{\sigma}$ plus bas. Cette OM liante doublement dégénérée possède 2 doublets, soit 4 électrons, et l'énergie de stabilisation correspondante

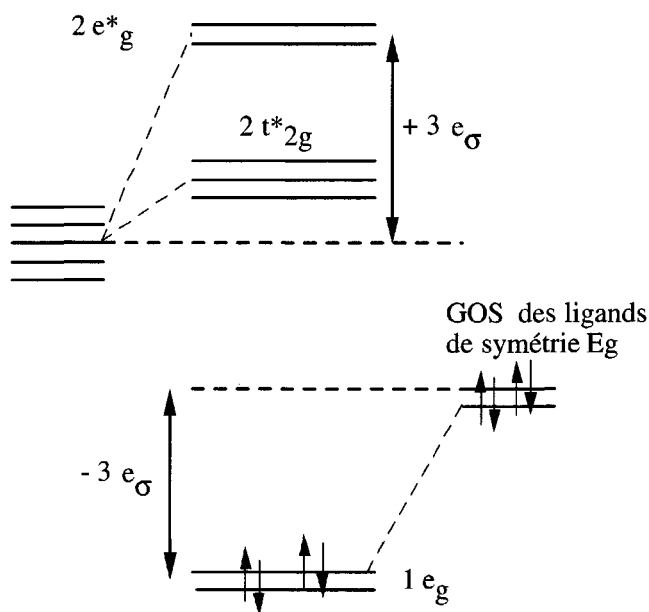


FIG. 1.33 - Énergie de stabilisation des OM. Les OM liantes $1 e_g$ sont stabilisées de $-3e_{\sigma}$ tandis que les OM antiliantes sont déstabilisées de $+3e_{\sigma}$. On a représenté les OM de type π correspondant aux OM $2 t^*_{2g}$ antiliantes dans le cas où les ligands sont donneurs π (oxydes, halogénures).

a pour valeur $-3e_{\sigma} \times 4 = -12 e_{\sigma}$; on l'appelle « énergie de stabilisation des orbitales moléculaires » (**ESOM**) ; elle est représentée sur la figure 1.33. En procédant de même pour les complexes tétraédriques, on obtient :

$$\text{ESOM} (T_d) = -2 \times 4 \times e_{\sigma}$$

Nous pouvons alors comparer les structures O_h et T_d , en négligeant $e_{\pi} = 0$. Les électrons d vont aller occuper, au fur et à mesure, les OM les plus basses pour aller vers les OM les plus élevées. Cette occupation va déstabiliser de plus en plus le système et on peut alors calculer l'énergie de stabilisation en symétrie O_h et T_d . Les énergies de stabilisation des orbitales (en unités e_{σ}), en fonction de leur taux d'occupation, sont réunies dans le tableau 1.17.

Il sera possible, à partir de ces valeurs, d'estimer les énergies des orbitales cationiques dans les oxydes spinelles (cf. chapitre 2). On peut alors prévoir, dans ces composés, l'occupation des sites octaédriques et tétraédriques par les différents cations, en fonction de leur énergie de stabilisation.

TAB. 1.17 – Energie de stabilisation des orbitales moléculaires, dans les complexes MO_6 , en fonction du nombre d'électrons d de l'élément de transition (unités e_0).

Nombre d'e ⁻ d	O _h haut spin	O _h bas spin	T _d haut spin
0	-12	-12	-8
1	-12	-12	-8
2	-12	-12	-8
3	-12	-12	-6,66
4	-9	-12	-5,33
5	-6	-12	-4
6	-6	-12	-4
7	-6	-9	-4
8	-6	-6	-2,66
9	-3	-3	-1,33
10	0	0	0

1.9 Théorie du champ cristallin

1 Définition

Bethe, en 1929, et Van Vleck, en 1932, ont proposé une interprétation de la structure des complexes par une interaction électrostatique entre le cation de l'élément de transition et les ligands qui sont considérés comme des anions. Considérons un complexe octaédrique formé de six ligands identiques L. Lors de la formation du complexe, quand un ligand s'approche du cation, il va interagir plus fortement avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, dirigées suivant les liaisons, qu'avec les trois autres orbitales d. En d'autres termes, partant des cinq orbitales d dégénérées de l'ion isolé, faisons agir un champ de charges négatives de symétrie sphérique, que l'on appelle le **champ cristallin**. Sous l'influence de ce champ, l'énergie de ces orbitales est relevée en raison de la répulsion entre ce champ négatif et les électrons des orbitales, mais les cinq orbitales restent dégénérées. Si le champ résulte maintenant de ligands réels, la symétrie n'est plus sphérique en raison du nombre limité de ligands et de leur distribution dans l'espace.

La répulsion entre le champ négatif créé par les ligands et les électrons va se faire sentir de manière plus intense dans la direction des ligands, donc plus avec les électrons de d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (orbitales de symétrie E_g) qu'avec les électrons d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (orbitales de symétrie T_{2g}). Il va donc y avoir séparation énergétique de ces deux types d'orbitales. Leur barycentre doit rester constant et l'écart énergétique entre elles est ici encore $\Delta_0 = 10 D_q$. On dit qu'il y a éclatement des orbitales sous

l'action du champ cristallin. Nous avons représenté, sur la figure 1.34, les orbitales et leur interaction avec les ligands, dans le plan xy , où l'orbitale dx^2-y^2 dirigée vers les ligands subit, de la part de ces derniers, une répulsion plus grande que l'orbitale d_{xy} . Nous avons schématisé, sur la figure 1.35, l'éclatement (*splitting*) des niveaux d dans le

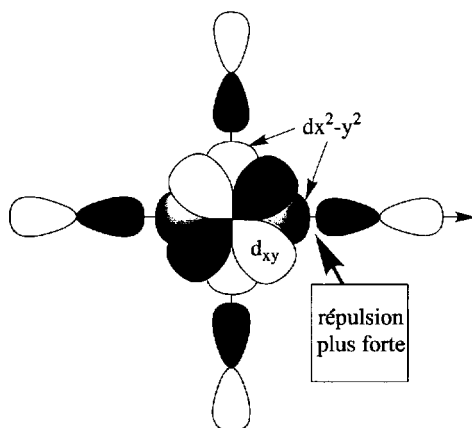


FIG. 1.34 – Les nuages électroniques des orbitales de symétrie e_g repoussent les ligands plus fortement que les orbitales de symétrie t_{2g} .

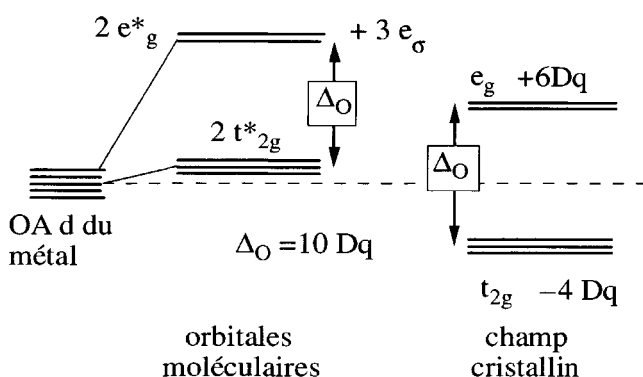


FIG. 1.35 – Eclatement des OA du métal sous l'action du champ cristallin initié par les ligands. La comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des orbitales moléculaires (ESOM) montre que, si l'écart Δ_O est le même, les positions des niveaux d'énergie sont bien différentes.

champ électrostatique des ligands. Pour maintenir la moyenne énergétique égale à zéro, on doit donc attribuer une énergie de $-4 D_q$ à chacune des trois orbitales t_{2g} et $+6 D_q$ à chacune des deux orbitales e_g . Nous avons comparé, sur cette figure, les deux méthodes (OM et champ cristallin). Dans les deux cas, l'écart énergétique entre les orbitales t_{2g} et e_g est le même et égal à $\Delta_o = 10 D_q = 3e_{\sigma}$.

2 Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)

Comme dans la méthode des OM, les électrons vont occuper les orbitales d'énergies les plus basses. Ainsi, dans le cas d'un complexe d^1 , l'électron va occuper l'orbitale t_{2g} dont l'énergie est plus basse de $-4 D_q$ par rapport au cation libre. On dit que l'énergie de stabilisation du champ cristallin est $ESCC = -4 D_q$. Dans le cas de complexes d^2 et d^3 , on a respectivement :

$$-4 D_q \times 2 = -8 D_q \quad \text{et} \quad -4 D_q \times 3 = -12 D_q$$

A partir de d^4 se repose le problème de la valeur de Δ_o par rapport à l'énergie de formation d'une paire électronique à spins antiparallèles P.

- a) Si $\Delta_o < P$, la répartition électronique est $(t_{2g})^3(e_g)^1$. On dit que l'on est en *champ faible* et l'énergie de stabilisation est :

$$ESCC = -4 D_q \times 3 + 6 D_q \times 1 = -6 D_q$$

- b) Si $\Delta_o > P$, la répartition électronique est $(t_{2g})^4(e_g)^0$. On dit que l'on est en *champ fort*. L'énergie de stabilisation est alors :

$$ESCC = -4 D_q \times 4 + P = -16 D_q + P$$

Etant donné qu'il faut, dans la plupart des cas, comparer le comportement du complexe suivant qu'il s'agit d'un champ faible ou d'un champ fort, on ne s'intéresse qu'aux nombres de paires électroniques relatives à un même cation. La référence est la situation de l'ion libre. Ainsi, dans le cas de d^6 , on écrira :

$$\begin{aligned} ESCC (\text{champ faible}) &= -4 D_q \\ \text{et } ESCC (\text{champ fort}) &= -24 D_q + 2 P \end{aligned}$$

On a réuni, dans le tableau 1.18, les énergies de stabilisation en champ fort et en champ faible, en fonction du nombre n d'électrons d de l'élément de transition.

TAB. 1.18 – Energie de stabilisation du champ cristallin de d^1 à d^{10} .

champ faible			champ fort		
n	configuration	ESCC	n	configuration	ESCC
1	t_{2g}^1	-4 Dq	1	t_{2g}^1	-4 Dq
2	t_{2g}^2	-8 Dq	2	t_{2g}^2	-8 Dq
3	t_{2g}^3	-12 Dq	3	t_{2g}^3	-12 Dq
4	$t_{2g}^3 e_g^1$	-6 Dq	4	t_{2g}^4	-16 Dq + P
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0 Dq	5	t_{2g}^5	-20 Dq + 2P
6	$t_{2g}^4 e_g^2$	-4 Dq	6	t_{2g}^6	-24 Dq + 2P
7	$t_{2g}^5 e_g^2$	-8 Dq	7	$t_{2g}^6 e_g^1$	-18 Dq + P
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	-12 Dq	8	$t_{2g}^6 e_g^2$	-12 Dq
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	-6 Dq	9	$t_{2g}^6 e_g^3$	-6 Dq
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0 Dq	10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0 Dq

L'énergie de formation d'une paire électronique à spins antiparallèles P peut être déterminée à partir des spectres d'absorption optique des ions libres. Lorsque le cation est impliqué dans un complexe, cette valeur est abaissée de 20 % car les énergies de répulsion sont diminuées du fait de la délocalisation des électrons sur les ligands. Nous avons reporté, dans le tableau 1.19, les valeurs de P (en $\text{cm}^{-1} = 1,1962 \cdot 10^{-2} \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour différents ions libres ; ces valeurs sont entre parenthèses lorsqu'ils sont associés à des ligands. On a aussi mis en italique les valeurs de Δ_o pour le ligand H_2O assimilé à l'ion O^{2-} dans les oxydes.

On constate qu'en général, H_2O (équivalent à O^{2-}) est un ligand à haut spin puisque $\Delta_o < P$, sauf pour Co^{3+} .

On aura remarqué que la méthode du recouvrement angulaire n'avait pas tenu compte de l'énergie de formation des paires

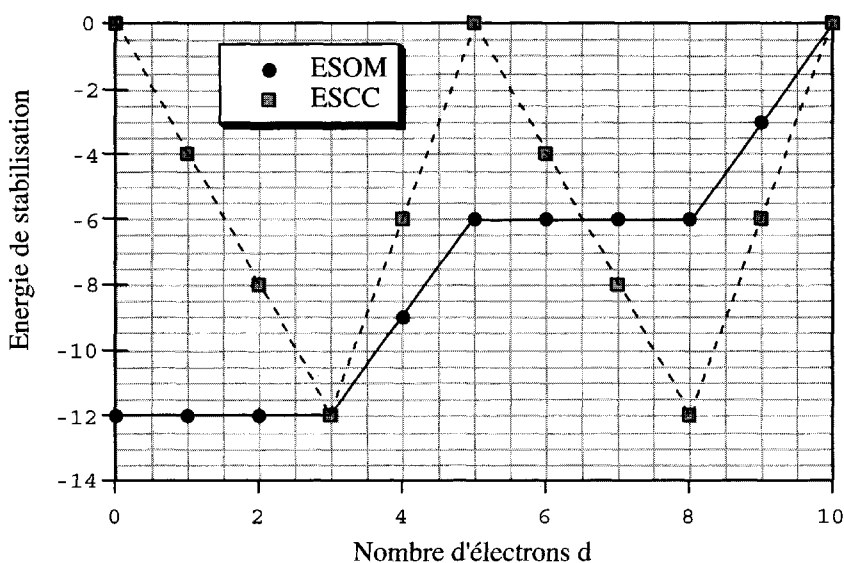
TAB 1.19 – Valeurs des énergies de formation de paires électroniques.

d^4	d^5	d^6	d^7
Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}
20 400 (16 320)	23 800 (19 040)	19 200 (15 300)	20 800 (16 600)
<i>1 400</i>	<i>7 500</i>	<i>10 000</i>	<i>10 000</i>
Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	
25 200 (20 160)	29 900 (23 920)	23 600 (18 900)	
<i>17 600</i>	<i>14 000</i>	<i>21 000</i>	

TAB. 1.20 – Comparaison de l'ESOM et de l'ESCC.

	ESOM(en e_σ)	ESCC(en Dq)
$d^0(\text{Ca})$	-12	0
$d^1(\text{Sc})$	-12	-4
$d^2(\text{Ti})$	-12	-8
$d^3(\text{V})$	-12	-12
$d^4(\text{Cr})$	-9	-6
$d^5(\text{Mn})$	-6	0
$d^6(\text{Fe})$	-6	-4
$d^7(\text{Co})$	-6	-8
$d^8(\text{Ni})$	-6	-12
$d^9(\text{Cu})$	-3	-6
$d^{10}(\text{Zn})$	0	0

à spins antiparallèles. En effet, c'est une méthode où l'on ne tient pas compte des corrélations électroniques. On a comparé, dans le tableau 1.20, les valeurs de l'ESOM (en unités $e_\sigma = \beta S^2_\sigma$) et de l'ESCC (en unités Dq).

FIG. 1.36 – Comparaison des énergies de stabilisation des orbitales moléculaires (ESOM), en unités e_σ , et du champ cristallin (ESCC), en unités Dq.

Nous avons reporté, sur la figure 1.36, les énergies de stabilisation ESOM (en unité e_σ) et ESCC (en unité Dq). Ces courbes sont caractéristiques car elles montrent une évolution ou une périodicité dans le modèle du champ cristallin que l'on retrouve pour toutes les grandeurs physico-chimiques liées aux éléments de transition.

1.10 Effet Jahn-Teller

Considérons un complexe d^1 . L'unique électron du cation est sur une OA t_{2g} qui est, par exemple, l'OA d_{xy} (cf. figure 1.37). Cet électron va repousser plus fortement les ligands $L_1L_2L_3L_4$, qui sont dans le plan xy , que les ligands L_5L_6 (cf. figure 1.23). Les distances métal M-ligand L sont alors telles que $ML_1 = ML_2 = ML_3 = ML_4 > ML_5 = ML_6$. On dit que l'octaèdre est écrasé : il y a **distorsion** (cf. figure 1.38). Cet effet, appelé effet Jahn-Teller, se produit à chaque fois que la configuration électronique de l'atome central contient des orbitales dégénérées inégalement occupées. Ce sera le cas de d^2 avec $(t_{2g})^2$ ou de d^5 bas spin avec $(t_{2g})^5$, mais non de d^3 avec $(t_{2g})^3$ ou de d^5 haut spin avec $(t_{2g})^3(e_g)^2$. La distorsion représentée sur la figure 1.38 est fortement exagérée. L'effet inverse de l'écrasement est l'étirement de l'octaèdre.

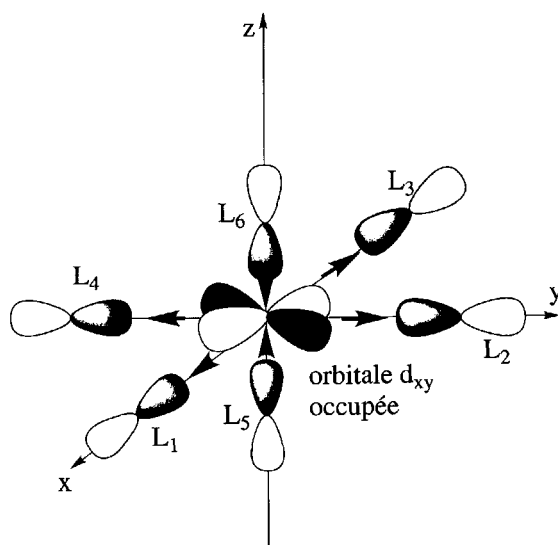


FIG. 1.37 – Effet Jahn-Teller dans le cas d'un cation dont seule l'orbitale d_{xy} est occupée et distorsion de l'octaèdre : l'orbitale d_{xy} occupée repousse les nuages électroniques des ligands équatoriaux (L_1-L_4) mais reste sans effet sur les ligands apicaux L_5 et L_6 qui se retrouvent donc plus près du métal.

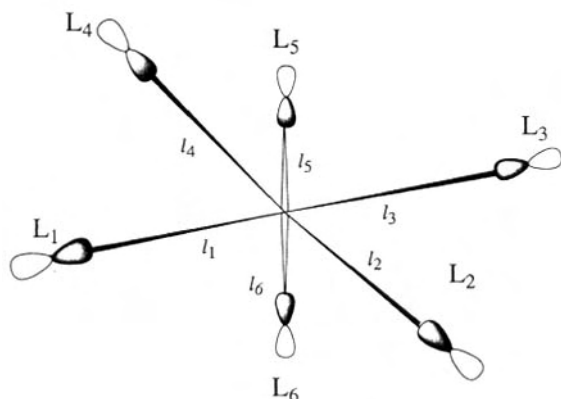


FIG. 1.38 – Les distances métal-ligands l_1 – l_4 sont plus grandes que les distances l_5 – l_6 en raison de la répulsion plus grande provoquée par l'OA d_{xy} sur les ligands L_1 – L_4 .

Le théorème de Jahn et Teller établit que, pour une occupation non symétrique des orbitales, la molécule doit subir une distortion de manière à abaisser la symétrie, à faire disparaître la dégénérescence et à abaisser l'énergie.

Le système passe de la symétrie O_h à la symétrie D_{4h} . Le niveau triplement dégénéré t_{2g} éclate en deux sous-niveaux qui sont b_{2g} et e_g , comme le confirme la table de caractères du groupe D_{4h} . Comme il n'y a qu'un seul électron, supposons que celui-ci aille sur l'orbitale b_{2g} (d_{xy}) dont l'énergie doit alors être plus basse que l'énergie de l'orbitale t_{2g} . De plus, comme l'énergie moyenne doit rester constante, c'est l'énergie de l'orbitale e_g (vide) qui doit remonter. Si l'on désigne par δ_1 cette séparation énergétique, l'énergie de l'orbitale b_{2g} est abaissée de $-2/3 \delta_1$, tandis que celle de l'orbitale e_g est relevée de $+1/3 \delta_1$. Nous avons représenté, sur la figure 1.39, le diagramme énergétique correspondant. On remarquera que la séparation en énergie est transposée aux orbitales e_g . C'est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui, étant dans le même plan que l'orbitale d_{xy} , a son énergie abaissée d'une quantité $-1/2 \delta_2$. L'autre orbitale a son énergie relevée de $+\delta_2$. Les deux quantités δ_1 et δ_2 sont très inférieures à Δ_o .

Cet effet est surtout observé avec les ions Cr^{2+} et Mn^{3+} qui ont la configuration $d^4 (t_{2g})^3(e_g)^1$ et $Cu^{2+} (3d^9)$. Les conséquences sont importantes car il y a de fortes distortions du réseau cristallin dans lesquels ces ions

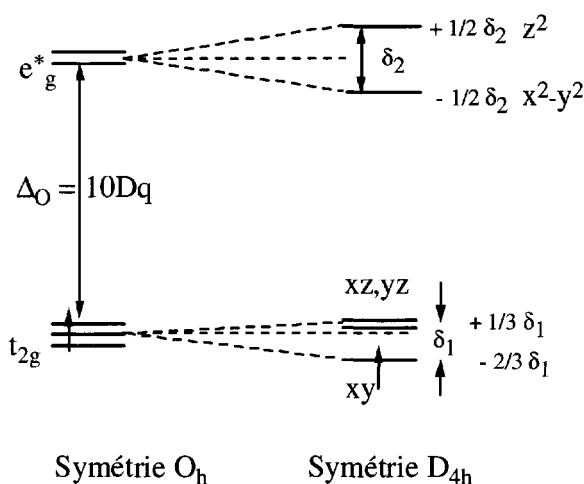


FIG. 1.39 – Conséquences de l'effet Jahn-Teller sur le diagramme d'OM d'un cation d^1 , dont seule l'OA d_{xy} est occupée, qui passe de la symétrie O_h à la symétrie D_{4h} .

sont impliqués. Il est également remarquable que les effets extraordinaires, tels que la magnétorésistance géante dans le cas des manganites et la supraconductivité des cuprates, semblent être liés à cet effet. Ce dernier est une observation expérimentale dont le sens de la distorsion ne peut être prévu. Ainsi, on observe, pour les composés simples du chrome et du manganèse, les distorsions suivantes :

CrF_2	4 F à 200 pm	2 F à 243 pm	étirement de l'octaèdre
KCrF_3	2 F à 200 pm	4 F à 214 pm	écrasement de l'octaèdre
MnF_3	2 F à 179 pm	2 F à 209 pm	étirement de l'octaèdre
	2 F à 191 pm		

Considérons maintenant un complexe où le cation a presque toutes ses orbitales occupées. C'est le cas de Cu^{2+} ($3d^9$) où les orbitales t_{2g} sont totalement occupées. Supposons alors que deux électrons occupent l'orbitale d_{z^2} et qu'un électron se trouve sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Les électrons provenant des ligands vont subir une répulsion plus grande de la part de l'orbitale d_{z^2} (doublement occupée) que de la part de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Il y a élancement de l'octaèdre. Ceci est observé expérimentalement avec :

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ où $\text{ML}_1 = \text{ML}_2 = \text{ML}_3 = \text{ML}_4 = 207 \text{ pm} < \text{ML}_5 = \text{ML}_6 = 262 \text{ pm}$
 et CuF_2 (CuCl_2) où $\text{ML}_1 = \text{ML}_2 = \text{ML}_3 = \text{ML}_4 = 193 \text{ pm}$ (230 pm)
 et $\text{ML}_5 = \text{ML}_6 = 227 \text{ pm}$ (295 pm)

Exercices

Exercice 1.1

Pauling a défini l'électronégativité d'un atome comme une mesure de son pouvoir d'attirer les électrons à lui.

Allred et Rochow ont proposé de prendre comme mesure absolue de l'électronégativité d'un atome dans une molécule la force d'attraction électrostatique F s'exerçant entre la charge effective Z_{eff} et un électron supplémentaire placé dans le groupe de Slater le plus externe. Cet électron est supposé se situer à une distance r du noyau égale au rayon covalent r_{cov} de l'atome.

- 1°) Tracer la courbe « électronégativité de Pauling χ^P » en fonction de $Z_{\text{eff}}/r_{\text{cov}}^2$ pour les atomes suivants, dont on donne la valeur de r_{cov} (en pm) :

Li(122,5), Be(89), B(80), C(77), N(74), O(74), F(72), Si(117), P(110), S(104) Cl(99).

Les valeurs de χ^P sont :

Li(1), Be(1,5), B(2), C(2,5), N(3,05), O(3,5), F(4), Si(1,9), P(2,15), S(2,06), Cl(3).

- 2°) Dire pourquoi la définition de Allred et Rochow est plausible.

Exercice 1.2

Détermination du transfert de charge dans l'iodure de baryum BaI_2 par la méthode de Sanderson :

- 1°) Calculer l'électronégativité intermédiaire $\langle \chi \rangle$, moyenne géométrique des électronégativités atomiques après leur égalisation. En déduire la variation $\Delta\chi = \langle \chi \rangle - \chi^S$ de chaque élément après formation de la molécule.
- 2°) En déduire $\Delta\chi_C$, variation de χ^S quand l'élément acquiert une charge entière (charge formelle), et en déduire le transfert de charge entre atomes dans le solide. Calculer le rayon ionique de Sanderson. On donne pour chacun des éléments :

	χ^S	r_C (pm)	Paramètre de Sanderson B
Ba	0,78	198	34,8
I	3,84	133	138,4

- 3°) Comparer le transfert de charge obtenu avec la valeur trouvée par la méthode de Mulliken-Jaffé. Données : Ba ($a = 2,79$ volts, $b = 3,93$ volts par électron) et I ($a = 10,26$ volts, $b = 9,38$ volts par électron).

Exercice 1.3

A partir du tableau 1.16, calculer l'énergie des orbitales d du cuivre quand celui-ci est entouré de 4 ligands distribués selon un plan carré. Comparer l'énergie de stabilisation des orbitales moléculaires de cette géométrie avec l'ESOM de l'octaèdre.

Exercice 1.4

Dans le composé KCrF_3 , le chrome possède un nombre de coordination 6. L'analyse structurale permet d'obtenir les distances Cr-F : on localise 2 atomes de fluor à 200 pm de l'atome de chrome et 4 atomes de fluor distants de 214 pm. Expliquer cet écrasement de l'octaèdre. Par contre, dans K_2CuF_4 , on observe une elongation de l'octaèdre avec 4 atomes de fluor à 192 pm de l'atome de cuivre et 2 atomes de fluor à 222 pm. Quelle est la différence avec le premier cas ? En déduire les diagrammes d'orbitales moléculaires en accord avec ces deux résultats.

This page intentionally left blank

Chapitre 2

Structures cristallines. Energie réticulaire

LES CRISTAUX SONT des solides présentant des formes géométriques régulières limitées par des faces brillantes et planes. Dès 1664, Hooke avait suggéré que la régularité de leur forme externe pouvait être liée à un ordre interne, bien que la notion d'atome, imaginée par les philosophes grecs Leucippe d'Elée et son élève Démocrite d'Abdère (V^e siècle avant J.-C.), ait disparu des mémoires. La science des cristaux naquit véritablement en 1669 avec le danois Nicolas Sténon (Niels Stensen) qui publia l'ouvrage *Des corps solides, emprisonnés par la nature en d'autres corps solides*. Jusqu'alors, on considérait que le quartz, ou cristal de roche, provenait du « feu du ciel ou de la glace ». Sténon émit l'idée que « le quartz pousse comme les sels de l'eau et que, tout comme le quartz s'est solidifié à partir d'un liquide, il peut être de nouveau liquéfié, si l'on utilise un liquide approprié ». Quatre ans plus tard, le physicien anglais Robert Boyle confirmait, par de nouvelles observations, les hypothèses de Sténon. En fait, celui-ci avait étudié des cristaux de quartz provenant de gisements différents et tracé le contour des faces de chaque cristal. Il a alors remarqué que l'angle entre des faces similaires des différents cristaux était identique, comme on peut le voir sur trois cristaux de quartz naturel (cf. figure 2.1a). C'est ainsi que Sténon découvrit *la loi de l'invariabilité des angles des cristaux*, selon laquelle « dans différents cristaux d'une même matière, la grandeur et la forme des faces, leurs distances respectives et leur nombre peuvent varier, mais les angles entre les faces correspondantes restent égaux entre eux ». La loi de constance des angles se retrouve dans les écrits de son maître Erasme Bartholin (1625-1698), du Hollandais Antoine Leeuwenhoeck (1632-1723), inventeur du microscope, et du célèbre

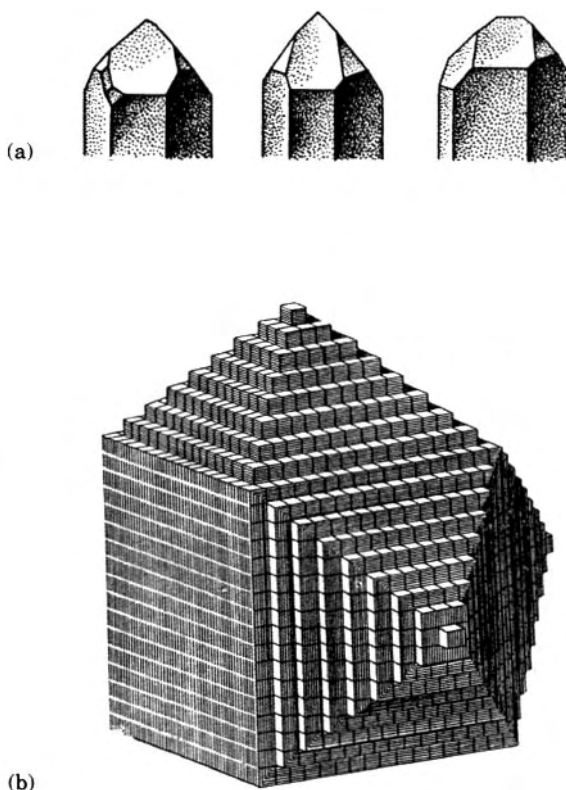


FIG. 2.1 – Observations de Sténon et modèle de Haüy. a) Trois cristaux de quartz naturel, étudiés par Sténon, montrant des dimensions et des développements variables des faces, mais possédant des angles constants entre ces faces. b) Structure d'un cristal selon Haüy. Les minuscules briques élémentaires cubiques forment un cristal octaédrique.

astronome Johannes Kepler (1571-1630). L'académicien russe Mikhaïl Lomonossov, dans sa thèse *De la genèse et de la nature du salpêtre*, entreprise à l'occasion d'un concours ouvert par l'Académie des Sciences de Prusse, à Berlin, en 1748, expose à son tour la loi de constance des angles en donnant une explication fondée sur sa théorie de la structure des cristaux. Selon lui, les cristaux de salpêtre doivent être constitués de minuscules particules, ou *corpuscules* sphériques, qui se juxtaposent. A la même époque, le minéralogiste français Jean-Baptiste-Louis Romé de Lisle avait pris connaissance des travaux de Sténon, mais par l'intermédiaire d'une traduction incomplète. En effet, le traducteur avait cru bon de rejeter tout ce qui concernait la loi de constance des angles. Une

fois de plus, indépendamment de ses prédécesseurs, Romé de Lisle énonça la loi de constance des angles et, en 1783, dans la deuxième édition de sa *Cristallographie*, il put déjà donner la description de 500 cristaux. A la fin du XVIII^e et au début du XIX^e siècle, René-Just Haüy (1743-1822), grâce à l'observation du clivage de cristaux de calcite, établit la théorie de la structure des systèmes cristallins. A cette occasion, Haüy conclut qu'en brisant un cristal en éclats de plus en plus petits, on peut aboutir à des briques élémentaires polyédriques. Ce sont ces briques élémentaires, que l'on appellera mailles, qui, en s'accolant, forment les cristaux (cf. figure 2.1b).

Il est à noter que Huygens, étudiant la biréfringence des cristaux en 1677, en était arrivé aux mêmes conclusions. La théorie définitive des structures cristallines fut établie par un officier de marine français, Bravais (1811-1863), à partir de leur anisotropie et de leur symétrie.

Les solides cristallisés, par opposition aux composés amorphes, peuvent être regardés comme un ensemble régulièrement ordonné d'atomes. Ces atomes eux-mêmes sont assimilés à des sphères dures de tailles variables selon les dimensions de l'atome considéré, son état de valence et son nombre de coordination.

2.1 Réseau périodique d'atomes. Empilements de sphères

Un cristal idéal est caractérisé à partir d'un ensemble de points appelé **réseau**. Ces points constituent les nœuds du réseau et sont définis à partir d'une origine quelconque O, elle-même nœud du réseau. Le réseau de **Bravais** tridimensionnel est décrit par 3 vecteurs de translations **a**, **b** et **c**, non coplanaires. Ce sont les vecteurs fondamentaux ou vecteurs de base. Les divers nœuds M du réseau se déduisent du premier (O) par la translation :

$$\mathbf{OM} = \mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

où m, n et p sont des nombres entiers. Deux points quelconques du réseau sont ainsi reliés par un tel vecteur T. Chaque nœud du réseau comprend un groupe d'atomes, appelé **motif**. Ces motifs doivent être identiques en composition, orientation et position des atomes. Un motif est constitué par exemple d'un atome de calcium et de 2 atomes de fluor dans la fluorine CaF₂. On a donc :

$$\text{Cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$

Un parallélépipède, construit à partir des vecteurs de base **a**, **b** et **c**, est appelé maille élémentaire. Cette maille correspond au plus petit volume possible d'un réseau de Bravais. Une telle maille peut aussi être construite en reliant un nœud du réseau à tous ses voisins et en traçant les plans médiateurs des segments obtenus. Le plus petit volume enfermé entre ces plans est la maille élémentaire de **Wigner-Seitz**.

Dans un cristal, les atomes peuvent être considérés comme des sphères rigides réparties dans des plans empilés les uns sur les autres. Il existe deux manières de réunir ces sphères dans un même plan (cf. figure 2.2).

La première consiste à les placer tout d'abord dans un plan, suivant un quadrillage orthogonal ; dans ce cas, chaque sphère est entourée de quatre autres sphères. Un tel **empilement** est dit **non compact** et conduit à la **structure cubique simple (CS)**. L'autre manière consiste à considérer une rangée de sphères de référence et à placer les sphères des deux rangées adjacentes dans les creux de cette rangée de référence. Dans ces conditions, chaque sphère est entourée de six sphères plus proches voisines. On voit que l'entourage de chaque sphère est plus dense que dans le premier cas. On dit que l'on a un **empilement compact**.

Considérons un plan formé de sphères présentant un assemblage compact ; on constate alors que si l'on prend un atome quelconque comme atome de référence (atome A central de la figure 2.2), il est entouré de six atomes plus proches voisins, répartis suivant un hexagone. Ces sept atomes sont tangents entre eux et laissent apparaître six creux que l'on peut classer en trois sites (α) et trois sites (β) alternés. Appelons plan A ref ce plan de référence (cf. figure 2.3).

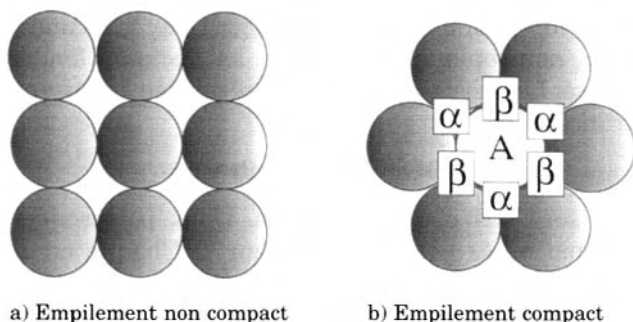


FIG. 2.2 – a) Empilement non compact de sphères : dans un plan, chaque sphère possède 4 autres sphères plus proches voisines, soit 6 sphères plus proches voisines dans l'espace. b) Empilement compact de sphères : chaque sphère possède 6 plus proches voisines dans le plan ou 8 dans l'espace. La sphère de référence (A) est entourée de 6 interstices disposés alternativement, répertoriés α et β .

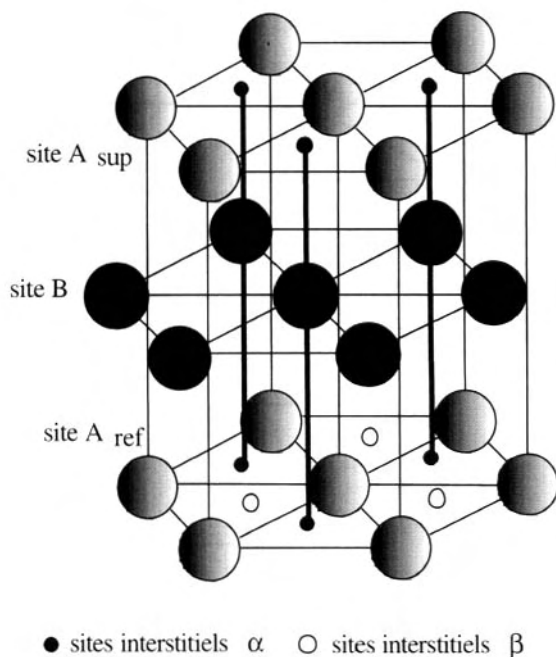


FIG. 2.3 – Empilement hexagonal compact : les atomes du plan A supérieur se trouvent à la verticale des atomes du plan A de référence (A_{ref}).

Si l'on vient disposer au-dessus de ce plan de référence un deuxième plan B, les sphères constituant ce plan vont se positionner dans les creux du plan A. Le deuxième plan B, constitué de sphères identiques, va se placer de telle manière que ses atomes vont se loger soit dans les sites α , soit dans les sites β . Supposons qu'ils viennent se placer dans les sites α . Le troisième plan C peut alors se positionner de deux manières différentes :

- ses atomes se localisent à la verticale des atomes du plan A considéré comme horizontal (cf. figure 2.3), auquel cas le plan C est équivalent au plan A ($C \equiv A \text{ sup}$) et l'on a la séquence ABABABA... Cette structure est appelée **hexagonale compacte (HC)** ;
- ses atomes se localisent à la verticale des sites α du plan A ; ils constituent alors un plan dont les sphères ne sont plus à la verticale des sphères de A et forment ainsi une séquence ABCABCABC...

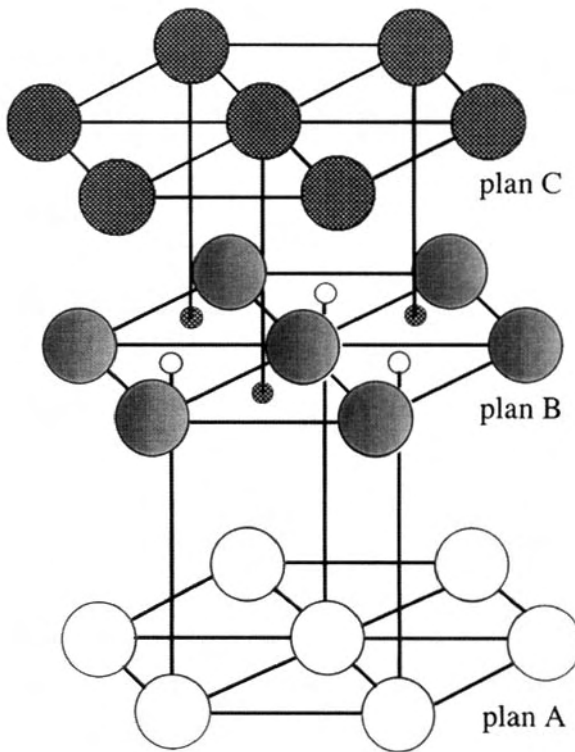


FIG. 2.4 – Empilement cubique faces centrées : les atomes du plan C se trouvent à la verticale des sites α du plan A.

(cf. figure 2.4). Cette structure est appelée **cubique face centrée (CFC)**. Ces deux types de structures sont adoptés par la plupart des métaux à l'état solide.

Les vides localisés entre les sphères peuvent accueillir des atomes plus petits. Ce sont les sites **interstitiels** du réseau cristallin (cf. figure 2.5). Ils sont de deux types suivant le nombre d'atomes du réseau qui les entourent.

- Chaque site est entouré de quatre atomes du réseau répartis selon un tétraèdre, formant un **site tétraédrique (T)**.
- Chaque site est entouré de six atomes constituant un **site octaédrique (O)**.

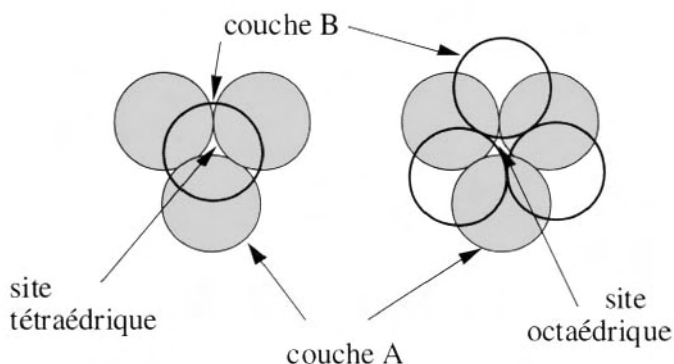


FIG. 2.5 – Les deux types de sites interstitiels caractérisés par leur environnement, soit tétraédrique, soit octaédrique.

2.2 Structures cristallines des corps composés

Les corps que nous allons considérer comportent au moins deux types d'atomes différents. Leur formule la plus simple est donc A_xB_y . La différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes va créer des interactions électrostatiques qui seront d'autant plus importantes que $\Delta\chi$ sera plus grande. Une structure cristalline peut alors être définie par :

1. un empilement constitué par les atomes les plus gros, en l'occurrence les anions B de rayon R^- . Cet empilement est caractérisé par le nombre d'anions par maille. C'est lui qui constitue le sous-réseau anionique, formant :
 - soit une structure non compacte,
 - soit une structure compacte de type HC ou CFC ;
2. les ions plus petits, en général les cations A de rayons r^+ , occupent les sites interstitiels O ou T du réseau anionique. Il y a autant de sites O que de sphères dans l'empilement et deux fois plus de sites T.

Néanmoins, les vides interatomiques du réseau ne peuvent pas être occupés par des atomes de n'importe quelle taille. Si l'on considère un ensemble formé par quatre atomes tangents, il n'est pas possible d'y insérer un atome trop petit, l'ensemble formant un système thermodynamiquement instable. L'association idéale est constituée d'un atome

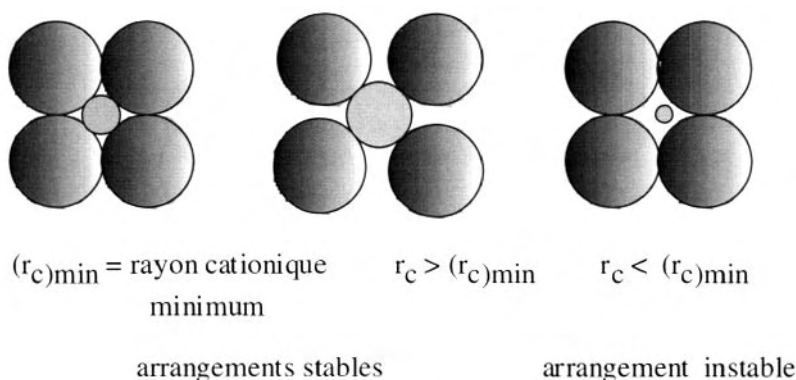


FIG. 2.6 – Arrangements stables et instables dépendants des tailles relatives du cation et de l'anion.

interstitiel tangent aux quatre sphères du réseau, elles-mêmes tangentes entre elles. De même, il est possible d'y insérer un cation de taille plus élevée de manière à écarter les atomes du réseau qui ne sont alors plus tangents entre eux. Ces trois cas sont représentés sur la figure 2.6.

On montre, par des considérations géométriques simples, que le rapport des rayons ioniques $\rho = r^+ / r^-$ doit avoir une valeur minimum. Les sites interstitiels occupés doivent respecter les valeurs de ρ suivantes :

sites cubiques (empilement non compact)	$0,732 < \rho < 1$
sites octaédriques	$0,414 < \rho < 0,732$
sites tétraédriques	$0,225 < \rho < 0,414$

S'il existe un ρ minimum, il n'y a pas de ρ maximum. Ainsi, il pourrait y avoir occupation de sites tétraédriques pour $\rho > 0,414$.

1 Structures des composés AB et dérivés

Structures correspondant à l'occupation des sites cubiques ($0,732 < \rho < 1$)

Structure chlorure de césium CsCl Le cation alcalin Cs^+ est un gros cation, si bien que le rapport ρ est égal à 0,934. La grande différence d'électronégativité $\Delta\chi = 2,37$ entraîne un degré d'ionicté de 75 % et les interactions entre atomes sont fortement électrostatiques. Le sous-réseau anionique est un réseau cubique simple et les ions Cs^+ occupent

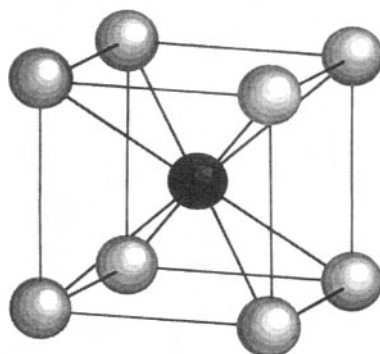


FIG. 2.7 – Structure CsCl. Le sous-réseau anionique (sphères claires) forme un réseau cubique simple. Les ions césium (sphère foncée) occupent les sites cubiques formant aussi un sous-réseau cubique simple.

tous les sites cubiques formant aussi un réseau cubique simple. Sa structure est représentée sur la figure 2.7. Le nombre de motifs par maille est $Z = 1$. La coordinence des atomes de césium entre eux et des atomes de chlore entre eux est donc :

$$\text{Cs/Cs} = \text{Cl/Cl} = [6]$$

Par contre, la coordinence des atomes entre sites différents est :

$$\text{Cs/Cl} = \text{Cl/Cs} = [8]$$

Structures correspondant à l'occupation des sites octaédriques ($0,414 < r < 0,732$)

a) *Structures cubiques faces centrées.*

– NaCl et dérivés

Le chlorure de sodium NaCl

Ici aussi, la différence d'électronégativité $\Delta\chi = 2,23$ implique un caractère ionique important (71 %). Le rapport ρ étant égal à 0,536, le sous-réseau anionique est cubique faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques de ce sous-réseau anionique formant également un sous-réseau CFC (cf. figure 2.8). Les deux réseaux étant identiques, les coordinences sont :

$$\text{Na/Na} = \text{Cl/Cl} = [12]$$

et

$$\text{Na/Cl} = \text{Cl/Na} = [6]$$

Le nombre de motifs par maille est $Z = 4$.

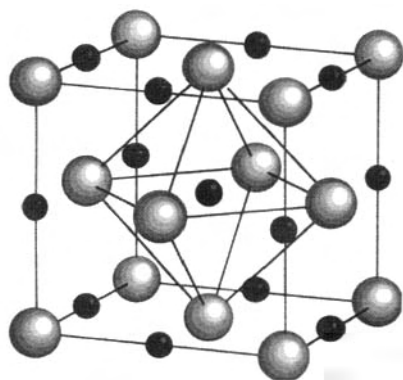


FIG. 2.8 – Structure NaCl. Le sous-réseau anionique (sphères claires) est CFC. Les ions sodium (sphères foncées) forment également un sous-réseau CFC.

C'est une structure très répandue qui est celle d'un grand nombre d'halogénures MX, de monoxydes MO, de carbures et de nitrures d'éléments de transition.

Structures dérivées de la structure NaCl

Deux oxydes $A^{II}O$ et $B^{II}O$ ou A^I_2O et $A^{III}_2O_3$ peuvent réagir pour former des oxydes doubles ABO_2 , de structures variées, selon les rayons ioniques des deux cations et la température. A basse température, les cations sont ordonnés, tandis qu'à haute température, ils sont répartis aléatoirement sur les sites cationiques. Pour définir ces structures, on prend un anion oxygène de référence qui va être entouré de 6 cations (3A et 3B). Les deux arrangements ordonnés possibles sont représentés sur la figure 2.9.

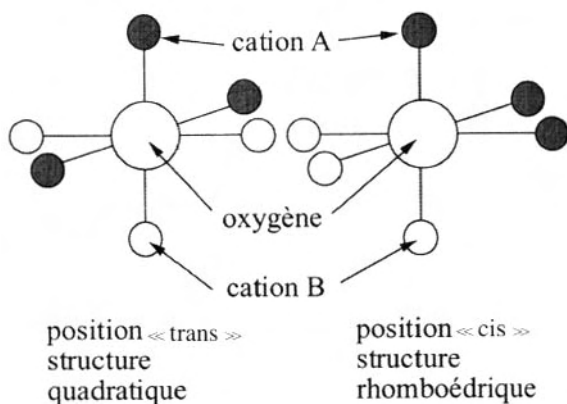


FIG. 2.9 – Les deux types d'environnement d'un atome d'oxygène par deux cations différents A et B dans les oxydes ABO_2 .

Considérons un octaèdre constitué par un atome d'oxygène central entouré par 3 cations A et 3 cations B. Les sites verticaux de l'octaèdre sont occupés par un cation A et un cation B. Mais, dans le plan carré de cet octaèdre, les cations A (et B) peuvent être en position « trans », auquel cas on aboutit à une structure quadratique, ou en position « cis », conduisant à une structure rhomboédrique. On a alors les arrangements suivants :

- *Structure désordonnée* : C'est le cas de $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (CFC). Les atomes de Li et de Fe occupent indistinctement les sites cationiques de manière désordonnée (cf. figure 2.10a). Il est remarquable que deux cations de valences différentes et de tailles différentes peuvent s'associer dans cette structure NaCl commune.

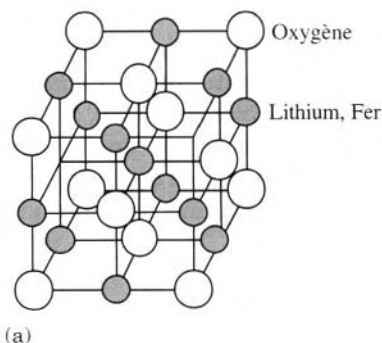


FIG. 2.10a – Structure de $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (CFC). Les atomes de Li et de Fe occupent indistinctement les sites cationiques.

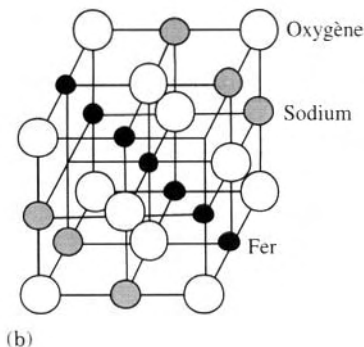


FIG. 2.10b – Structure de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ rhomboédrique. Les atomes de fer et de sodium se répartissent sur des plans parallèles induisant des propriétés bidimensionnelles.

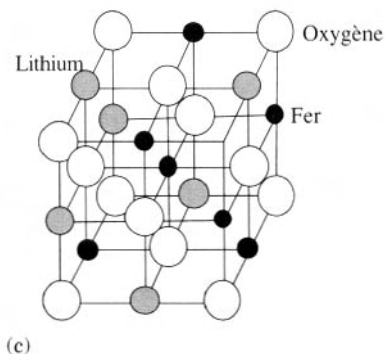


FIG. 2.10c – Structure de $\gamma\text{-LiFeO}_2$ quadratique.

– Structures ordonnées :

- structure rhomboédrique : α -NaFeO₂. On remarquera, dans ce cas, l'alternance des plans fer et des plans sodium pouvant conduire à des propriétés physiques bidimensionnelles (cf. figure 2.10b) ;
- structure quadratique : γ -LiFeO₂, LiScO₂, LiInO₂, avec les paramètres c et a tels que $c \approx 2a$ (cf. figure 2.10c).

– Delafossites

Ce sont des structures très particulières pouvant associer deux métaux de transition dont l'un possède une coordination deux et l'autre une coordination six (cf. figure 2.11).

C'est le cas de CoPtO₂, où non seulement le platine est en coordination deux, mais se trouve aussi à l'état monovalent. Il existe ainsi un certain nombre de composés dans lesquels un élément de transition est à l'état monovalent, ce qui est peu courant. C'est également le cas de PdCoO₂, CuCoO₂, CuFeO₂, AgCoO₂, AgInO₂, AgGaO₂. A cela s'ajoutent des propriétés électriques bidimensionnelles remarquables, avec une conductivité

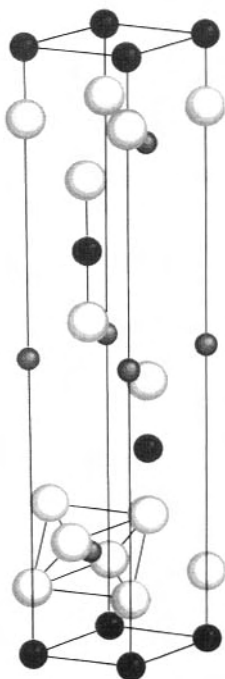


FIG. 2.11 – Structure delafossite de l'oxyde CoPtO₂ : Les atomes de platine (sphères noires) sont en coordination 2 tandis que les atomes de cobalt (sphères grises) sont en coordination 6. Cette forte anisotropie entraîne des propriétés bidimensionnelles.

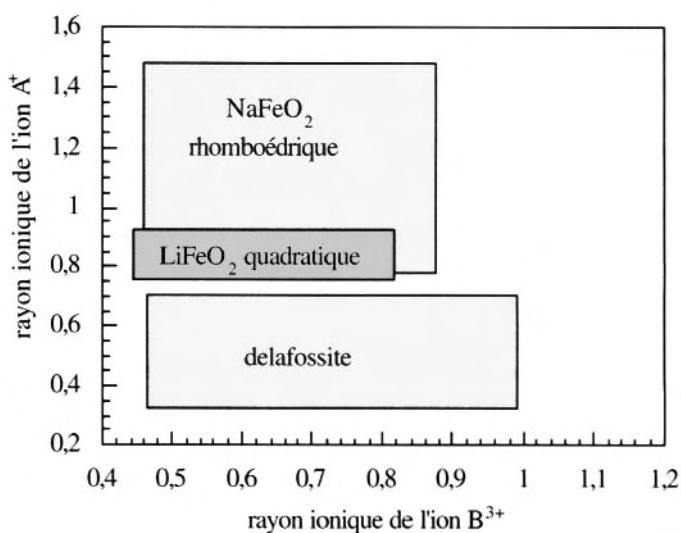


FIG. 2.12 – Carte de structure des composés ABO_2 montrant les différents domaines de stabilité en fonction des rayons cationiques.

métallique selon une direction, et des propriétés isolantes perpendiculairement à cette direction. Il existe aussi des associations de cations divalents comme dans $BaHgO_2$; cet oxyde apparaît comme principale impureté lors de la synthèse des supraconducteurs à base de Cu et Hg et il est très stable.

On a reporté, sur la figure 2.12, les domaines d'existence de ces différentes structures ABO_2 en fonction des rayons cationiques de A et de B exprimés en Å.

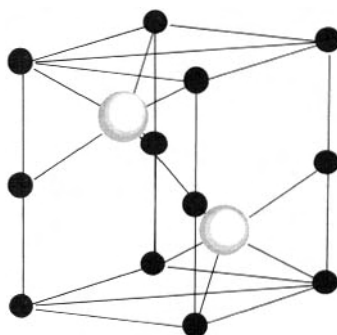


FIG. 2.13 – Structure de l'arséniure de nickel $NiAs$. Les atomes de nickel (sphères noires) forment un sous-réseau hexagonal simple tandis que les atomes d'arsenic (sphères claires) sont distribués selon un réseau hexagonal compact.

b) Structures hexagonales compactes. Arséniure de nickel NiAs

Dans ce composé, la très faible différence d'électronégativité (0,2) implique un caractère covalent majoritaire (moins de 2 % d'ionicté). Les atomes d'arsenic forment un sous-réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par des atomes de nickel formant un sous-réseau hexagonal simple HS (cf. figure 2.13). Le nombre de motifs NiAs par maille est :

$$Z = 2$$

La coordinence des atomes d'arsenic dans le réseau HC est :

$$\text{As/As} = [12]$$

Dans le sous-réseau HS des atomes de nickel, un atome est entouré de 6 voisins dans le même plan et, dans la direction perpendiculaire, de 2 voisins, si bien que la coordinence est :

$$\text{Ni/Ni} = [6 + 2]$$

Les coordinences des atomes de nickel et d'arsenic, l'un par rapport à l'autre, sont les mêmes :

$$\text{Ni/As} = \text{As/Ni} = [6]$$

Cette coordinence des atomes de nickel, au centre d'un prisme droit à base triangulaire, autorise des liaisons métal-métal le long de l'axe c du cristal. Ce type de liaison confère des propriétés métalliques aux matériaux qui adoptent cette structure. C'est le cas de composés inter-métalliques tels que CuSn, AuSn, FeSn, NiSn, PdSn, PtSn, PtPb, MnBi, NiBi et PtBi. C'est également le cas pour les tellurures, séléniures, antimoniures et arséniures : CrSe, CrTe, CoSe, CoTe, CoSb, PdTe, MnAs. Tous les tellurures sont métalliques.

Structures correspondant à l'occupation des sites tétraédriques ($0,225 < p < 0,414$)

a) Structures cubiques faces centrées. ZnS blende

Le sulfure de zinc ZnS, variété blende ($p = 0,402$) La blende est la forme cubique du sulfure de zinc, qui constitue un important minerai de ce métal. Elle contient souvent de l'argent et quelquefois du germanium. Elle est, en général, associée dans la nature à la pyrite de fer FeS et à la galène PbS (filons B-P-G). La différence d'électronégativité (0,93) induit un caractère ionique de seulement 21 %.

Les atomes de soufre forment un réseau CFC, tandis que les atomes de Zn vont occuper la moitié des sites tétraédriques (cf. figure 2.14). Le nombre de motifs est $Z = 4$ et la coordinence des atomes est :

$$\text{Zn/S} = \text{S/Zn} = [4]$$

et

$$\text{S/S} = \text{Zn/Zn} = [12]$$

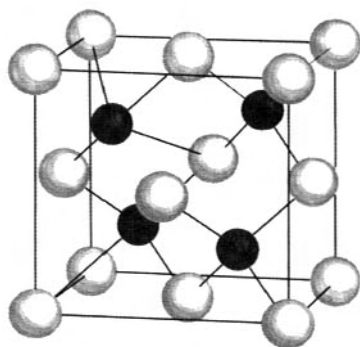


FIG. 2.14 – Maille de la blende, variété cubique du sulfure de zinc. Les atomes de soufre (sphères blanches) constituent un sous-réseau CFC. Les atomes de zinc (sphères noires) occupent la moitié des sites tétraédriques.

La structure blende est observée pour les composés à faible différence d'électronégativité entre A et B et présentant des caractères semi-conducteurs. C'est le cas des colonnes 14–14 (SiC, SnSi), 12–15 (GaP, InSb), 13–16 (ZnSe).

Comme dans le cas de NaCl, on peut obtenir des structures doubles, CuFeS_2 (chalcopyrite), ou quadruples, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite), qui sont tous deux des minéraux naturels.

b) Structures hexagonales compactes. ZnS wurtzite

Le sulfure de zinc, variété wurtzite Les atomes de soufre forment un sous-réseau HC, tandis que les atomes de Zn occupent la moitié des sites tétraédriques (cf. figure 2.15). Le nombre de motifs par

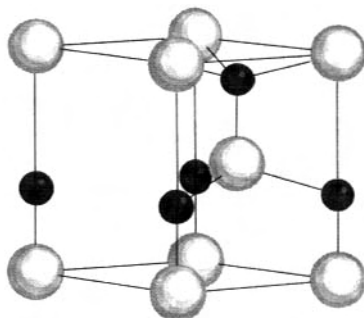


FIG. 2.15 – Structure de la wurtzite, variété hexagonale du sulfure de zinc. Les ions sulfures (sphères blanches) constituent un sous-réseau HC. Les atomes de zinc (sphères noires) occupent la moitié des sites tétraédriques.

maille est $Z = 2$. Les coordinences sont les mêmes que dans la blende. La différence entre ces deux formes vient de leur température de formation : la wurtzite est une variété basse température, tandis que la blende est une forme haute température ; ces deux structures constituent ainsi un véritable thermomètre géologique. La structure wurtzite se retrouve dans le monoxyde de béryllium BeO , le cation étant trop petit pour avoir la structure NaCl . Cette forme de BeO est utilisée comme réfractaire et est remarquablement inerte vis-à-vis des oxydes de fer. Cet oxyde est malheureusement toxique et doit être manipulé avec précautions. La structure wurtzite est adoptée par des halogénures tels que CdS , ZnTe , CdTe , ou des nitrures comme AlN , GaN ou InN .

2 Structures des composés AB_2 et dérivés

Structures correspondant à l'occupation de sites cubiques ($0,732 < \rho < 1$)

La fluorine CaF_2 Le rapport ρ est pratiquement égal à 0,73, si bien que les ions fluor occupent un réseau CS tandis que les ions calcium vont occuper seulement la moitié des sites CS disponibles et former ainsi un réseau CFC. C'est la raison pour laquelle la fluorine possède une structure qui se rapproche plus de celle de NaCl que de celle de CsCl . Le nombre de motifs correspond aussi à $Z = 4$. La coordinence des atomes est alors :

$$\text{F/F} = [6], \quad \text{Ca/Ca} = [12], \quad \text{Ca/F} = [8] \quad \text{et} \quad \text{F/Ca} = [4]$$

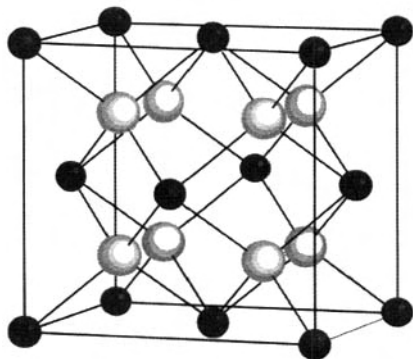


FIG. 2.16 – Structure de la fluorine CaF_2 . Les ions calcium (sphères noires) occupent les sites cubiques d'un réseau cubique simple. Les ions fluorures (sphères blanches) sont répartis sur les sites tétraédriques d'un réseau CFC.

La structure fluorine, représentée sur la figure 2.16, est adoptée par quatre types principaux de composés :

- les fluorures de gros cations divalents (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb), ainsi que SrCl_2 et BaCl_2 , et les hydrures de lanthanides. Les cations divalents M(II) peuvent être remplacés par des paires M(I)M(III) comme dans NaYF_4 , KLaF_4 ;
- les dioxydes de gros cations quadrivalents tels que Zr, Hf, Ce, Pr, Tb et les oxyfluorures de cations trivalents MOF, où $\text{M} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Pu}$;
- des composés intermétalliques tels que $(\text{Au ou Pt}) \text{M}_2$, où $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sb ou Pt, Be}_2(\text{B,C})$ et IrSn_2 ;
- des oxydes et les chalcogénures de métaux alcalins qui possèdent la *structure anti-fluorine*. Ce type de structure correspond à une permutation des sites anioniques et cationiques. Il est observé avec les oxydes M_2O où M est un métal alcalin. Dans ce cas, l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure occupent un réseau CFC et le métal va occuper tous les sites tétraédriques de ce réseau. C'est le cas de $\text{M}_2(\text{O, S, Se, Te})$ où $\text{M} = \text{Li, Na, K et Rb}$.

Structures correspondant à l'occupation de sites octaédriques

a) *Structure rutile TiO_2* (cf. figure 2.17) La grande différence d'électronégativité, $\Delta\chi = 1,9$, implique 60 % d'ionicté ; $\rho = 0,486$ a pour

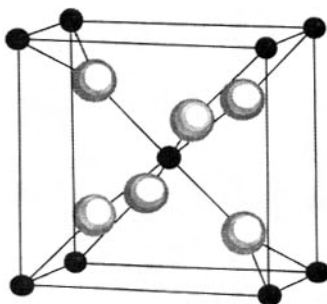


FIG. 2.17 – Structure du dioxyde de titane TiO_2 , variété rutile. Les atomes de titane (sphères noires) se trouvent au centre et aux sommets d'un prisme droit à base carrée formant un sous-réseau quadratique. Les atomes d'oxygène (sphères blanches) se trouvent entourés de 3 atomes de titane. Le sous-réseau anionique est de type HC.

conséquence l'occupation de sites octaédriques du sous-réseau anionique qui est, dans ce cas, de type HC et dérive donc de NiAs. En raison de la stœchiométrie, seule la moitié des sites octaédriques est occupée ce qui conduit à une déformation du réseau et à une symétrie globale quadratique. Les cations occupent les sommets et le centre d'un prisme droit à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions. Le nombre de motifs est $Z = 2$. De nombreux composés adoptent cette structure :

- presque tous les dioxydes. Comme dans le cas précédent, on peut remplacer un cation tétravalent $M(IV)$ par une combinaison de cations de valences différentes $M(III)M(V)$, tels que $AlSbO_4$, $(Cr, Fe)(Nb, Ta, Sb)O_4$. On obtient ainsi des dirutiles. On peut obtenir également des trirutiles de type AB_2O_6 où A est un cation divalent (Mg, Fe, Co, Ni, Zn) et B un cation pentavalent (Nb, Sb, Ta) ;
- beaucoup de difluorures, exceptés CrF_2 ($Cr = d^4$) et CuF_2 ($Cu = d^9$), qui possèdent une structure rutile déformée en raison de l'effet Jahn-Teller dû à leur structure électronique ;
- il existe même des trirutiles comme $CrTa_2O_6$, dans lequel le chrome possède la valence II. C'est le seul cas, actuellement connu, d'oxyde contenant du chrome divalent.

b) Structure CdI_2 Les atomes d'iode forment un réseau HC mais, ici, les atomes du réseau d'accueil sont fortement polarisables. Les cations occupent une couche sur deux des sites octaédriques de l'empilement HC formant ainsi des feuilletts CdI_2 liés entre eux par des forces de Van der Waals relativement faibles. Ils s'ordonnent suivant des plans et forment ainsi une structure en couches (cf. figure 2.18). Cette structure dérive aussi du type NiAs, mais l'ordre entre les lacunes est différent de l'ordre observé pour TiO_2 rutile. Dans le rutile, toutes les couches de sites O sont occupées avec un taux d'occupation de 1/2 conduisant ainsi à une structure tridimensionnelle. Il y a deux entités par maille élémentaire Ni_2As_2 , tandis que CdI_2 n'en possède qu'une. Cette structure est adoptée par :

- les iodures, les bromures de cations modérément polarisables et même les chlorures de cations plus polarisables, tels que Ti^{2+} ou V^{+2} . On a ainsi $(Ca, Cd, Ge, Pb, Th)I_2$, $(Mg, Mn, Fe, Co)(Br_2, I_2)$ et $(Ti, V)(Cl_2, Br_2, I_2)$;

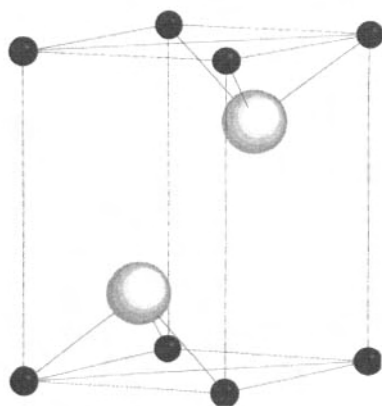


FIG. 2.18 – Structure de l'iodure de cadmium CdI_2 . Les atomes d'iode (sphères noires) forment un sous-réseau HC. Les atomes de cadmium (sphères blanches) occupent un site octaédrique sur deux.

- les dichalcogénures (disulfures, diséleniures et ditellurures) de Ti, Zr, Pt, Hf, Sn et MTe_2 , où $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Rh}$ et Ir ;
- les hydroxydes de nombreux cations divalents.

c) *Structure CdCl_2* Les atomes de chlore forment un réseau CFC et les atomes de cadmium vont, comme dans le cas précédent, occuper un plan de sites octaédriques sur deux. Les atomes de Cd et les atomes de Cl forment une maille rhomboédrique représentée sur la figure 2.19. Les atomes sont rangés selon des couches d'octaèdres et la répétition de ces motifs se fait dans la direction verticale (axe trigonal), toutes les trois couches.

Structures correspondant à l'occupation de sites tétraédriques

La Cristobalite (SiO_2) et silicates Le dioxyde de silicium SiO_2 à l'état cristallisé présente plusieurs formes polymorphes (quartz α et β , tridymite α et β , cristobalite α et β). Dans toutes ces formes, la petite taille du silicium implique une valeur du rapport des rayons cationique et anionique $\rho = 0,29$, correspondant à une coordination tétraédrique du silicium. Dans le cas de la cristobalite β , stable au-dessus de $1\,470\text{ }^\circ\text{C}$, les atomes de Si occupent les positions des atomes de Zn et de S dans la blende. Les atomes d'oxygène sont situés à mi-distance entre deux atomes de silicium adjacents. On a donc une coordination M/O de $4 : 2$. Il existe des dizaines de silicates plus ou moins complexes dont l'élément de base est le tétraèdre SiO_4 .

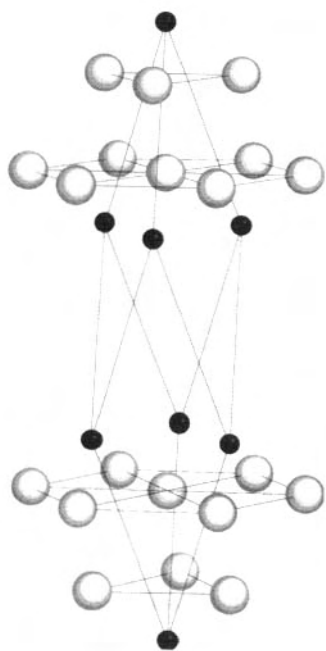


FIG. 2.19 – Structure du dichlorure de cadmium CdCl_2 . Les atomes de chlore (sphères blanches) forment un sous-réseau CFC tandis que les atomes de cadmium (sphères noires) occupent un site octaédrique sur deux formant une maille rhomboédrique.

3 Structures plus complexes

M_2O_3 et $\text{MM}'\text{O}_3$ (Corindon et ilménite)

La structure **corindon** ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dérive d'un empilement HC d'atomes d'oxygène dans lequel les atomes d'aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois (cf. figure 2.20). L'ordre entre les lacunes est tel que la symétrie est rhomboédrique. La maille hexagonale possède 18 motifs Al_2O_3 . Les coordinences de l'aluminium en sites octaédriques et de l'oxygène sont respectivement :

$$\text{Al/O} = [6] \quad \text{et} \quad \text{O/Al} = [4]$$

Le pourcentage d'ionicté est voisin de 60 % et induit une forte interaction anion-cation. Le corindon est l'un des solides les plus durs, puisqu'il atteint le degré 9 sur l'échelle de Mohs, juste avant le diamant (degré 10). Son point de fusion est très élevé (2 050 °C). La majorité des oxydes (M_2O_3) de cations trivalents M^{3+} adoptent cette structure et peuvent ainsi former de nombreuses solutions solides ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) qui, pour certaines, présentent des transitions électroniques isolant-métal ($\text{V}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3$).

Lorsque le composé comporte deux cations différents, mais de même valence, on aboutit à la structure **ilménite**, $\text{Fe(III)/Ti(III)O}_3$, dans laquelle on a alternativement un atome de fer et un atome de titane, selon la direction de la flèche (cf. figure 2.21). Si les valences sont différentes,

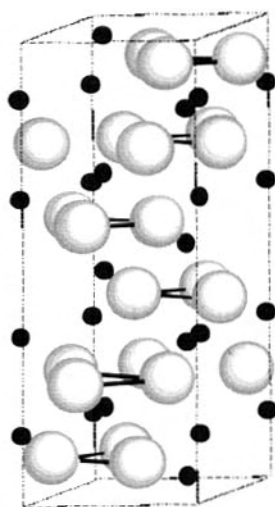


FIG. 2.20 – La structure corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dérive d'un empilement HC dans lequel les atomes d'aluminium (petites sphères noires) occupent deux sites octaédriques sur trois.

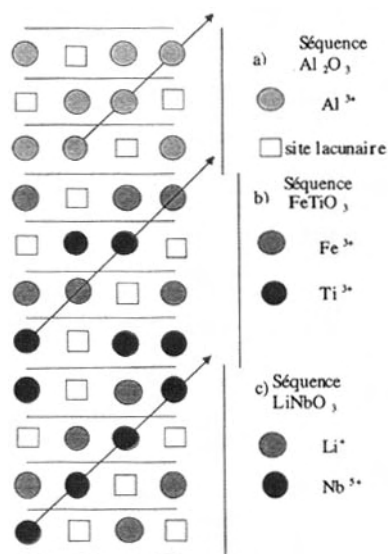


FIG. 2.21 – Structures dérivées de l'alumine (a) caractérisées par des séquences M_2O_3 ou $\text{MM}'\text{O}_3$. Un site octaédrique cationique sur trois est lacunaire. Dans la structure ilménite (b), on a alternativement un atome de fer et un atome de titane selon la direction de la flèche tandis que, dans la structure niobate de lithium (c), on a, selon cette direction, alternativement des rangées de Li et des rangées de Nb.

on a la structure du **niobate de lithium** Li(I)Nb(V)O_3 avec, selon cette direction, alternativement des rangées de Li et des rangées de Nb. Ce composé possède des propriétés opto-électroniques remarquables. Ces différents arrangements sont comparés sur la figure 2.21.

Trioxydes MO_3 ($M = \text{Re}, \text{W}, \text{Mo}$)

La structure de ces oxydes de cations hexavalents est très simple puisqu'elle est constituée d'un sous-réseau cubique simple cationique, le milieu des arêtes étant occupé par les ions oxygène (cf. figure 2.22). La maille se caractérise par un seul motif MO_3 . Le sous-réseau anionique correspond, en fait, à un sous-réseau CFC présentant 25 % de lacunes ordonnées. Les coordinences sont alors :

$$\text{M/O} = [6] \text{ et } \text{O/M} = [2]$$

Structures de type pérovskite ABO_3

La **pérovskite** est le titanate de calcium naturel CaTiO_3 , et un très grand nombre de composés de formule ABO_3 présentent cette structure (à ne pas confondre avec les structures de type $\text{MM}'\text{O}_3$ où les cations M et M' ont des rayons ioniques proches). La structure pérovskite est caractérisée par l'association de gros cations A, de rayon r_A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations de métaux de transition de rayons plus petits r_B . Les cations B occupent les sommets d'un cube tandis que les cations A occupent le centre de ce cube. Les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes du cube. Cette structure, caractérisée par $Z = 1$ motif

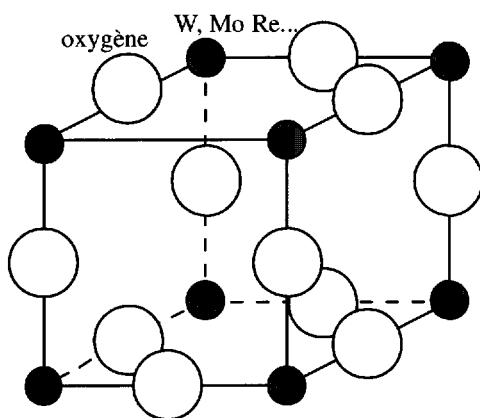


FIG. 2.22 - Structure du trioxyde de tungstène WO_3 adoptée par les trioxydes de molybdène et de rhénium.

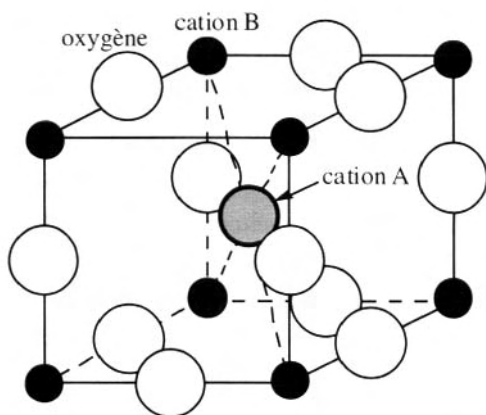


FIG. 2.23 – Arrangement des atomes dans un oxyde de structure pérovskite ABO_3 . Les cations de transition B (petites sphères noires) se trouvent aux sommets d'un cube dont le centre est occupé par le cation A et le milieu des arêtes par les atomes d'oxygène.

ABO_3 par maille, est représentée sur la figure 2.23. Les coordinences relatives de chacun des cations vis-à-vis de l'oxygène sont :

- pour les cations A, situés au centre de la maille, qui sont équidistants des milieux des arêtes :

$$A/O = [12]$$

- pour les cations B, placés aux sommets de la maille, qui occupent des sites octaédriques :

$$B/O = [6]$$

Le simple examen de la maille élémentaire, qui ne comporte qu'un motif, permet de définir les conditions géométriques pour que cette structure soit observée :

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

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 :

$$(r_A + r_O) = t \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

Suivant les valeurs de t , on observe des structures cubiques plus ou moins distordues (cf. figure 2.24) :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO_3 , NaNbO_3)
- $1 < t < 0,95$: structure cubique (ex : BaZrO_3 , LaMnO_3)
- $0,95 > t > 0,9$: distorsion quadratique (ex : RbTaO_3 , KNbO_3)
- $0,9 > t > 0,8$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3)

Les limites du facteur de tolérance vont varier avec la charge des cations A et B.

Il existe également des pérovskites doubles (cf. figure 2.25) ou quadruples telles que AA'BB'O_6 ou $\text{A}_2\text{A}'_2\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{11}$ avec $\text{A} \neq$ ou $\equiv \text{A}'$. La structure des pérovskites dépend des rayons ioniques des cations A et B

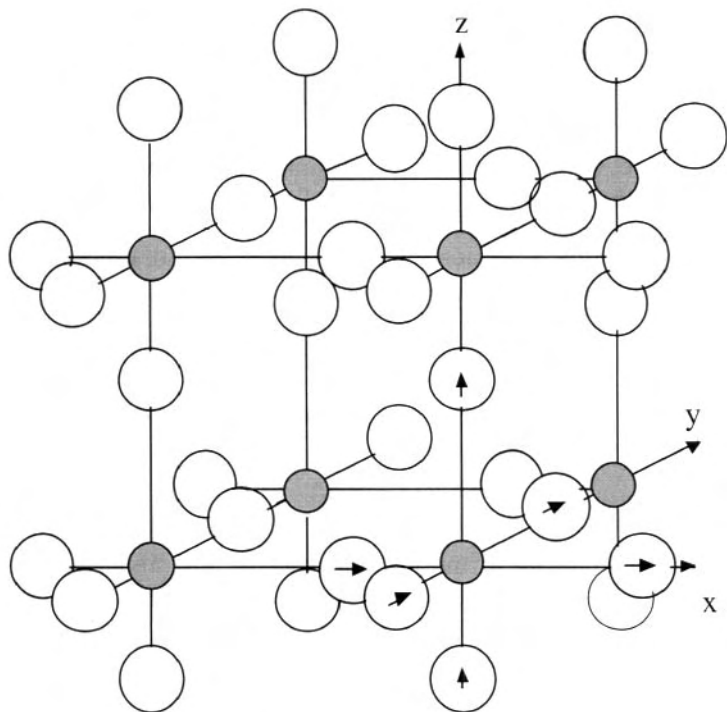


FIG. 2.24 – Distorsion dans les pérovskites (on n'a pas représenté le cation A). Les atomes d'oxygène (sphères blanches) ne se trouvent plus au milieu des arêtes du cube mais se trouvent déplacés suivant :

- l'axe des x = distorsion quadratique ;
- les axes x et y = distorsion orthorhombique ;
- les axes x , y et z = distorsion rhomboédrique.

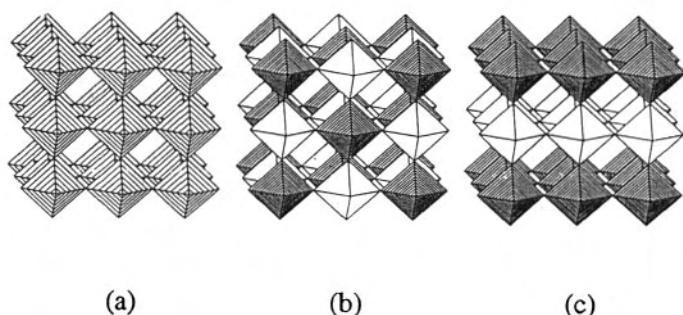


FIG. 2.25 – Les trois possibilités structurales de pérovskites doubles :

a) structure désordonnée ;

b) structure NaCl. Les rangées d'octaèdres MO_6 alternent avec des rangées $\text{M}'\text{O}_6$;

c) structure bidimensionnelle. Les plans MO_6 alternent avec des plans $\text{M}'\text{O}_6$.

et de leur degré d'oxydation. On a représenté, sur les figures 2.26 et 2.27, les cartes de structure des pérovskites $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+} \text{O}_3$ et $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+} \text{O}_3$. Les pérovskites présentent une large gamme de propriétés électroniques qui en font un des matériaux les plus utilisés actuellement. Nous étudierons ces propriétés dans le chapitre 12. Il existe des pérovskites « partielles »

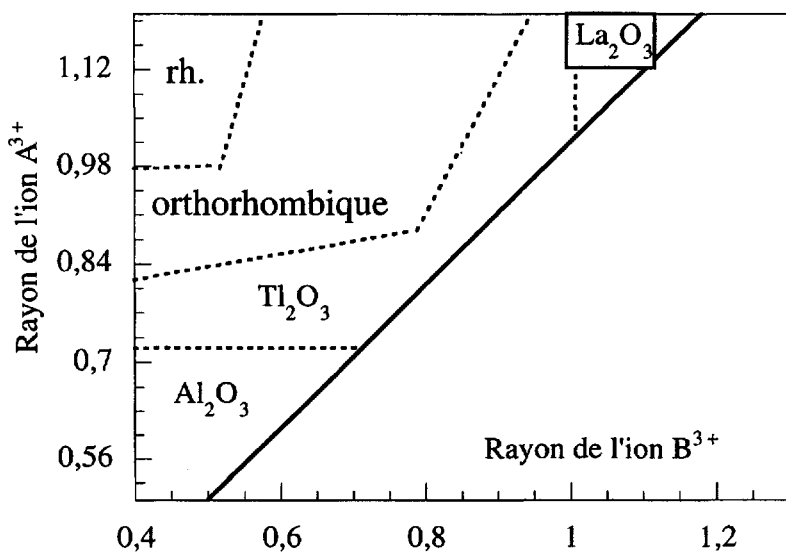


FIG. 2.26 – Carte de structure des pérovskites $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+} \text{O}_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{3+} et B^{3+} exprimés en Å. Le domaine [rh] représente la structure rhomboédrique.

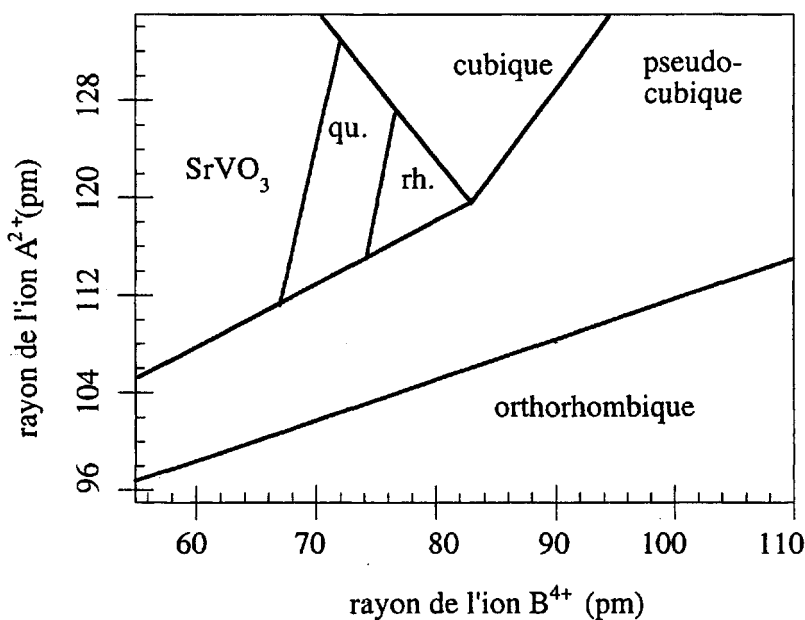


FIG. 2.27 – Carte de structure des pérovskites $A^{2+}B^{4+}O_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{2+} et B^{4+} exprimés en Å. Les domaines [rh], [qu] représentent respectivement les structures rhomboédrique et quadratique.

que sont les **bronzes**, en particulier les bronzes de tungstène de formule M_xWO_3 . Dans ces composés, les sites A, normalement vides dans WO_3 , sont partiellement occupés par des atomes de Na ou d'autres éléments comme le potassium ou le cuivre. Ils sont donc intermédiaires entre la structure MO_3 et la structure ABO_3 par suite du remplissage progressif du site cubique au centre de la maille. Alors que WO_3 est isolant, les bronzes Na_xWO_3 sont conducteurs métalliques à partir de $x = 0,25$. Ils présentent des propriétés supraconductrices avec une température critique de 6 K. Leur appellation provient de leur couleur jaune métallique pour $x = 0,9$. Cette couleur varie avec la composition : orange pour $x = 0,8$; rouge pour $x = 0,7$; violet pour $x = 0,5$; bleu pour $x = 0,3$. On remarquera donc que la structure MO_3 précédente est une structure pérovskite sans cation A.

Structure spinelle AB_2O_4

Le spinelle est un minéral naturel de formule $MgAl_2O_4$. Les spinelles sont des oxydes de formule générale AB_2O_4 dont la structure est représentée sur la figure 2.28. C'est l'association d'un cation divalent,

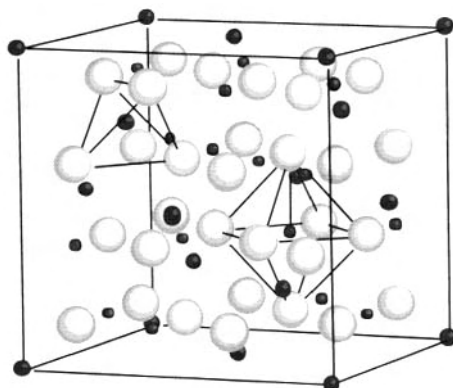


FIG. 2.28 – Structure du spinelle MgAl_2O_4 qui a donné son nom à la famille d'oxydes AB_2O_4 . On a mis en évidence un site tétraédrique (cation A) et un site octaédrique (cation B).

A (Mg^{2+}), et de 2 cations trivalents B (Al^{3+}). La structure spinelle comporte 8 groupements CFC d'ions oxygène, contenant $4 \times 8 = 32$ sites anioniques, donc 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Il y a 8 motifs dans la maille. Le taux d'occupation des sites tétraédriques contenant les cations divalents est de $1/8$ tandis que le taux d'occupation des sites octaédriques occupés par les cations trivalents est de $1/2$. Dans cet oxyde, le magnésium est divalent et l'aluminium trivalent. En effet, on a généralement des composés du type $[\text{A}^{2+}]_T [(\text{B}^{3+})_2]_O \text{O}_4$. Un tel **spinelle** est dit **normal ou direct**. Si l'on établit une carte de structure des composés AB_2O_4 , on constate que cette structure est observée lorsque les rayons des cations A et B sont approximativement compris entre 60 et 100 pm.

L'occupation des sites O et T n'obéit pas à la règle du rapport des rayons ioniques établie pour les structures simples. En effet, si l'on adopte la valeur de 121 pm pour l'oxygène, 71 pm pour le magnésium et 68 pm pour l'aluminium, les rapports des rayons cationiques/rayon de l'oxygène sont largement supérieurs à 0,414, ce qui implique des environnements octaédriques pour les deux types de cations. Ceci est très souvent vérifié. Il existe une autre distribution des cations A et B, qui correspond à l'occupation du site T par B, tandis que A ira partager les sites O avec le deuxième cation B, c'est-à-dire que l'on a une répartition du type $[\text{B}]_T [\text{AB}]_O \text{O}_4$. Un tel spinelle est dit **inverse**. Pour expliquer la répartition des cations sur les sites T et O, on estime que seules des considérations électrostatiques doivent être prises en compte. En particulier, dans le cas des éléments de transition, la stabilisation par le champ cristallin joue un rôle primordial. On a vu (cf. chapitre 1) que, sous l'action du champ cristallin, les orbitales d éclatent en deux sous-groupes, séparés

TAB. 2.1

nombre d'e ⁻ (d)	site O	site T	O/T	cation	site préférentiel
1	-4	-2,64	-1,36	Ti ³⁺	B
2	-8	-5,28	-2,72	V ³⁺	B
3	-12	-3,52	-8,48	Cr ³⁺	B
4	-6	-1,76	-4,24	Mn ³⁺	B
5	0	0	0	Mn ²⁺ Fe ³⁺	A/B
6	-4	-2,64	-1,36	Fe ²⁺ Co ³⁺	B
7	-8	-5,28	-2,72	Co ²⁺	B
8	-12	-3,52	-8,8	Ni ²⁺⁺	B
9	-6	-1,6	-4,4	Cu ²⁺	B
10	0	0	0	Zn ²⁺ Cd ²⁺	A/B(Zn : B)

par une énergie $\Delta_0 = 10 Dq$. Si l'on compare, en symétrie octaédrique, les énergies des orbitales t_{2g} et e_g , on sait que les premières sont stabilisées de $-4 Dq$ tandis que les secondes sont déstabilisées de $+6 Dq$. Dans le cas d'un site tétraédrique, ce sont les 2 orbitales e qui sont stabilisées de $-6 Dq$ et les 3 orbitales t_2 déstabilisées de $+4 Dq$. On a toujours un écart énergétique de $10 Dq = \Delta_T$ mais $\Delta_T = 4/9 \Delta_0$. Suivant le nombre d'électrons d , les cations de transition seront plus ou moins stabilisés sur les sites O ou T. On a réuni, dans le tableau 2.1, l'énergie de stabilisation en symétrie O_h et T_d , et la comparaison de ces énergies, pour prévoir le site d'accueil. Ainsi, dans le cas de l'ion V^{3+} , ce cation est stabilisé de $-8 Dq$ en sites O et de $-5,28 Dq$ en site T. Il y a donc un excès de stabilisation de $-2,72 Dq$ de O par rapport à T (O/T).

On voit, d'après ce tableau, que les éléments de transition, dans leur état d'oxydation le plus courant, se trouvent préférentiellement sur les sites octaédriques. Par contre, pour d^5 et d^{10} , il n'y a pas de préférence. Néanmoins, lorsque plusieurs éléments de transition sont impliqués dans une structure spinelle, il faut tenir compte des valeurs de Δ_0 propre à chacun de ces éléments. On a ainsi les valeurs de Δ_0 en cm^{-1} réunies dans le tableau 2.2.

Un certain nombre de spinelles ont une structure intermédiaire dans laquelle les cations A et B se partagent les sites T et O. Pour les décrire, on définit un paramètre γ qui est la fraction de cations A sur les sites O. Dans les spinelles normaux, $\gamma = 0$; pour les spinelles inverses, $\gamma = 1$ et pour une répartition aléatoire, on a $\gamma = 0,67$. Lorsque l'on ne tient pas compte du champ cristallin, les spinelles de type $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ devraient être normaux tandis que ceux de type $A^{4+}(B^{2+})_2O_4$ devraient être inverses. Cependant, ces tendances sont modifiées par l'intervention du

TAB. 2.2

nombre d'électrons d	cations	Δ_0 (cm ⁻¹)
2	V ³⁺	19 950
3	V ²⁺	12 000
	Cr ³⁺	17 400
4	Cr ²⁺	14 400
	Mn ³⁺	21 000
5	Mn ²⁺	7 500
	Fe ³⁺	14 000
6	Fe ²⁺	9 350
	Co ³⁺	20 760
7	Co ²⁺	9 200
8	Ni ²⁺	8 500

TAB. 2.3 – Paramètres γ de quelques spinelles.

$M^{2+} \rightarrow$ $M^{3+} \downarrow$	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Al ³⁺	0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Cr ³⁺	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	0,9	0,2	1	1	1	1	0
Mn ³⁺	0	0	0,67	0	1	0	0
Co ³⁺	—	—	—	0	—	—	—

champ cristallin, comme le montre le paramètre γ de quelques spinelles $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ (cf. tableau 2.3).

Par conséquent :

- dans tous les chromates de structure spinelle, le chrome est en site O. Les spinelles sont normaux. Ceci est en accord avec la grande ESCC de l'ion Cr³⁺. Des ions comme Ni²⁺ sont alors obligés de se placer sur les sites T comme dans NiCr₂O₄ ;
- la plupart des spinelles Mg²⁺(B³⁺)₂O₄ à base de magnésium sont normaux, excepté Mg²⁺(Fe³⁺)₂O₄ qui est presque totalement inverse. Ceci reflète l'absence d'ESCC de l'ion ferrique ;
- les spinelles [Co(II)]_T[Co₂(III)]_OO₄ et [Mn(II)]_T[Mn₂(III)]_OO₄ sont aussi normaux. Par contre, la magnétite [Fe(III)]_T[Fe(II)Fe(III)]_OO₄ est inverse, car en l'absence d'ESCC pour l'ion Fe³⁺, l'ion Fe²⁺ a une préférence pour les sites O.

Les spinelles ont habituellement une symétrie cubique. Mais ceux contenant des ions Cu^{2+} subissent une distorsion quadratique en raison de l'effet Jahn-Teller lié à ce cation. C'est le cas de CuCr_2O_4 normal et de CuFe_2O_4 inverse. Les spinelles ont une grande importance technologique en raison de leurs propriétés magnétiques.

Structures A_2BO_4 . Olivine et K_2NiF_4

- **Mg_2SiO_4** : Dans ce composé, appelé forstérite, les atomes d'oxygène constituent pratiquement une structure HC dans laquelle les ions Mg^{2+} occupent les sites octaédriques et les atomes de silicium se trouvent sur des sites tétraédriques. C'est le premier des orthosilicates associant le quartz à différents groupements, FeO , BeO , Al_2O_3 . Avec FeO , on obtient la fayalite Fe_2SiO_4 qui forme des solutions solides avec Mg_2SiO_4 pour donner l'**olivine**, constituant de base des roches basaltiques.
- **K_2NiF_4** : Cette structure est représentée sur la figure 2.29. On y voit une association de cubes dont les sommets et les centres sont occupés

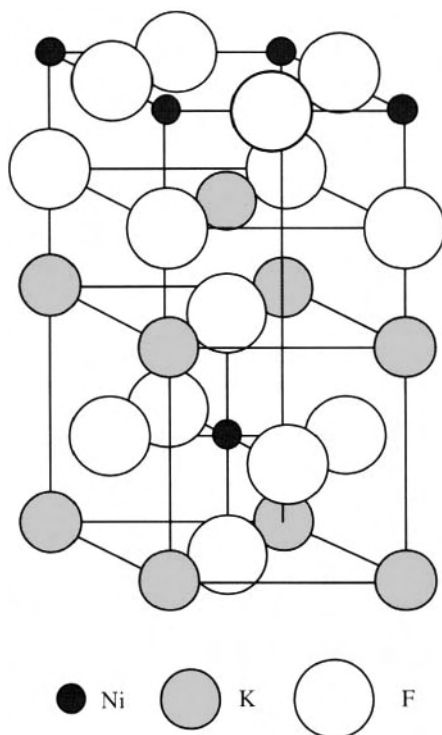


FIG. 2.29 – Structure de K_2NiF_4 .

alternativement par des atomes de nickel et de potassium. Les atomes de fluor se situent alternativement aux milieux des arêtes des cubes et aux milieux des faces. Cette structure est celle de la phase supraconductrice $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Structure de la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Cette structure, représentée sur la figure 2.30, est constituée par l'association, selon l'axe c , de trois mailles pérovskites lacunaires en anions pour former une nouvelle maille. La maille élémentaire est ainsi formée d'un cube, dont le centre est occupé par un atome d'yttrium, entouré de 2 cubes dont les centres sont occupés par les atomes de baryum. Les sommets des 3 cubes forment les sites cuivre. Si la structure pérovskite était observée, on devrait avoir la formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ au lieu de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La structure résultante est une structure orthorhombique avec 3 axes a , b , c . Les principales structures compactes sont résumées dans le tableau 2.4.

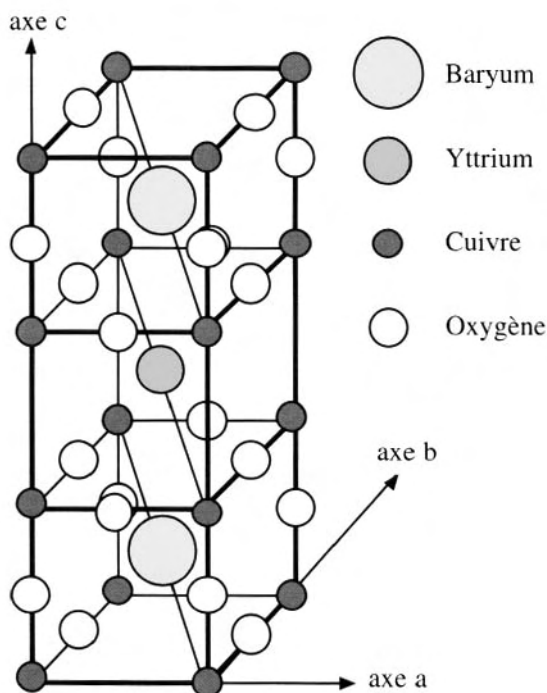


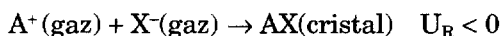
FIG. 2.30 - Structure de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (forme orthorhombique).

TAB. 2.4 – Principales structures compactes.

Formule	coordination anion : cation	types et nombre de sites occupés	empilements CFC	empilements HC
MX	6 : 6	sites O	NaCl, LiF, MgO, VO,	NiAs, FeS, NiS, CoSe
	4 : 4	tous occupés 1/2 sites T	MnS, TiC ZnS(blende) α -AgI, BeO, SiC	ZnS(wurtzite), ZnO, β -AgI
MX₂ (M₂O)	8 : 4 (4 : 8)	sites T tous occupés	CaF ₂ , ThO ₂ , ZrO ₂ , UO ₂	
	6 : 3	1/2 sites O	CeO ₂ , HfO ₂ , PuO ₂ CdCl ₂ TiO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , PbO ₂	CdI ₂ , TiS ₂
M₂X₃ ABO₃	6 : 4 id°	2/3 sites O		Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
ABO₃	12 : 6 : 6	1/4 sites O (at.B)	SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , CaTiO ₃	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
AB₂O₄	4 : 6 : 4	1/8 sites T (B) 1/2 sites O (A)	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄	
A₂BO₄	6 : 4 : 4			Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄

2.3 Energie réticulaire

Une structure ionique idéale consiste en une distribution spatiale ordonnée d'ions positifs et négatifs. Ces ions sont assimilés à des sphères dures portant des charges entières. Les structures des solides favorisent les interactions attractives entre ions de charges opposées et minimisent les effets répulsifs entre ions de même signe. Un tel modèle permet de calculer l'énergie des réseaux cristallins en prenant en compte uniquement l'interaction électrostatique entre espèces chargées, sans faire appel à la mécanique quantique. L'énergie globale d'un réseau cristallin AX, ou **énergie réticulaire** U_R , peut être définie comme l'énergie dégagée lorsqu'on forme le cristal à partir des ions A^+ et X^- gazeux, situés à l'infini :



à une distance infinie

1 Calcul de l'énergie réticulaire. Constante de Madelung

La théorie des forces de liaisons dans un cristal ionique a été établie par Born ; elle est fondée sur l'énergie d'attraction (négative) entre deux espèces de charges opposées et l'énergie de répulsion (positive) entre deux ions portant des charges de même signe. L'énergie d'interaction électrostatique entre charge positive q_+ et charge négative q_- distantes de r , est donnée par la loi de Coulomb :

$$E_c = \frac{q_+ q_-}{4\pi\epsilon_0 r}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide égale à $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

On pose $q_+ = z_+ |e| > 0$ et $q_- = z_- |e| < 0$ avec $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$.

Les ions plus proches voisins sont distants de r et l'énergie de formation du cristal est, en première approximation, la somme de deux termes :

- une énergie électrostatique coulombienne entre les ions chargés ;
- une énergie de répulsion électronique.

a) **L'énergie d'interaction coulombienne** entre deux ions de charges $z_+ e$ et $z_- e$ distants de r est alors :

$$\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Pour déterminer l'énergie coulombienne d'un cristal, prenons, par exemple, un cristal de NaCl et choisissons un cation Na^+ comme ion de référence. Un tel cristal est représenté sur la figure 2.31. Ce cation Na^+ subit les interactions suivantes :

- 1) attraction de la part de ses 6 plus proches voisins anioniques :

$$E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \times 6 \quad \text{où } r \text{ est la distance anion-cation } (r = r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}})$$

- 2) répulsion de la part des 12 seconds voisins cationiques distants de $r\sqrt{2}$:

$$E_2 = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{2}} \times 12$$

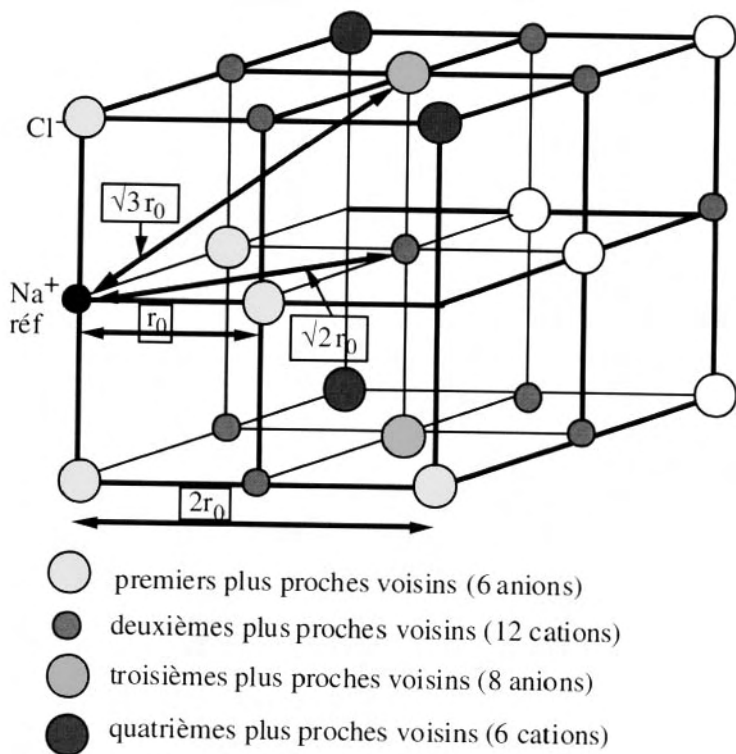


FIG. 2.31 – Disposition des plus proches voisins anioniques et cationiques autour d'un ion $\text{Na}^+_{\text{réf}}$ de référence dans la structure NaCl.

3) attraction par les 8 troisièmes voisins distants de $r\sqrt{3}$:

$$E_3 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{3}} \times 8$$

4) répulsion de la part des 6 quatrièmes voisins distants de $2r$:

$$E_4 = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2r} \times 6 \quad \text{etc.}$$

L'énergie d'interaction coulombienne entre ce cation et tous les autres ions est alors la somme des différentes contributions attractives et répulsives :

$$E_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right]$$

Si l'on considère maintenant une *mole* de NaCl, l'interaction devient :

$$E_c = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right]$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Le terme entre crochets forme une limite lentement convergente. C'est un terme constant, pour une structure donnée, appelé **constante de Madelung** A_M , et caractéristique du réseau cristallin auquel appartient le solide. Cette constante a été calculée pour différentes structures. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau 2.5, ainsi que les valeurs du rapport A_M/n , où n est le nombre d'atomes dans la formule chimique du composé.

TAB. 2.5 – Valeurs des constantes de Madelung des principales structures.

structure	coordination	A_M	A_M/n
CsCl	8 : 8	1,763	0,88
NaCl	6 : 6	1,748	0,87
ZnS (blende/ wurtzite)	4 : 4	1,638/1,641	0,82
fluorine CaF_2	8 : 4	2,519	0,84
rutile TiO_2	6 : 3	2,408	0,80
corindon Al_2O_3	6 : 4	4,172	0,83

Remarquons déjà que la valeur de A_M d'une structure divisée par le nombre d'atomes, ou plus exactement d'ions, de la formule, est approximativement une constante.

b) Energie de répulsion En fait, chaque ion est constitué d'un noyau central entouré d'un nuage électronique. Lorsque les noyaux se rapprochent suffisamment, les nuages électroniques s'interpénètrent et se repoussent, si bien qu'il s'établit un équilibre entre l'attraction électrostatique des ions de charges opposées et la répulsion des nuages électroniques. Il est plus difficile d'estimer l'énergie E_r de répulsion entre nuages électroniques. Cette énergie croît très vite au voisinage du noyau et deux expressions ont été proposées pour la représenter :

– expression de Born-Landé :

$$E_r = \frac{B}{r^n}$$

où B est une constante et n un exposant dont la valeur est ajustée sur celle attribuée au gaz rare appartenant à la période de l'élément considéré. Les valeurs de n sont les suivantes :

n = 5	n = 7	n = 9	n = 10	n = 12
He	Ne	Ar	Kr	Xe

L'énergie totale est donc la somme de ces deux termes :

$$U_R = E_c + E_r = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

Ces énergies, ainsi que leur résultante, sont reportées sur la figure 2.32. On constate que l'énergie résultante passe par un minimum pour $r = r_0$, ce qui correspond à un état d'équilibre. Ceci permet d'obtenir la valeur de B, en posant $\frac{dU_R}{dr} = 0$. On obtient alors l'expression de l'énergie réticulaire de Born-Landé :

$$U_R = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

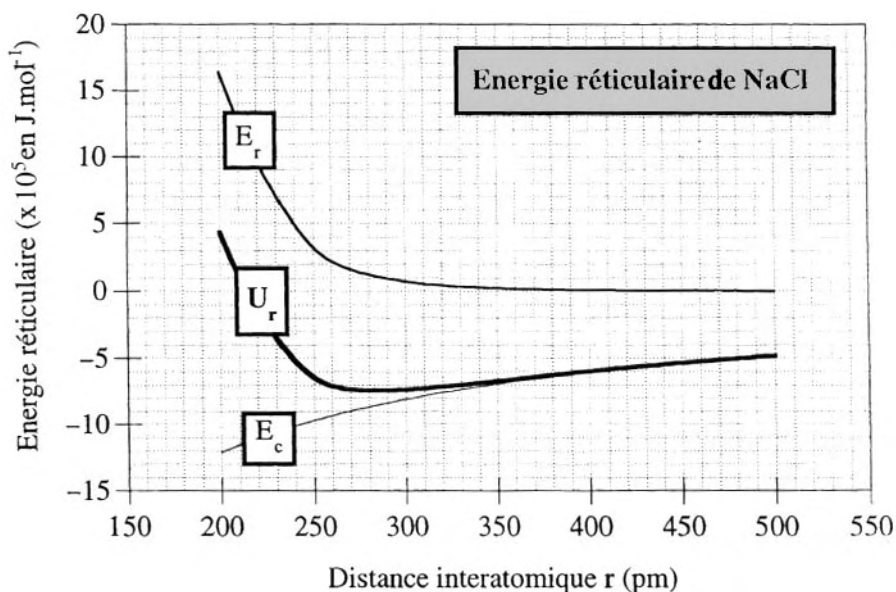


FIG. 2.32 - Energie réticulaire U_R de NaCl résultant de la compensation entre l'énergie d'attraction coulombienne E_c et l'énergie de répulsion E_r . L'équilibre est atteint pour $r_0 = 280$ pm.

- Expression de Born-Mayer.

Ultérieurement, Born et Mayer ont proposé une autre expression de l'énergie de répulsion, de la forme :

$$E_r = B \exp(-r/\rho)$$

En opérant comme précédemment, on obtient une autre forme de l'énergie réticulaire :

$$U_R = - \frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{\rho}{r_0} \right]$$

On prend ρ voisin de 34,5 pour les halogénures alcalins.

En fait, pour calculer plus précisément l'énergie de réseau, il faut tenir compte des 3 termes supplémentaires suivants :

c) *Energie de Van der Waals* Les ions, dans un cristal, vibrent autour de leur position d'équilibre, ce qui produit des fluctuations transitoires de leur densité électronique et entraîne leur polarisation. Ces fluctuations créent des moments dipolaires instantanés qui interagissent

TAB. 2.6 – Energie réticulaire de NaCl et MgO.

	E_c	E_r	E_{dd}	E_{dq}	E_{vib}	U_R	U expérimental
NaCl	-860	100	21	3	-6	-778	-786
CsI	-618	68	46	6	-1	-601	-620
MgO	-4 631	698	18,4	—	-6,3	-3 795	-3 791

entre eux par l'intermédiaire de forces de Van der Waals, de type dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle. London a montré que ces forces donnent naissance à une énergie d'attraction qui dépend de la polarisabilité des ions α_p , elle-même reliée à la constante diélectrique ϵ du cristal. L'énergie de dispersion ou de London comprend deux termes, liés aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle qui ont respectivement pour expression :

$$E_{dd} = -\frac{Nc}{r_0^6} \quad \text{et} \quad E_{dq} = -\frac{Nc'}{r_0^8}$$

où c et c' sont des constantes qui dépendent des ions considérés.

d) Energie résiduelle ou de point zéro Il existe aussi une énergie résiduelle de vibration liée à la fréquence de vibration ν_0 de l'état énergétique le plus élevé. Cette énergie E_{vib} est égale à $2,25h\nu_0$, où h est la constante de Planck.

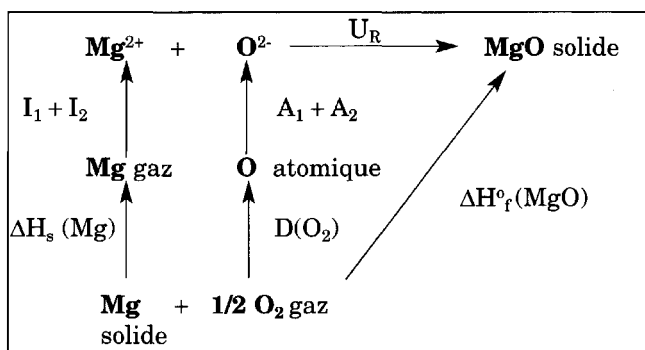
L'énergie réticulaire est donc la somme de 5 termes dont les valeurs sont très différentes, comme on peut le voir dans le tableau 2.6, où les énergies sont exprimées en kJ.mol^{-1} .

On constate que les termes de Van der Waals et de point zéro, de signes opposés, se compensent relativement, si bien qu'ils deviennent négligeables dans la plupart des cas. Par contre, pour les halogénures de césium, métal fortement polarisable, ces valeurs ne sont plus négligeables.

2 Détermination de l'énergie réticulaire à partir d'un cycle de Born-Haber

Il est possible de calculer l'énergie réticulaire d'un composé à partir de son enthalpie standard de formation ΔH_f° , de l'enthalpie de sublimation et des potentiels d'ionisation des cations ainsi que de l'énergie de dissociation et de l'affinité électronique des anions par l'intermédiaire d'un cycle de **Born-Haber**.

On peut, par exemple, calculer l'énergie réticulaire de l'oxyde MgO à l'aide du cycle suivant :



où :

- $\Delta H_s(\text{Mg})$ est l'enthalpie de sublimation du magnésium ;
- $I_1 + I_2$ sont les deux premières énergies d'ionisation du métal ;
- $D(\text{O}_2)$ est l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène ;
- $A_1 + A_2$ sont les affinités électroniques de l'atome d'oxygène ;
- $\Delta H_f^\circ(\text{MgO})$ est l'enthalpie standard de formation de l'oxyde à partir des éléments dans leur état standard, Mg solide et O_2 gaz.

En appliquant alors le premier principe de la thermodynamique, il vient :

$$\Delta H_f^\circ(\text{MgO}) = \Delta H_s(\text{Mg}) + I_1 + I_2 + \frac{1}{2}D(\text{O}_2) + A_1 + A_2 + U_R$$

d'où l'on déduit la valeur de U_R . On peut alors comparer les valeurs obtenues par calcul direct à partir des relations de Born-Landé ou Born-Mayer, d'une part, et par le cycle thermochimique, d'autre part. On a réuni, dans le tableau 2.7, quelques valeurs d'énergies réticulaires calculées et « mesurées » à partir d'un cycle de Born-Haber :

TAB. 2.7 – Comparaison des énergies de réseau, calculée et expérimentale.

	U_R (kJ.mol ⁻¹)	U_R (kJ.mol ⁻¹) expérimentale mesurée à partir d'un cycle de Born-Haber
NaCl	-778	-786
AgCl	-707	-915
MgO	-3 921	-3 886

Il est remarquable de constater que, dans le cas de NaCl et MgO, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proches, indiquant que le modèle ionique est plausible. Par contre, dans le cas de AgCl, la valeur obtenue en supposant l'existence d'ions Ag^+ et Cl^- est fort différente de la valeur « expérimentale », présageant un caractère covalent de la liaison.

Energie réticulaire des composés d'éléments de transition

Considérons la première période des éléments de transition : lorsque le nombre d'électrons d augmente, ces derniers sont de plus en plus attirés par une charge nucléaire effective qui augmente et les atomes deviennent de plus en plus compacts. Les rayons ioniques diminuent du calcium au zinc. Cette évolution continue est perturbée par l'éclatement des orbitales d en niveaux e_g et t_{2g} . La répulsion électronique qui produit les effets de champ cristallin a une incidence directe sur les rayons ioniques de ces éléments. Les électrons qui occupent les orbitales e_g pointant directement vers les ligands repoussent ces derniers plus fortement que ne le font les électrons localisés sur les orbitales t_{2g} . Prenons l'exemple de ligands haut spin (halogénures, oxydes) : les premiers électrons d^1 – d^3 (Sc–Ti–V) occupent tout d'abord les niveaux t_{2g} ; puis, à partir de d^4 (Cr), l'électron suivant va occuper une orbitale e_g qui pointe vers les ligands et les repousse. Cela provoque une augmentation du rayon effectif du métal. Après l'occupation de la deuxième orbitale e_g par le cinquième électron (d^5), les électrons suivants vont aller occuper les orbitales t_{2g} et à nouveau les rayons ioniques diminuent jusqu'à la configuration $(t_{2g})^6(e_g)^2$. Ce comportement est schématisé sur la figure 2.33 où l'on voit l'évolution des rayons ioniques pour les ions M^{2+} . On a également représenté sur cette figure l'énergie réticulaire des composés $M\text{Cl}_2$ déterminée à partir d'un cycle de Born-Haber. Cette énergie réticulaire peut se mettre sous la forme générale $U_{M-\text{Cl}} = k/r_{M-\text{Cl}}$, où $r_{M-\text{Cl}}$ est la somme des rayons ioniques du chlore et du métal. On voit que l'énergie réticulaire de ces dichlorures évolue de la même manière que les rayons ioniques des cations.

Relation de Kapustinskii

Le chimiste russe Kapustinskii est l'un des premiers à avoir remarqué que les constantes de Madelung des différentes structures, divisées par le nombre d'ions contenus dans la formule, avaient une même valeur, proche de 0,8, comme nous l'avons vu dans le tableau 2.5. De plus, le rayon ionique d'un élément augmente avec son nombre de coordination. Toutes ces considérations laissent à penser que la variation de A_M/n , d'une structure à l'autre, est faible. Il a ainsi été conduit à

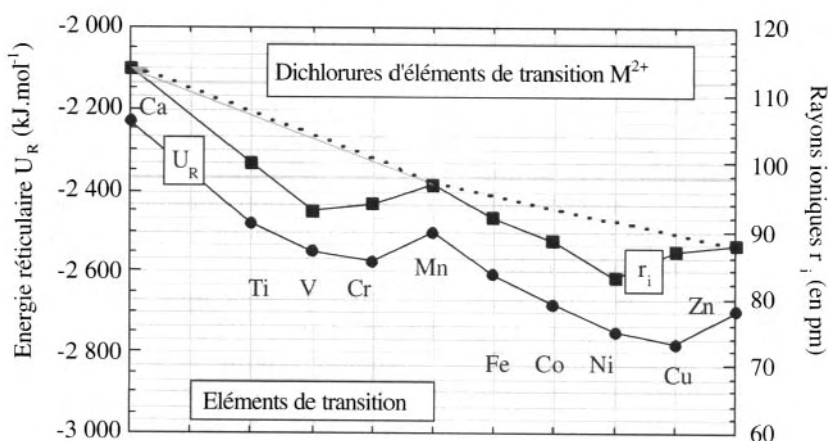


FIG. 2.33 – Energie réticulaire des dichlorures d'éléments de transition. La courbe d'énergie montre le même comportement que celui des rayons ioniques.

proposer l'existence d'une structure NaCl hypothétique, possédant une énergie de réseau de type Born-Meyer, avec les rayons ioniques des ions en coordination (6-6).

Cette énergie de réseau a pour expression :

$$U_R = \frac{-121000nz_+z_-}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right) (\text{kJ.mol}^{-1})$$

z_+ et z_- sont les charges des ions, n le nombre d'ions, ρ vaut 34,5 pm. Kapustinskii a vérifié la validité de sa formule sur près d'une centaine de composés.

Cette équation de Kapustinskii est très utile pour calculer les rayons ioniques des ions complexes (sulfates, phosphates, perchlorates, nitrates...). A cette occasion, on constate que la compacité de ces ions est bien plus élevée que ne pourrait le laisser penser la taille des atomes isolés, comme on peut le voir à partir des données du tableau 2.8.

TAB. 2.8 – Valeurs des rayons ioniques (en pm) de quelques ions complexes.

O^{2-}	140	O_2^{2-}	180	OH^-	140		
N^{3-}	171	NO_2^-	155	NO_3^-	189	CN^-	182
P^{3-}	212	PO_4^{3-}	238	S^{2-}	184	SO_4^{2-}	230
I^-	220	IO_3^-	182	IO_4^-	249		

Caractère covalent de la liaison ionique

Comparons NaCl et AgCl qui cristallisent tous deux dans une structure CFC. Dans le cas de NaCl, l'énergie réticulaire calculée (-778 kJ.mol^{-1}) est proche de l'énergie expérimentale (-786 kJ.mol^{-1}). Par contre, pour AgCl, l'énergie calculée (-707 kJ.mol^{-1}) est bien différente de l'énergie mesurée (-915 kJ.mol^{-1}). L'approximation d'une interaction purement ionique dans AgCl n'est plus valable ; on estime que la liaison Ag-Cl possède un caractère covalent non négligeable.

Les ions, sous l'influence d'un champ électrique extérieur, sont déformables (cf. chapitre 1). La déformation qu'ils peuvent subir caractérise leur polarisabilité. Cette grandeur augmente avec la taille de l'ion. Les anions sont beaucoup plus polarisables que les cations, exceptés de gros cations comme Cs^+ . Les valeurs de la polarisabilité α de quelques ions sont réunies dans le tableau 2.9.

D'autre part, les ions possèdent un pouvoir polarisant leur permettant d'exercer une influence sur leur environnement. Ce pouvoir polarisant est défini sous la forme d'un potentiel ionique $\Phi = z/r$ où z est la charge de l'ion et r son rayon ionique (en nm). Le pouvoir polarisant d'un ion est lié au champ électrique qu'il crée à sa périphérie. Il est d'autant plus grand que sa charge est élevée et son rayon ionique petit.

On peut dire que le caractère covalent partiel d'une liaison ionique dépend du pouvoir polarisant du cation et de la polarisabilité de l'anion.

Les cations possédant une charge élevée et une structure de gaz rare comme Al^{3+} ou Si^{4+} sont très polarisants et perturberont fortement les anions voisins. On reconnaît les ions durs de la classification de Pearson. Dans le cas des métaux alcalins, les petits ions (Li^+ ou Na^+) sont moins durs et faiblement polarisants tandis que les gros ions Rb^+ et Cs^+ sont franchement mous. On a vu dans le chapitre 1 que la dureté était liée à l'électronégativité. On a représenté, sur la figure 2.34, le pouvoir polarisant de quelques cations, défini sous forme de potentiel ionique en fonction de l'électronégativité de Sanderson. On voit que c'est une courbe continue. Néanmoins, on constate, sur ce graphe, que l'argent sous forme

TAB. 2.9 – Polarisation (en 10^{-30} m^3) de quelques ions.

Li^+	0,364	Be^{++}	0,100		
Na^+	2,25	Mg^{++}	1,18	F^-	13,07
K^+	10,43	Ca^{++}	5,91	Cl^-	45,99
Rb^+	17,59	Sr^{++}	10,91	Br^-	59,94
Cs^+	30,41	Ba^{++}	19,48	I^-	89,22
Cu^+	5,40	Zn^{++}	3,64		
Ag^+	21,61	Cd^{++}	13,70		
				O^-	48,76
				S^-	128,2

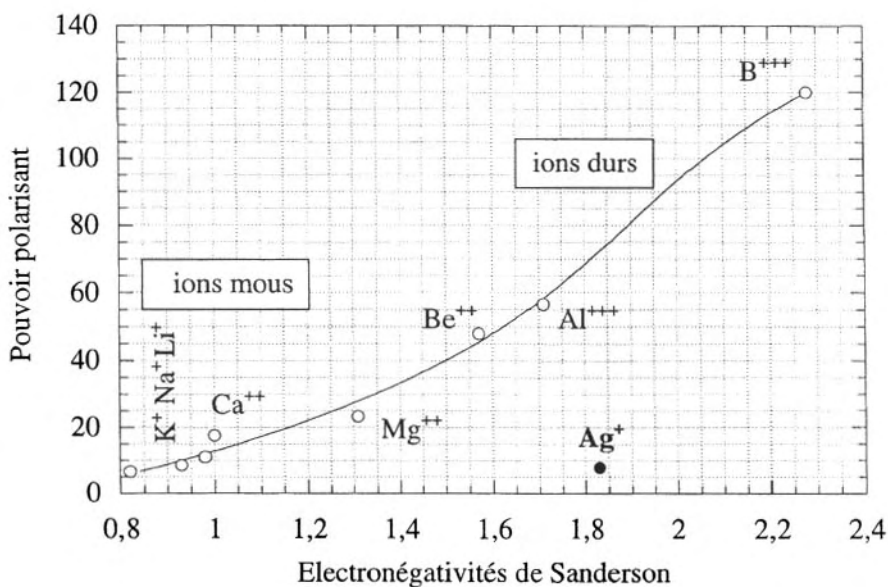


FIG. 2.34 – Pouvoir polarisant (ou potentiel ionique $\Phi = z/r$) des cations en fonction de l'électronégativité (de Sanderson). On voit que l'ion Ag^+ possède des caractéristiques anormales puisqu'il ne se trouve pas sur la courbe. La valeur élevée de son électronégativité devrait être en accord avec un pouvoir polarisant élevé et des caractéristiques d'un ion dur.

d' Ag^+ (c'est aussi le cas de Cu^+) ne se trouve pas sur la courbe. C'est un fait expérimental : les ions ayant 18 électrons périphériques comme Cu^+ et Ag^+ sont fortement polarisants et la formule du potentiel ionique permettant d'obtenir le pouvoir polarisant n'est pas valable. A partir de la figure 2.34, on peut estimer que le pouvoir polarisant de ces ions est proche de celui des ions Be^{++} ou Al^{+++} et Ag^+ se comporte comme un cation dur.

Ainsi, si un cristal est constitué de cations de pouvoir polarisant élevé (Ag^+) et d'anions suffisamment gros (Cl^-) pour être polarisables, le champ électrique créé par le cation déforme fortement l'environnement électronique de l'anion qui perd sa symétrie sphérique. On passe d'une structure fortement ionique à une structure partiellement covalente. On constate que le caractère covalent augmente avec la polarisabilité de l'anion (cf. tableau 2.10).

La valeur de l'énergie réticulaire obtenue à partir d'un cycle de Born-Haber étant supérieure à celle calculée par la formule de Born-Mayer, on voit que l'énergie réticulaire augmente avec le caractère covalent des liaisons. Rappelons que c'est ce comportement qui a conduit Pauling à introduire la notion d'électronégativité.

TAB. 2.10 – Relation entre la polarisabilité des ions halogénures et le caractère covalent des halogénures d'argent.

Polarisabilité (10^{-30} m^3)	F ⁻ 13,07	Cl ⁻ 46	Br ⁻ 59,9	I ⁻ 89,2
Caractère covalent	0,10	0,24	0,26	0,46

3 Implications des énergies de réseau. Stabilité des solides ioniques

a) *Température de fusion des oxydes alcalino-terreux* L'énergie réticulaire caractérise la stabilité des solides considérés : un solide est d'autant plus stable que son énergie réticulaire est élevée. Ceci est bien vérifié dans le cas des oxydes des métaux alcalino-terreux, dont la température de fusion augmente avec l'énergie de réseau, comme on le voit dans le tableau 2.11.

L'énergie réticulaire diminue du magnésium au baryum car le rayon ionique du cation augmente. Les oxydes deviennent moins stables avec la température puisqu'ils fondent à une température de plus en plus basse quand on passe du calcium au baryum. Ils réagissent avec l'atmosphère ambiante ; en effet, CaO, SrO et BaO réagissent avec le gaz carbonique pour donner des carbonates et avec la vapeur d'eau pour donner des hydroxydes. Par contre, la magnésie MgO est un réfractaire stable. Elle est très utilisée pour fabriquer des creusets résistants aux très hautes températures.

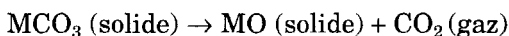
Les cristaux à tendance covalente ont des températures de fusion plus faibles que les cristaux à dominante ionique.

b) *Décomposition des carbonates* Les carbonates de métaux alcalino-terreux (Ca–Sr–Ba) sont très utilisés en synthèse de céramiques et leur température de décomposition dépend directement de la taille du

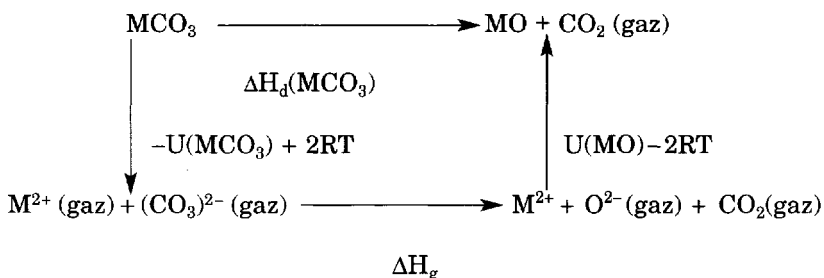
TAB. 2.11 – Énergie réticulaire et température de fusion des oxydes alcalino-terreux.

	U_R (en kJ.mol^{-1})	T_f (en $^{\circ}\text{C}$)
MgO ($r^+ = 86 \text{ pm}$)	-3 921	2 800
CaO ($r^+ = 114 \text{ pm}$)	-3 566	2 572
SrO ($r^+ = 132 \text{ pm}$)	-3 369	2 457
BaO ($r^+ = 149 \text{ pm}$)	-3 202	1 923

cation. Considérons la réaction effectuée dans les conditions standard (cf. chapitre 5) :



On peut faire apparaître cette réaction dans le cycle thermochimique suivant :



La variation d'enthalpie de la réaction de décomposition est :

$$\Delta H_d^\circ (\text{MCO}_3) = -U_R(\text{MCO}_3) + \Delta H_g + U_R(\text{MO}) = \Delta U_R + \Delta H_g$$

ΔH_g représente la variation d'enthalpie de la décomposition de l'ion carbonate en phase gazeuse. Elle a la même valeur pour les 4 réactions de décomposition et ΔH_d va dépendre de la différence entre l'énergie réticulaire du carbonate et celle de l'oxyde. Les valeurs obtenues pour les températures de décomposition sont réunies dans le tableau 2.12.

A la température de décomposition T_d , la variation d'enthalpie libre est $\Delta G_d = \Delta H_d - T_d \Delta S_d = 0$, d'où $T_d = \Delta H_d / \Delta S_d$. La variation d'entropie ΔS_d est positive en raison de la formation d'une mole de gaz.

Ces résultats nous amènent aux conclusions suivantes :

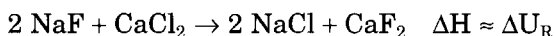
- la variation d'enthalpie globale est toujours positive (la décomposition des carbonates est une réaction endothermique). Elle est d'autant moins élevée que ΔU_R est grand. La température de décomposition est d'autant plus faible ;

TAB. 2.12 – Température de décomposition des carbonates alcalino-terreux.

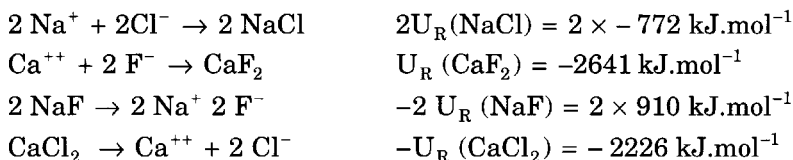
	$U_R (\text{MCO}_3)$ (en kJ.mol ⁻¹)	$U_R (\text{MO})$ (en kJ.mol ⁻¹)	ΔU_R (en kJ.mol ⁻¹)	T_d (en °C)
Mg ($r^+ = 86$ pm)	-3 122	-3 791	-669	540
Ca ($r^+ = 114$ pm)	-2 810	-3 401	-591	897
Sr ($r^+ = 132$ pm)	-2 688	-3 223	-535	1 189
Ba ($r^+ = 149$ pm)	-2 554	-3 054	-500	1 360

- un petit cation augmente davantage l'énergie réticulaire de l'oxyde que celle du carbonate ;
- un anion complexe $(\text{CO}_3)^{2-}$ est stabilisé par un gros cation et réciproquement ;
- il convient de remarquer que, lors d'une synthèse, la température de décomposition des carbonates est considérablement abaissée si le carbonate est chauffé en présence d'autres composés. Ainsi, lorsqu'on chauffe le carbonate de baryum en contact avec de l'oxyde de cuivre CuO pour former Ba_2CuO_3 , la décomposition de BaCO_3 se produit dès 900 °C. Le même comportement est observé lors de la synthèse de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (cf. chapitre 7).

c) *Double décomposition des solides ioniques* Considérons la réaction suivante entre solides ioniques :



qui peut être décomposée de la manière suivante :



La variation d'enthalpie de la réaction $\Delta H \approx \Delta U_R = -139 \text{ kJ.mol}^{-1}$ montre que la réaction s'effectue de gauche à droite, en négligeant les termes entropiques de cette réaction à l'état solide. On peut en conclure que :

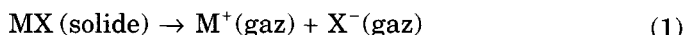
l'anion le plus petit, F^- (117 pm) s'associe au cation de charge la plus élevée Ca^{++} ($\text{Cl}^- = 167 \text{ pm}$).

d) *Solubilité des cristaux ioniques dans l'eau* Les énergies réticulaires des solides jouent un rôle dans leur solubilité dans l'eau, mais ce rôle est plus difficile à interpréter que pour les réactions.

Considérons la dissolution dans l'eau d'un halogénure MX :



Cette réaction peut se décomposer de la manière suivante :



TAB. 2.13 – Variation d'enthalpies libres standard ΔG° (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et solubilités (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) de quelques halogénures.

	NaF	NaCl	NaBr	NaI	AgF	AgCl	AgBr	AgI
ΔG°	3,9	-17,1	-20,5	-27	-8,1	50,9	69,4	90,8
solubilité	1,005	6,11	11,27	12,28	14,35	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-7}$	$9,12 \cdot 10^{-9}$
	(18 °C)	(0 °C)	(50 °C)	(25 °C)	(15,5 °C)	(25 °C)	(25 °C)	(25 °C)

La réaction (1) correspond au passage du cristal aux ions à l'état gazeux. La variation d'enthalpie standard de cette réaction est égale à l'énergie réticulaire changée de signe. Les réactions (2) et (3) sont les réactions d'hydratation des ions. A partir des différentes grandeurs thermodynamiques relatives à ces processus, on peut estimer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de dissolution des halogénures. Ces valeurs sont réunies dans le tableau 2.13, dans lequel on a porté également les solubilités.

Comparons les solubilités de NaCl et AgCl. L'anion et la charge du cation sont les mêmes. Néanmoins, leurs solubilités sont très différentes et, même si elles sont mesurées à des températures distinctes, ce dernier facteur n'est pas du tout suffisant pour expliquer cette différence. On doit alors faire intervenir deux facteurs énergétiques pour expliquer ce comportement :

- on constate que la dissolution de AgCl est très endothermique alors que celle de NaCl est exothermique. Cette différence provient essentiellement de l'écart entre leurs énergies réticulaires. Elle est donc liée au caractère covalent de AgCl. *Les composés ioniques sont plus solubles que les composés covalents ;*
- la variation d'entropie de la réaction de dissolution est plus faible pour AgCl que pour NaCl. C'est l'hydratation de AgCl qui est responsable de cet écart en raison de la formation de l'ion complexe $\text{Ag}[(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, alors que la dissolution de Na^+ conduit seulement à des interactions ion-dipôle.

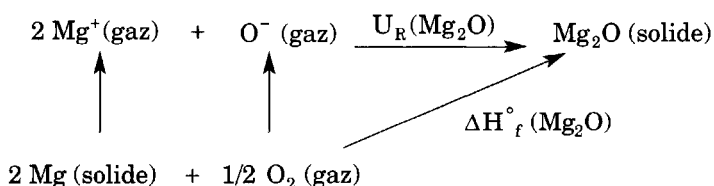
De même, la plus grande solubilité de AgF, comparée à celles des autres halogénures d'argent, s'interprète par le faible caractère covalent de ce composé.

L'examen du tableau 2.14 permet de constater que les composés qui contiennent des ions de rayons très différents sont plus solubles que ceux qui ont des rayons voisins. Ce constat n'est plus valable pour les solides covalents.

TAB. 2.14

Composé	NaF	NaI
Rayons cationiques r_+	116 pm	116 pm
Rayons anioniques R_-	119 pm	206 pm
R_- / r_+	1,02	1,77
Solubilité (mol.l ⁻¹)	1,05	12,28

e) *Formation de composés à valence anormale* On sait que les métaux alcalins donnent des halogénures MX ou des oxydes M₂O tandis que les métaux alcalino-terreux forment des halogénures MX₂ ou des oxydes MO. Examinons, par exemple, la possibilité d'existence de l'oxyde de magnésium Mg₂O. Pour ce faire, calculons à partir d'un cycle de Born-Haber, l'enthalpie standard de formation ΔH°_f (Mg₂O) de ce composé qui n'a jamais été observé. Ce cycle est :



L'énergie réticulaire peut être calculée à partir de la relation de Born-Mayer à condition de faire les hypothèses suivantes :

- cet oxyde possède la structure anti-fluorine, comme les oxydes de métaux alcalins ;
- le rayon ionique de l'ion Mg⁺ est identique à celui de l'ion Na⁺.

On trouve, dans ces conditions, que ΔH°_f (Mg₂O) = -279 kJ.mol⁻¹. C'est une valeur favorable pour que ce composé puisse exister. Mais, en fait, la variation d'enthalpie de la réaction de dismutation :



est égale à -321 kJ.mol⁻¹, ce qui explique la non-existence de cet oxyde. Ce comportement est général et les composés hypothétiques à valence anormale, bien qu'énergétiquement possibles, se dismutent au bénéfice de composés plus stables.

On peut aussi attribuer à l'énergie de réseau les comportements suivants :

- les carbonates alcalins sont plus stables que ceux des métaux alcalino-terreux ;
- les états d'oxydation élevés des cations sont stabilisés par les petits anions. Ainsi, les seuls halogénures d'Ag(II), Co(III) et de Mn(IV) sont les fluorures.

Exercices

Exercice 2.1

Déterminer la valeur du rapport ρ_{\min} dans le cas d'un site interstitiel cubique, octaédrique et tétraédrique.

Exercice 2.2

Quelles sont les structures adoptées par les composés suivants ?

CuFeO₂, AgCoO₂, LiVO₂, LiTiO₂, InFeO₃, VCrO₃, CoTiO₃, NiMnO₃, MgVO₃, CaZrO₃, LaMnO₃, SrMnO₃, SrTiO₃, LaAlO₃, LaCrO₃.

On donne les rayons ioniques r_i , le nombre de coordination est mis, si besoin est, entre parenthèses :

cation	Li ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Pt ⁺	Cu ⁺	Hg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺
r_i (pm)	90	102	81	74	60	83	149(2)	158	148	103	41(4)	67,5
							175(12)				59(6)	
cation	Fe ³⁺	In ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Mn ³⁺	V ³⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁴⁺	Mn ⁴⁺	Zr ⁴⁺	La ³⁺
r_i (pm)	79	94	75	74	78,5	78	81	74,5	72	67	86	150

Exercice 2.3

Les oxydes Mn₃O₄, NiCr₂O₄, TiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnFeCrO₄ et Fe₃O₄ possèdent la structure spinelle [A]_T[B₂]_OO₄.

- 1°) Montrer qu'en considérant les rayons ioniques, ce fait expérimental s'explique difficilement.
- 2°) Montrer qu'à partir des énergies de stabilisation du champ cristallin en symétrie octaédrique et tétraédrique, ces structures ne sont plus anormales. Quel type de structure normale ou inverse aura chacun de ces oxydes ? On admettra que l'ion oxygène est un ion de type haut spin.

Les oxydes Mn_3O_4 , Fe_3O_4 et TiFe_2O_4 ayant des états de valences mixtes de Mn et Fe possèdent une structure spinelle. Prévoir, à partir des énergies de stabilisation du champ cristallin en symétrie octaédrique et tétraédrique, quel type de structure normale ou inverse aura chacun de ces oxydes.

Données : Ti ($[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$), Mn ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$) et Fe ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$). On rappelle que $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$. On donne les valeurs du paramètre de champ cristallin :

Cation (rayon O-T en pm)	Δ_O
$d^1\text{Ti}^{3+}$ 74,5–56	20 100
$d^3\text{Cr}^{3+}$ 73,5 (O)	17 600
$d^4\text{Mn}^{3+}$ 78,5 (O)	21 000
Cr^{2+} 94(O)	14 000
$d^5\text{Mn}^{2+}$ 97–80	7 500
Fe^{3+} 78,5–63	14 000
$d^6\text{Fe}^{2+}$ 92–77	9 350
$d^8\text{Ni}^{2+}$ 83–69	8 600

Exercice 2.4

L'énergie cristalline, résultant de l'énergie d'interaction coulombienne E_C entre ions et de l'énergie de répulsion électronique E_r a pour expression (Born-Landé) :

$$U_R = E_C + E_r = - \frac{N A_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

Déterminer l'expression de l'énergie réticulaire pour le système à l'équilibre quand $r = r_{\text{equil}}$.

Exercice 2.5

L'oxyde de chrome divalent CrO n'a jamais pu être préparé, contrairement aux autres monoxydes de la première période des éléments de transition. Son enthalpie standard de formation ΔH_f° est inconnue et on se propose de la déterminer après avoir calculé son énergie réticulaire à partir de la relation de Kapustinskii :

$$U_R (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{120200 n}{r_c + r_a} z_+ z_- \left[1 - \frac{P}{r_o} \right]$$

Données :

$r_c = 87 \text{ pm}$ $r_a = 126 \text{ pm}$

Énergie de dissociation de $\text{O}_2(\text{gaz})$: $494,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de Cr : $356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiers d'ionisation de Cr : $I_1 = 6,76 \text{ eV}$ et $I_2 = 16,5 \text{ eV}$

Affinités électroniques de l'oxygène : $A_1 = 1,46 \text{ eV}$ et $A_2 = -8,75 \text{ eV}$

1°) Calculer $\Delta H_f^\circ(\text{CrO})$. Que pensez-vous du résultat obtenu ?

2°) Peut-on expliquer l'instabilité de CrO si on connaît l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de chrome trivalent $\Delta H_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -1\,128 \text{ kJ.mol}^{-1}$?

Exercice 2.6

Calculer l'enthalpie standard de formation du composé hypothétique CaF après avoir calculé son énergie réticulaire à partir de la relation de Born-Landé. On supposera que ce composé, s'il existait, aurait la structure NaCl (constante de Madelung = 1,748) et que le rayon ionique de Ca^+ monovalent est le même que celui de K^+ (152 pm). ($r_{\text{F}^-} = 119 \text{ pm}$).

Pouvez-vous expliquer la non-existence de ce composé en considérant la variation d'enthalpie liée à sa dismutation ?

Données :

Exposant de la relation de Born-Landé $n = 9$.

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ (ou F.m^{-1}).

Charge de l'électron $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

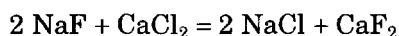
Enthalpie standard de formation de CaF_2 : $-1\,220 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice 2.7

On donne les énergies réticulaires suivantes, en kJ.mol^{-1} :

NaF (-910), NaCl (-772), CaCl_2 (-2 226).

Prévoir le sens de la réaction à l'état solide :



This page intentionally left blank

Chapitre 3

Structure électronique des solides : généralités

COMME dans les molécules, la liaison chimique dans les solides se fait par l'intermédiaire des électrons de valence des atomes qui forment le réseau cristallin. La description et l'étude des niveaux d'énergie de ces électrons permettent d'en déduire la structure électronique des solides. Ceux-ci peuvent être classés en trois grandes familles selon le type de liaison assurant la cohésion du solide. On peut distinguer :

- les métaux et la liaison métallique ;
- les semi-conducteurs et la liaison covalente ;
- les isolants et la liaison ionique.

3.1 Métaux et liaison métallique

1 Définition

La majorité des éléments, dans leur état standard (25 °C et 1 atmosphère), se trouvent sous forme de solides métalliques ayant les caractéristiques suivantes :

- ils sont conducteurs électriques et thermiques ;
- ils sont malléables (peuvent se mettre sous forme de feuilles) ;
- ils sont ductiles (peuvent se mettre sous forme de fils) ;
- ils présentent l'éclat métallique (pouvoir réflecteur élevé).

Les éléments possédant ces propriétés vont de la gauche de la classification périodique à une frontière qui peut être représentée de la manière suivante :

		B	C		
		Al	Si		
		Ga	Ge	As	Se
		In	Sn	Sb	Te
		Tl	Pb	Bi	Po
caractère métallique ↓ croissant	métaux				non-métaux ou métalloïdes
caractère métallique décroissant →					

Le nombre de coordination est élevé, variant de 8 (structure CS) à 12 (CFC ou HC), exceptions faites du manganèse et du gallium qui ont une structure CS.

2 Structure électronique des métaux

1°) Modèle de l'électron libre

Le comportement des électrons dans un métal a été pressenti par Sommerfeld en 1923. Celui-ci a proposé un modèle qui ne fait pas appel au recouvrement d'orbitales atomiques comme dans une molécule, mais est fondé sur l'idée que les électrons de valence sont libres de se déplacer entre les cations (Na^+ , Mg^{++} ...). C'est l'image du gaz d'électrons ou mer de Fermi, représentée sur la figure 1.1. Cette représentation est confirmée par le fait qu'un électron, qui se déplace à basse température dans un métal, peut parcourir 10^8 à 10^9 distances interatomiques, soit ≈ 1 cm, sans être dévié. Le volume disponible pour les électrons est très variable et l'on a vu (§ 1.1.2) que pour un métal alcalin, ce volume était beaucoup plus grand que pour un élément de transition. Ainsi, dans un cristal de sodium, les ions Na^+ n'occupent que 15 % du volume total.

Pour expliquer les propriétés des métaux, il est néanmoins nécessaire de faire appel à la mécanique quantique et, en particulier, aux propriétés ondulatoires des électrons. Dans le modèle de Sommerfeld, l'électron est libre de se déplacer sans interaction avec les cations, si bien que son énergie E_e est purement cinétique ($E_e = E_c$). Or, d'après l'hypothèse de De Broglie, à tout électron est associée une onde de longueur d'onde $\lambda = h/mv$ où h est la constante de Planck ; m et v sont la masse et la vitesse de l'électron. L'énergie cinétique de l'électron étant $E_c = mv^2/2$, on

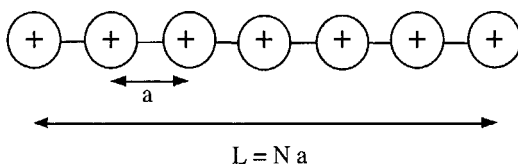
introduit le vecteur d'onde $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$ et l'on obtient l'expression générale de l'énergie d'un électron libre :

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \mathbf{k}^2 \quad (3.1)$$

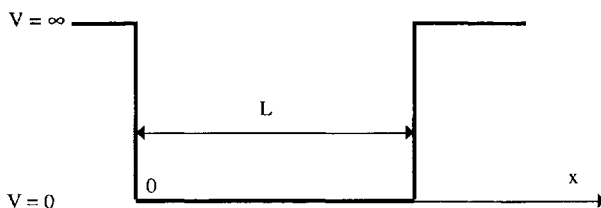
où $\hbar = h/2\pi$.

a) *Modèle monodimensionnel (1D)* Pour simplifier le problème, considérons tout d'abord une chaîne linéaire de $N + 1$ atomes métalliques, distants de a , et formant un segment de longueur $L = Na$, dirigé suivant un axe Ox . Nous avons alors un « solide linéaire » (cf. figure 3.1a).

On suppose que le potentiel auquel est soumis un électron est nul à l'intérieur du « solide linéaire » représenté par le segment L . Par contre, il est infiniment grand à l'extérieur, si bien que l'électron ne peut se déplacer que le long de ce cristal monodimensionnel (1D) et ne peut sortir de la « boîte » constituée par ce puits de potentiel. (cf. figure 3.1b).



a). Chaîne linéaire, de longueur L , de $N+1$ atomes monovalents distants de a .



b) Puits de potentiel de longueur L dans lequel un électron est libre de se mouvoir.

FIG. 3.1 – Chaîne d'atomes alcalins et puits de potentiel associé piégeant les électrons.

L'énergie d'un électron est reliée à son vecteur d'onde par la relation 3.1 et l'équation de Schrödinger, appliquée à ce système, est $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$, où l'opérateur hamiltonien \mathbf{H} a pour expression :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Ψ est la fonction d'onde associée à l'électron d'énergie E .

La résolution de cette équation aboutit à deux solutions selon les conditions choisies :

1. On impose à la fonction d'onde Ψ d'être continue à l'intérieur de la boîte et d'être nulle aux extrémités ainsi qu'en dehors. Les conditions choisies sont dites **conditions aux limites**. On impose :

$$\Psi(x = 0) = \Psi(x = L) = 0$$

Les solutions, indépendantes du temps, sont des fonctions qui ont pour expression générale :

$$\Psi_n = A \sin n\left(\frac{\pi}{L}\right)x \quad \text{où } n \text{ est un entier positif.}$$

Ce sont des paquets d'ondes stationnaires qui ne se propagent pas et le segment L doit être égal à n fois la demi-longueur d'onde λ_n associée à l'électron. On a donc : $L = n\left(\frac{\lambda_n}{2}\right)$ d'où :

$$k = n\left(\frac{\pi}{L}\right)$$

Les valeurs propres de l'énergie sont alors :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 = E_0 n^2 \quad \text{avec } E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \quad (3.2)$$

2. On impose maintenant à la fonction d'onde d'être périodique, sans conditions aux limites. La résolution de l'équation de Schrödinger aboutit à l'expression d'une onde plane qui se propage dans la direction du vecteur k . On n'a alors plus d'information concernant les extrémités du segment. Ces *conditions de périodicité* sont dites conditions de **Born-Von Karman** et se traduisent par l'égalité :

$$\Psi(x) = \Psi(x + L)$$

Comme précédemment, les vecteurs d'onde et l'énergie sont quantifiés :

$$\mathbf{k}_n = n \left(\frac{2\pi}{L} \right) \quad (3.3)$$

où n est, maintenant, un nombre entier positif ou négatif et l'énergie a pour expression :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (3.4)$$

Ces vecteurs \mathbf{k}_n sont représentés par des vecteurs \mathbf{OM} , joignant une origine arbitraire O aux points M , régulièrement espacés de $2\pi/L$, sur un même axe (cf. figure 3.2a). Ces points M ont pour abscisses :

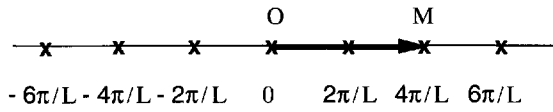
$$-n(\pi/L) \dots -4(\pi/L) -2(\pi/L) \quad 2(\pi/L) \quad 4(\pi/L) \dots n(\pi/L)$$

Pour représenter la propagation de l'onde suivant un segment OL , on imagine que les propriétés du segment L , défini précédemment, ne sont pas modifiées si on le referme sur lui-même selon une boucle. Il n'y a alors plus de discontinuité au point de fermeture du segment et les deux extrémités O et L sont confondues (cf. figure 3.2b). L'onde « plane », caractérisant une fonction d'onde, est représentée sur la figure 3.2c. Elle se situe sur la surface d'un cylindre et pourrait être développée suivant un plan.

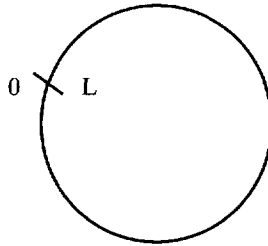
Dans les deux cas, les expressions des fonctions d'ondes et des vecteurs \mathbf{k} diffèrent, mais l'énergie des électrons a toujours la même expression (3.1). Elle peut être représentée par une parabole, comme on le voit sur la figure 3.3a.

Densité des états

Les niveaux d'énergie susceptibles d'être occupés par les électrons sont très proches les uns des autres et les écarts entre ces niveaux d'énergie vont dépendre de la longueur du segment L . A partir des valeurs de $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s et $m = 9 \cdot 10^{-31}$ kg, et en prenant un « cristal linéaire » de longueur $L = 3$ cm, on trouve que les écarts énergétiques entre 2 niveaux consécutifs sont de l'ordre de 10^{-15} eV. Ces niveaux rapprochés vont former ainsi un continuum ou **bande d'énergie**. Mais lorsque n augmente, ces niveaux s'espacent et l'on dit que leur densité diminue. On définit une densité d'états (DE) par la fonction $N(E)$, telle que $N(E)dE$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et $E + dE$. C'est une grandeur très importante car elle permet d'obtenir le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie donné. Pour exprimer de manière simplifiée cette grandeur, on a découpé l'échelle des énergies de la figure 3.3a en segments de longueur dE . Puis, on a représenté, sur la figure 3.3b, le nombre d'états d'énergie compris dans chacun de ces intervalles en fonction de la position de l'énergie sur cette même figure. On constate que le nombre d'états diminue lorsque l'énergie augmente.

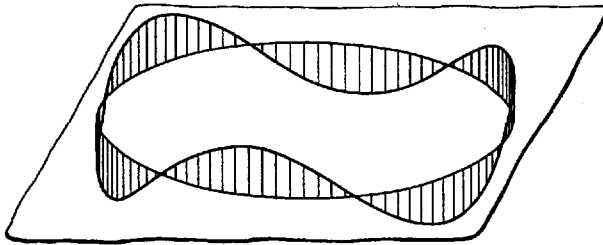


- a) Vecteur d'onde $OM = \mathbf{k}_2$ où O est l'origine des vecteurs \mathbf{k}_n de la relation 3.3 avec ici $n = 2$.



- b) Equivalence entre une droite infinie et une circonférence.

Onde permise



- c) Onde sans origine et sans fin.

FIG. 3.2 – Système 1D répondant aux conditions de Born-Von Karman. Vecteur d'onde et onde répondant aux conditions de périodicité, sans origine et sans fin.

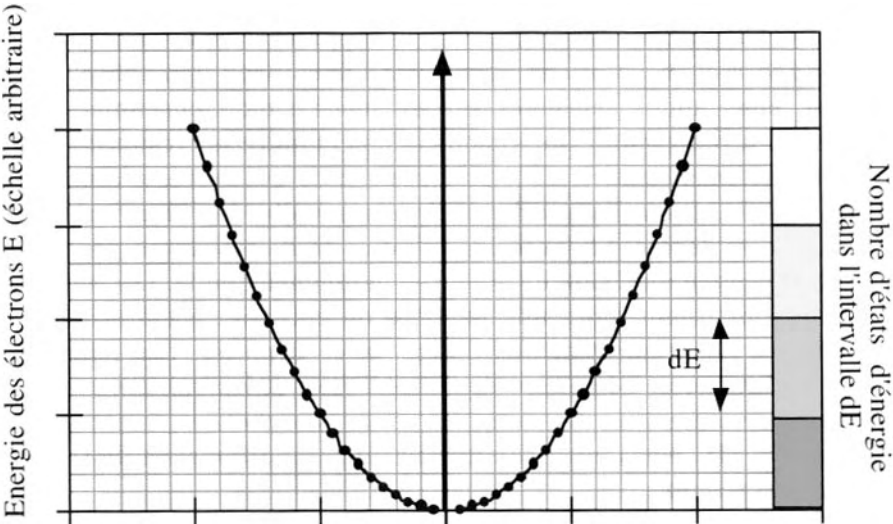


FIG. 3.3a – Etats d'énergie pour un système 1D en fonction du vecteur d'onde k . Chaque valeur de l'énergie est symbolisée par un point. On a représenté le nombre d'états par intervalle dE sous forme d'un rectangle d'autant plus ombré que le nombre d'états est élevé. On constate que le nombre d'états dans l'intervalle dE diminue lorsque l'énergie augmente.

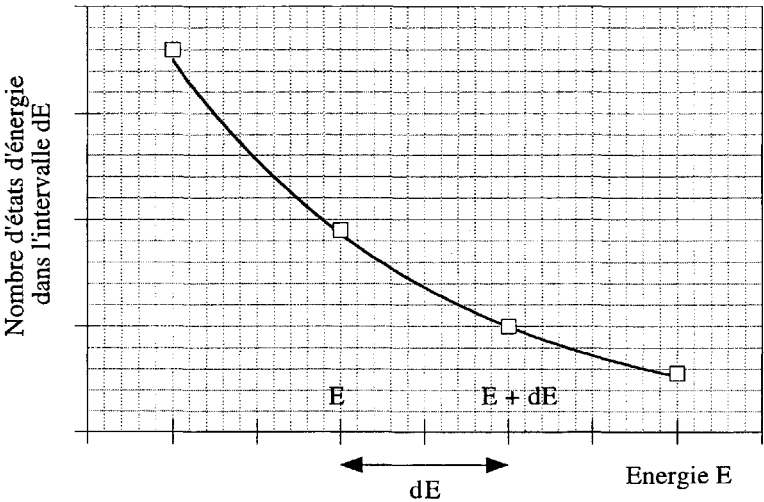


FIG. 3.3b – Densité des états pour une chaîne linéaire dont l'énergie est représentée en a).

b) Modèle bidimensionnel (2D) Pour se rapprocher de la modélisation d'un solide réel, nous allons maintenant faire deux approches. Tout d'abord, nous allons raisonner sur un modèle bidimensionnel (2D), plus facile à représenter. Puis, nous allons étendre les résultats à un système tridimensionnel (3D), plus réel, mais qui reste, néanmoins, très simplifié. Dans l'approche bidimensionnelle, les électrons sont astreints à se déplacer à l'intérieur d'un carré de côté L qui peut être considéré comme une boîte de potentiel bidimensionnelle. Les côtés de ce carré constituent alors une barrière de potentiel à l'intérieur de laquelle les électrons vont être libres de se déplacer. Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger, et les valeurs propres de l'énergie vont encore dépendre des conditions choisies, comme dans le système 1D. Nous nous limiterons aux conditions de Born-Von Karman en posant :

$$\Psi(x, y) = \Psi(x + L, y) = \Psi(x, y + L)$$

conditions qui conduisent encore à une onde plane dont le vecteur d'onde k_n a pour composantes :

$$k_{nx} = n_x \frac{2\pi}{L} \quad \text{et} \quad k_{ny} = n_y \frac{2\pi}{L}$$

où n_x et n_y sont des nombres entiers, positifs ou négatifs, mais non simultanément nuls. Introduisons alors un réseau carré de maille $\frac{2\pi}{L}$. Les vecteurs k_n , définis précédemment, sont des vecteurs de ce réseau dans **l'espace des k** . On a représenté, par exemple, sur la figure 3.4, un vecteur de coordonnées $3 \times \frac{2\pi}{L}$ et $-1 \times \frac{2\pi}{L}$ correspondant à $n^2 = 3^2 + (-1)^2 = 10$. On a également tracé les cercles de même énergie, représentant les premières valeurs successives de $n^2 = 1, 2, 4$ et 5 , avec le nombre d'états correspondants susceptibles de recevoir deux électrons de spins opposés. Ces données sont résumées dans le tableau 3.1 :

TAB. 3.1 – Nombre d'états en fonction de n_x et n_y .

valeurs de n^2	n_x	n_y	nombre d'états
1 ($1^2 + 0$)	± 1	0	4
	0	± 1	
2 ($1^2 + 1^2$)	± 1	± 1	4
4 ($2^2 + 0$)	± 2	0	4
	0	± 2	
5 ($2^2 + 1^2$)	± 2	± 1	8
	± 1	± 2	

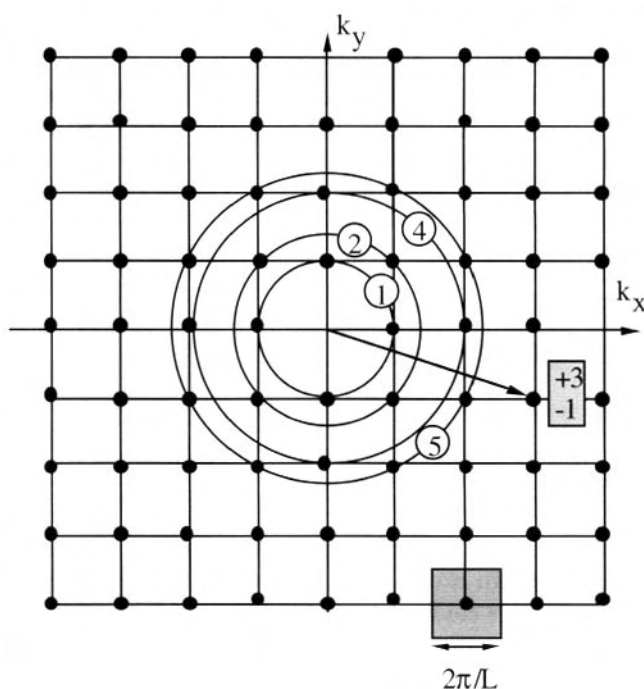


FIG. 3.4 – Cercles d'égales énergies dans un réseau 2D. Chaque nœud du réseau est l'extrémité d'un vecteur \mathbf{k} , de composantes k_x et k_y , issu de l'origine (arbitraire). On a représenté les 4 cercles correspondant aux énergies les plus basses pour $k^2 = 1, 2, 4$ et 5 .

Les différents états sont représentés par des vecteurs issus de l'origine et aboutissant aux nœuds du réseau, situés sur des cercles isoénergétiques (cf. figure 3.4). On constate que la dégénérescence, qui était de deux dans le cas 1D, puisque $n_x = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc., devient ici multiple. Au fur et à mesure que l'énergie augmente, le nombre d'états augmente aussi, si bien que la densité d'états augmente avec l'énergie, contrairement à ce qui se passe dans un système 1D.

c) Modèle tridimensionnel (3D) Considérons enfin un cube d'arête L , qui peut être assimilé à une boîte de potentiel tridimensionnelle, avec des barrières de potentiel constituées par les faces du cube. Comme dans les systèmes 1D et 2D, le potentiel est nul à l'intérieur de la boîte et infini à l'extérieur. Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de

Schrödinger, et les valeurs propres de l'énergie vont encore dépendre des conditions aux limites choisies. Nous allons encore nous limiter aux conditions de Born-Von Karman et les états d'énergie deviennent, comme dans le modèle 2D, liés à des vecteurs d'onde \mathbf{k}_n dont les composantes sont :

$$\boxed{k_{nx} = n_x \frac{2\pi}{L} \quad k_{ny} = n_y \frac{2\pi}{L} \quad \text{et} \quad k_{nz} = n_z \frac{2\pi}{L}} \quad (3.5)$$

si bien que l'énergie a pour expression :

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_n|^2 = E_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2} \quad (3.6)$$

Chaque état est maintenant représenté par un vecteur dont l'extrémité se trouve sur un nœud d'un réseau tridimensionnel, découpé en cubes d'arête $\frac{2\pi}{L}$, comme cela est représenté sur la figure 3.5. Les états de même énergie vont se répartir sur des sphères concentriques de rayon k^2

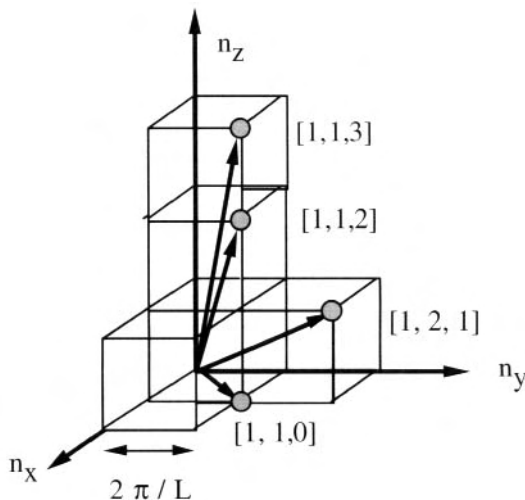


FIG. 3.5 – En trois dimensions, les vecteurs \mathbf{k} peuvent être décomposés en trois composantes k_x , k_y , et k_z . Les états d'énergie sont représentés par des cubes de côté $2\pi/L$ où L est le côté du cube représentant le cristal réel. On a mis entre crochets les valeurs de n_x , n_y et n_z pour quelques vecteurs \mathbf{k} .

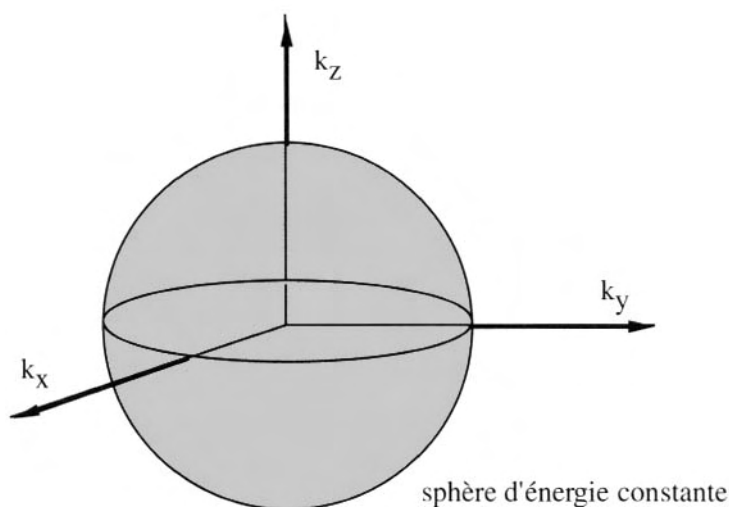


FIG. 3.6 – Dans le modèle de l'électron libre, les états de même énergie se répartissent sur des sphères concentriques de rayon k^2 .

(cf. figure 3.6). Les fonctions d'ondes associées ont pour expression générale :

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}} = \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.7)$$

où \mathbf{k} est un vecteur défini comme précédemment et lié au réseau réciproque, tandis que \mathbf{r} est un vecteur lié aux coordonnées des atomes dans le réseau direct. Elles représentent des ondes progressives planes. L'énergie est toujours une parabole en fonction de k . Cette approche ne permet pas, néanmoins, d'expliquer la différence entre métaux, semi-conducteurs et isolants.

2°) Modèle de l'électron presque libre

Pour comprendre la différence entre métaux, semi-conducteurs et isolants, il faut tenir compte du fait que, lorsque l'électron passe au voisinage d'un cation, il subit une attraction de la part de cette charge positive. Cette analyse a été effectuée par Félix Bloch qui en a tiré les conclusions suivantes :

- l'énergie potentielle électrostatique $U(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau cristallin. On a représenté, sur la figure 3.7, un potentiel électrostatique monodimensionnel, possédant cette périodicité ;

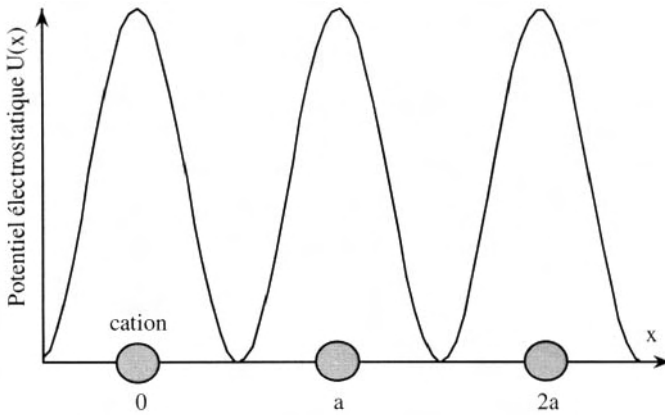


FIG. 3.7 – Potentiel électrostatique de même périodicité que le réseau atomique, ici linéaire.

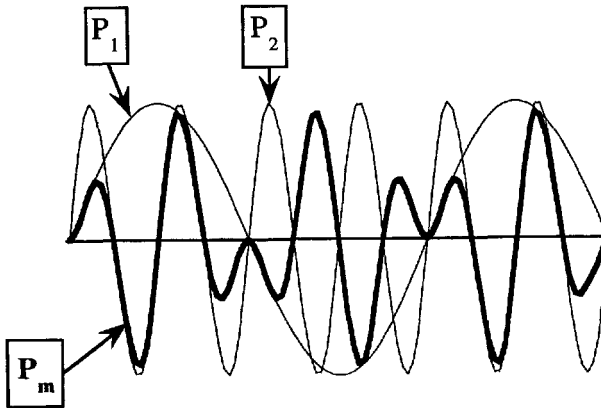


FIG. 3.8 – Allure d'une fonction périodique modulée P_m (en gras), produit de deux fonctions périodiques P_1 et P_2 qui pourraient être, respectivement, la fonction potentiel électrostatique et une fonction électronique liée à un vecteur k .

- d'une manière générale, dans le cas d'un réseau 3D, la fonction de l'onde progressive plane liée à l'électron de vecteur d'onde k , représentée par 3.7, devient, sous l'action de ce potentiel périodique :

$$\psi_k = \exp ik \cdot r \ U_k(r) \quad \text{ou fonction de Bloch} \quad (3.8)$$

C'est l'équation d'une onde plane modulée. Sa représentation correspond à la superposition de l'onde associée à l'électron et de la fonction périodique $U_k(r)$ qui dépend aussi du vecteur d'onde k . Un tel comportement a été schématisé sur la figure 3.8 où l'on a représenté la modula-

tion périodique P_m obtenue en multipliant deux fonctions périodiques : P_1 qui pourrait être le potentiel périodique du réseau (cf. figure 3.7) et P_2 qui pourrait être la fonction d'onde électronique.

La conséquence de cette interaction : « électron libre + potentiel de réseau = électron presque libre » est la suivante : la courbe représentant l'énergie des électrons, qui était une parabole continue, devient une courbe discontinue.

a) *Modèle monodimensionnel (1D). Zone de Brillouin* Pour expliquer la discontinuité dans la courbe représentant l'énergie de l'électron presque libre, il faut réaliser qu'au fur et à mesure que l'énergie des électrons augmente, leur vecteur d'onde k augmente aussi. Il arrive un moment où la longueur d'onde associée $\lambda = 2\pi/k$ devient suffisamment petite pour que l'électron soit réfléchi. En effet, les ondes électroniques peuvent être diffractées ou réfléchies lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2a \sin\theta = n\lambda$$

Considérons, sur la figure 3.9, une rangée de cations distants de a . Dans ce cas particulier, la condition de Bragg est vérifiée pour des électrons se propageant suivant cette rangée atomique, c'est-à-dire pour $\theta = \pi/2$ d'où :

$$2a = n\lambda = n \frac{2\pi}{k} \quad (3.9)$$

Par conséquent, lorsque $\mathbf{k} = n(\pi/a)$, les électrons sont réfléchis pour $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$. Les électrons ne se propagent plus, il apparaît

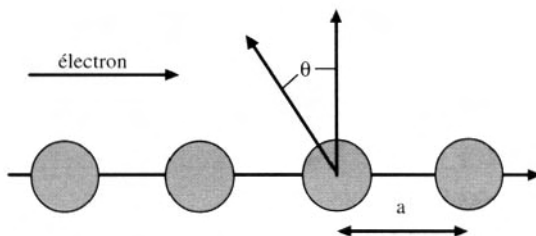


FIG. 3.9 – Un électron, dont la trajectoire fait un angle θ avec la direction perpendiculaire à la chaîne linéaire, est diffracté suivant les conditions de Bragg : ici $\theta = \pi/2$.

des discontinuités dans la parabole $E(k)$. Ainsi, pour $n = \pm 1$, on obtient, en abscisse, un intervalle $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ d'amplitude $2(\pi/a)$. Cet intervalle correspond à ce qu'on appelle la première **zone de Brillouin (ZB)**. On représente les états d'énergie sur un axe k_x découpé en micro-segments de longueur $2\pi/L$. Chacun de ces micro-segments correspond à un état d'énergie pouvant être occupé par deux

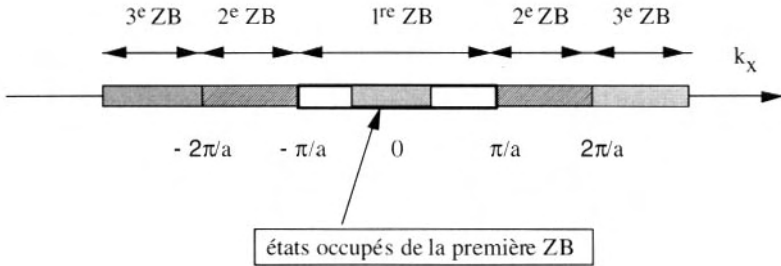
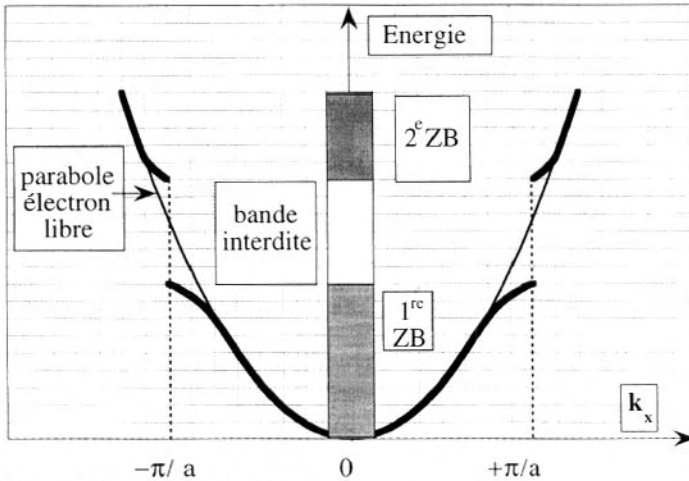


FIG. 3.10 – Le réseau linéaire k_x est décomposé en un segment de longueur $[-\pi/a + \pi/a]$ appelé première zone de Brillouin, encadré par des segments de longueurs $[\pm 0, \pi/a]$ qui sont les autres zones de Brillouin.



Courbe $E(k)$ du réseau linéaire de la figure 3.9.

FIG. 3.11 – La parabole $E(k)$ du modèle de l'électron libre de la figure 3.3a devient, dans le modèle de l'électron presque libre, une courbe discontinue faisant apparaître une bande interdite.

électrons de spins opposés. La première ZB est représentée par un segment ($-\pi/a \leq \mathbf{k}_x \leq +\pi/a$). Les zones suivantes sont représentées par des segments symétriques par rapport à la première zone et tels que leur amplitude soit égale à $2\pi/a$, comme cela a été schématisé sur la figure 3.10. Les niveaux énergétiques correspondants se répartissent en ordonnée sur la représentation $E(\mathbf{k})$, formant la première bande d'énergie permise (cf. figure 3.11). Ces états d'énergie sont les états susceptibles d'être occupés par les électrons. Pour $\mathbf{k} = \pm\pi/a$, l'énergie fait un saut et l'on obtient les états énergétiques suivants, pour les valeurs de \mathbf{k} comprises entre $\pm\pi/a$ et $\pm 2\pi/a$ formant la deuxième zone de Brillouin liée à la deuxième bande permise. Les deux bandes permises sont séparées par une **bande interdite**. La nouvelle courbe $E(\mathbf{k})$ permet de distinguer les métaux, qui possèdent une bande incomplètement occupée, et les isolants, qui ont leurs bandes totalement occupées. La dernière bande occupée d'un semi-conducteur est la **bande de valence**, tandis que la première bande suivante vide est appelée **bande de conduction**. Ceci est lié au fait que, par excitation thermique ou lumineuse, un électron de la bande de valence peut être expulsé dans la bande supérieure vide, dans laquelle il peut se déplacer. L'écart énergétique entre ces deux bandes correspond à la largeur d'une bande interdite et l'on appelle énergie de saut, ou gap (E_g), l'énergie nécessaire pour produire cette excitation électronique. Il convient de signaler que l'énergie de gap, pour un semi-conducteur, est inférieure à 2 eV. Si cette énergie est supérieure, on parlera d'isolant.

b) Modèle bidimensionnel (2D) On peut étendre ces résultats dans un système à deux dimensions. Dans ces conditions, on a vu que les états d'énergie sont représentés par des carrés de côté $\frac{2\pi}{L}$ et la première zone de Brillouin, qui représente les états susceptibles d'être occupés, est représentée par un carré de côté $\frac{2\pi}{a}$. Ce carré est obtenu en prenant les plans médiateurs des segments issus de l'origine et ayant pour longueur $\frac{2\pi}{a}$, suivant les directions $\pm\mathbf{k}_x$ et $\pm\mathbf{k}_y$ (cf. figure 3.12). Les états occupés, dans l'espace des \mathbf{k} , se trouvent inclus dans le « cercle de Fermi », situé à l'intérieur de la zone de Brillouin. Le schéma de bandes correspondant est représenté sur la figure 3.13 et il est symbolisé au centre du graphe. Les modèles présentés sont simplifiés à l'extrême et l'on a comparé, sur la figure 3.14, un réseau réel rectangulaire avec sa première ZB reliée au réseau réciproque.

c) Modèle tridimensionnel (3D) Dans un modèle à trois dimensions, l'énergie sera toujours fonction de \mathbf{k} , mais dépendra alors des trois directions \mathbf{k}_x , \mathbf{k}_y et \mathbf{k}_z . Les représentations deviennent beaucoup plus complexes. Dans le cas le plus simple, la première zone de Brillouin

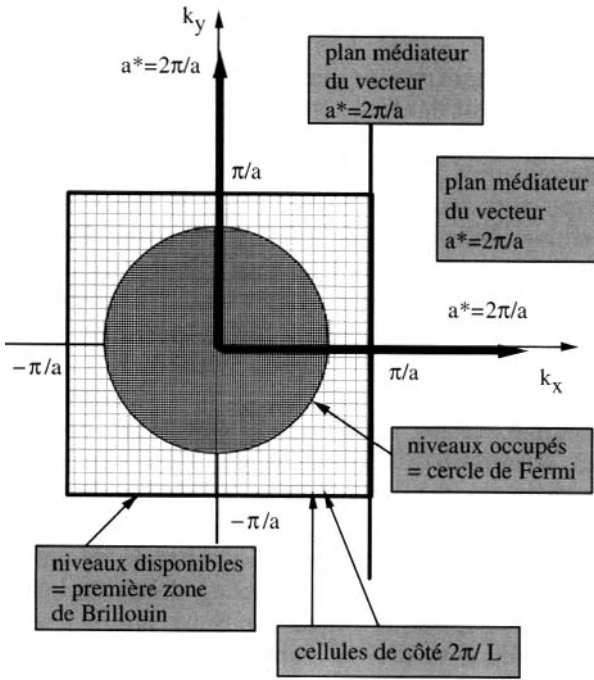


FIG. 3.12 – Première zone de Brillouin d'un réseau carré de côté a et « cercle de Fermi » montrant les états occupés dans la première ZB. Cette zone est construite à partir des plans médiateurs des vecteurs $a^* = 2\pi/a$ suivant k_x et $a^* = 2\pi/a$ suivant k_y car le réseau est carré.

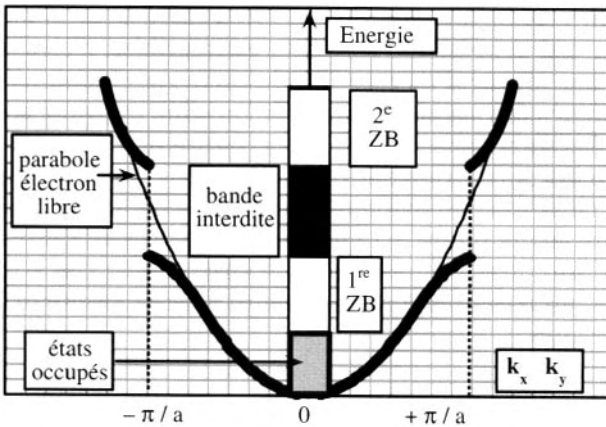


FIG. 3.13 – Schéma de bandes 2D d'un élément dont la première bande (première zone de Brillouin) est incomplètement remplie. C'est, par exemple, le cas des métaux alcalins.

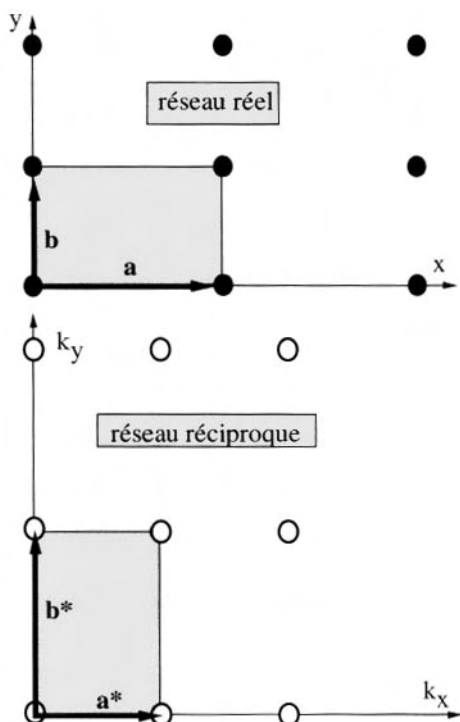


FIG. 3.14 – Réseau rectangulaire 2D défini à partir des vecteurs de base \mathbf{a} ($a, 0$) et \mathbf{b} ($0, b$). Le réseau réciproque est défini à partir des vecteurs $\mathbf{a}^* = (2\pi/a, 0)$ et $\mathbf{b}^* = (0, 2\pi/b)$. On a représenté également les cellules de base des deux réseaux.

représentant les états permis devient un cube, tandis que les états occupés, représentés par :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad \text{avec} \quad \mathbf{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

sont distribués suivant des sphères concentriques de rayon k . La dernière sphère d'énergie la plus élevée est appelée **sphère de Fermi** et l'énergie correspondante est l'**énergie de Fermi**. L'ensemble est schématisé sur la figure 3.15.

3°) Densité des états et états occupés

Les états d'énergie les plus bas, et susceptibles d'être occupés, se trouvent à l'intérieur de la première zone de Brillouin, tandis que les états occupés se trouvent inclus dans la sphère de Fermi. On définit la densité d'états en considérant tous les états d'énergies comprises entre

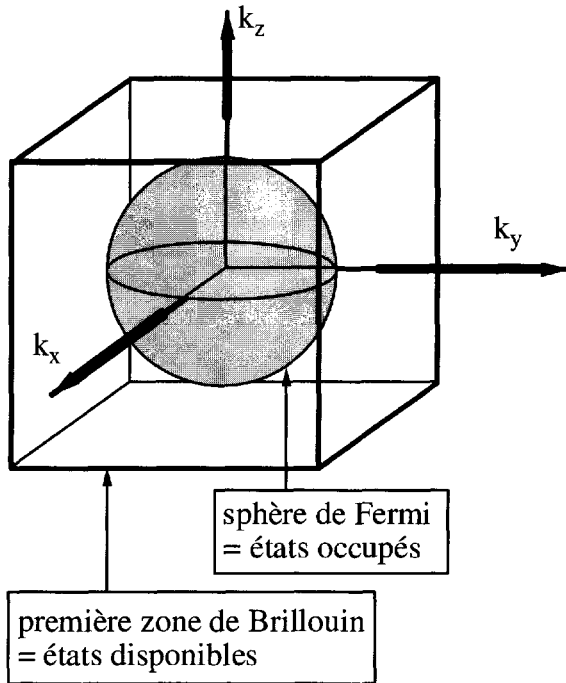


FIG. 3.15 - En trois dimensions, les états occupés se répartissent sur des sphères concentriques dont la dernière, d'énergie la plus élevée, est la sphère de Fermi. La première zone de Brillouin est construite de manière analogue au modèle 2D, mais appliquée aux 3 vecteurs de base.

E et $E + dE$. Leurs points représentatifs se trouvent entre les sphères de rayon $|k|$ et $|k| + |dk|$ tels que :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k|^2 \quad \text{et} \quad dE = \frac{\hbar^2}{m} |k| \cdot |dk|$$

Chaque nœud du réseau de l'espace des k occupe un volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ où L est l'arête du cristal cubique réel. Cet espace des k contient donc :

$$\frac{L^3}{8\pi^3} \text{ états, c'est-à-dire } \frac{L^3}{4\pi^3} \text{ états de spin par unité de volume.}$$

Le volume dV compris entre les deux sphères voisines est :

$$dV = 4\pi |k|^2 \cdot |dk|$$

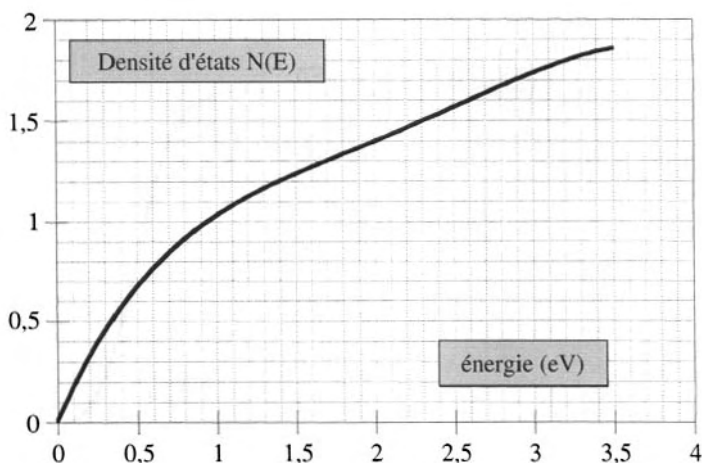


FIG. 3.16 – Courbe de densité d'états.

La densité d'états (de spins) est alors :

$$N(E) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

Cette densité d'états croît avec l'énergie, contrairement à ce qui se produit dans les systèmes 1D. Elle suit une loi parabolique représentée sur la figure 3.16. En fait, la fraction des états d'énergie E occupés est donnée par la fonction de Fermi-Dirac $f(E)$, définie par :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}}$$

Dans cette expression, k est la constante de Boltzmann, E représente l'énergie d'un électron et E_F est l'énergie de Fermi. Cette fonction exprime la probabilité d'occupation des états d'énergie E . Elle est représentée sur la figure 3.17 pour une température T voisine de la température ambiante. Elle a été calculée pour une énergie de Fermi de l'ordre de 3,1 eV, qui est celle d'un métal alcalin. Le nombre d'états occupés $N(E)$ est alors obtenu en multipliant le nombre d'états possibles $N(E)$ par la probabilité d'occupation de ces états, soit :

$$N(E) = N(E).f(E)$$

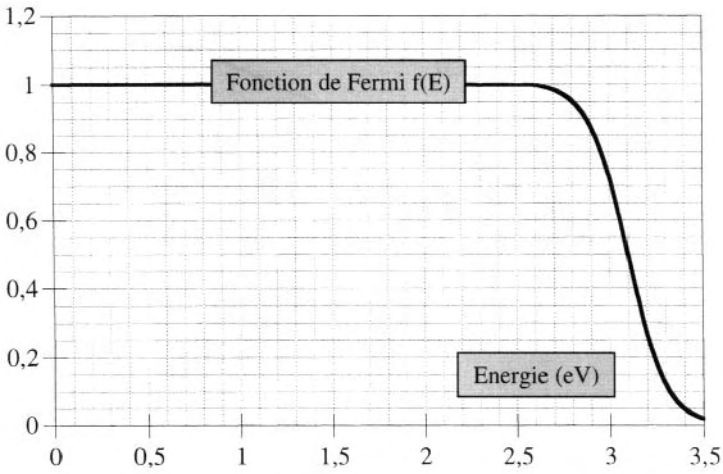


FIG. 3.17 – Représentation graphique de la fonction de Fermi $f(E)$.

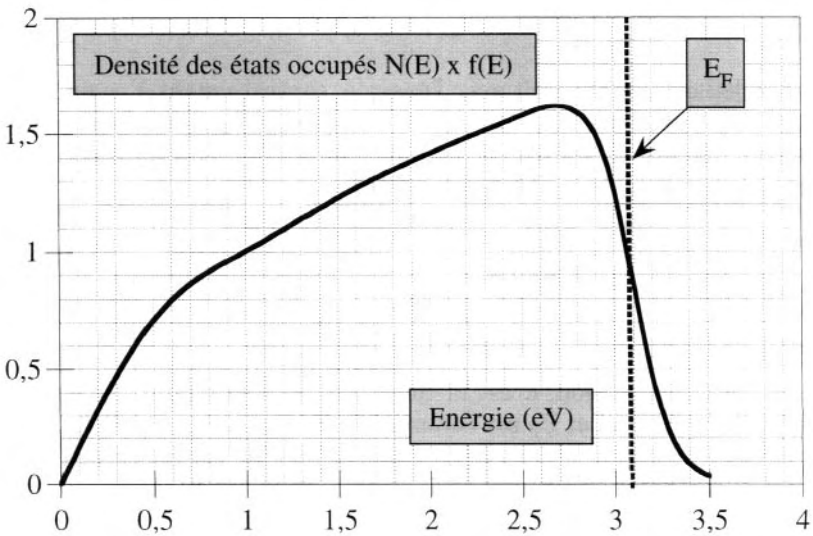


FIG. 3.18 – Courbe de densité d'états multipliée par la fonction de Fermi. On obtient la densité des états occupés. La courbe présentée est celle obtenue pour le sodium, dont l'énergie de Fermi est égale à 3,1 eV.

L'allure de la courbe résultante est portée sur la figure 3.18. On a précisé l'énergie de Fermi E_F . Le nombre d'états occupés est représenté par :

$$\int_0^{\infty} N(E) dE$$

Cette valeur correspond aux états compris sous la courbe $N(E)$. Ils sont inclus dans la sphère de Fermi. Le dernier niveau occupé est le niveau de Fermi E_F .

4°) Zones de Brillouin dans les cas réels. Classification des solides

On définit en cristallographie la maille de Wigner-Seitz. Celle-ci est construite depuis un nœud du réseau à partir duquel on trace les vecteurs joignant ce nœud à ses plus proches voisins. Si l'on fait passer par le milieu de chacun de ces vecteurs des plans qui leur sont perpendiculaires, on obtient le plus petit volume entourant le nœud origine formant ainsi une cellule primitive possédant la symétrie du réseau. La première zone de Brillouin est en fait la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque construite à partir des vecteurs k_x , k_y et k_z .

- a) Les exemples utilisés pour introduire les grandeurs servant à caractériser les structures de bandes ont été simplifiés à l'extrême. Dans la réalité, les premières zones de Brillouin des structures cristallines sont plus compliquées et sont résumées dans le tableau 3.2.

TAB. 3.2 – Relations entre la structure cristalline et la première zone de Brillouin.

structure cristalline	première zone de Brillouin (cf. réseau réciproque)
réseau cubique simple	cube simple
réseau cubique centré	dodécaèdre rhombique (solide constitué de 12 faces losangiques identiques)
réseau cubique faces centrées	octaèdre tronqué (dodécaèdre constitué de 6 faces hexagonales et 6 faces carrées alternées.

Ces systèmes relativement simples sont ceux auxquels appartiennent les métaux et leurs alliages.

b) Il est possible de proposer une classification simple des solides comme il suit :

- un *métal* est un solide dont la dernière bande d'énergie occupée est incomplètement remplie. Les électrons qui assurent la conductivité représentent quelques % du nombre total d'électrons de la bande et se trouvent au voisinage de l'énergie de Fermi ;
- un *isolant* est un solide dont la dernière bande occupée est totalement pleine et séparée de la première bande vide par une bande interdite de plusieurs eV ;
- un *semi-conducteur* est analogue à un isolant, sauf que la dernière bande pleine, ou bande de valence (BV), est séparée de la première bande vide, ou bande de conduction (BC), par une bande interdite inférieure à 3 eV, permettant une excitation des électrons de BV vers BC.

5°) Exemples de relations entre structures cristallines et électroniques

a) *Phases de Hume-Rothery* Les structures cristallines dépendent directement des structures électroniques, comme l'a montré pour la première fois le métallurgiste britannique Williams Hume-Rothery dans le cas des alliages cuivre-zinc (laitons). L'évolution de la structure en fonction du % de Zn peut être résumée de la manière suivante, en la schématisant en 2D sur la figure 3.19. Le cuivre ($3d^{10}4s^1$) possède un électron de valence, c'est-à-dire $n = 1$ électron par atome, et il est de structure CFC. La sphère de Fermi est incluse dans la première ZB. On incorpore alors dans le réseau du Zn, dont la structure électronique est $3d^{10}4s^2$, c'est-à-dire un élément qui possède $n = 2$ électrons par atome (phase α). Le nombre d'états occupés augmente jusqu'à $n = 1,36$ (36 % de Zn), si bien que la sphère de Fermi devient tangente à la ZB. Une deuxième phase (phase β) apparaît alors, de structure cubique centrée, comprise entre 42 et 48 % de Zn. Pour 42 % ($n = 1,42$), la sphère de Fermi est incluse dans la nouvelle ZB ; la sphère de Fermi redevient tangente à la première ZB pour 48 % de Zn. Il y a alors apparition d'une troisième phase (phase γ) plus complexe. On constate donc une correspondance étroite entre les structures cristallines de ce système et le remplissage des différentes zones de Brillouin.

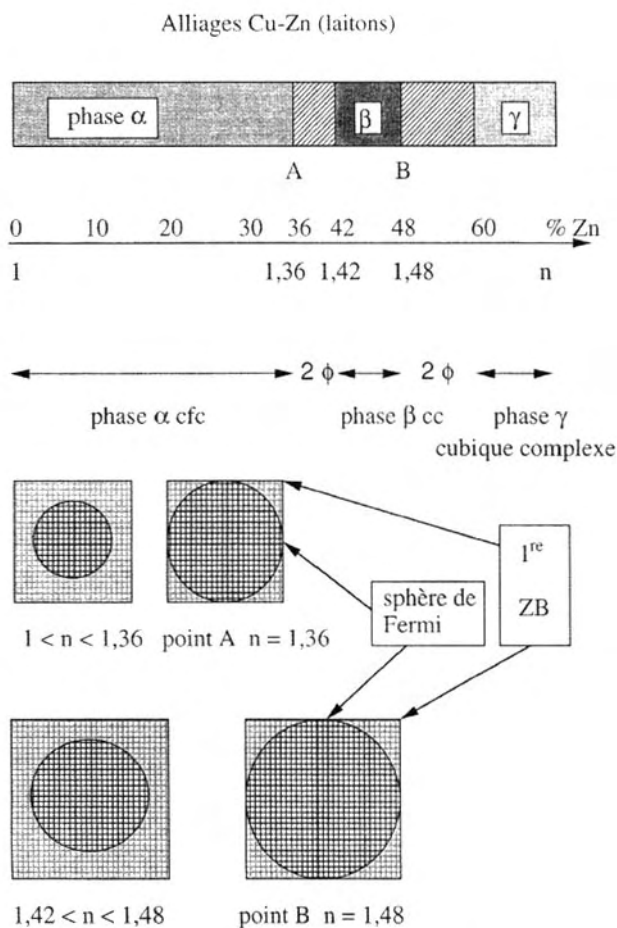


FIG. 3.19 – On a schématisé, dans la partie supérieure, le diagramme de phases entre le cuivre pur et l'alliage à 60 % de zinc. De 0 à 36 % de Zn, les alliages (solutions solides) ont la structure CFC (phase α). De 36 à 42 % de Zn, le système présente deux phases, la phase α et une phase β titrant de 42 % à 48 % de Zn. Puis, on observe à nouveau un système monophasé (phase γ) à partir de 58 % en Zn. Ce comportement peut être schématisé en terme de sphère de Fermi et de première ZB simplifiée ici en 2D.

b) Transition dans VO₂ Distorsion de Peierls Le dioxyde de vanadium VO₂ possède, au-dessus de 69 °C, la structure rutile quadratique, tandis qu'en dessous de cette température, il présente une structure monoclinique dont la maille élémentaire est doublée, soit V₂O₄. Ce doublement de maille est dû à la formation de paires vanadium-vanadium selon l'axe c. Le paramètre c de la structure quadratique devient 2c

dans la structure monoclinique. La structure de bandes sera développée dans le chapitre suivant, mais cette modification du réseau, ou distorsion, peut être schématisée simplement à partir d'un réseau linéaire dont les atomes sont distants de a (cf. figure 3.20). Il y a apparition d'un nouveau réseau tel que le paramètre devient $2a$. Dans la structure de paramètre a , la bande correspondant à la première ZB, soit $[-\pi/a, +\pi/a]$, est à moitié remplie (cf. figure 3.21) : le composé est métallique. Dans la structure de paramètre $2a$, la bande liée à la première ZB est

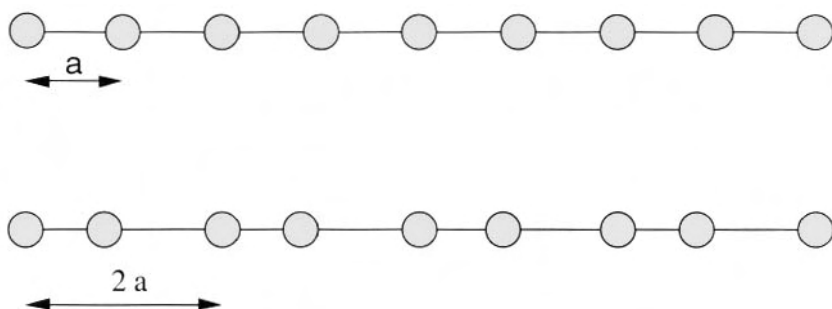


FIG. 3.20 – Doublement du paramètre a qui devient $a' = 2a$ par formation de paires vanadium-vanadium dans un cristal 1D de dioxyde de vanadium.

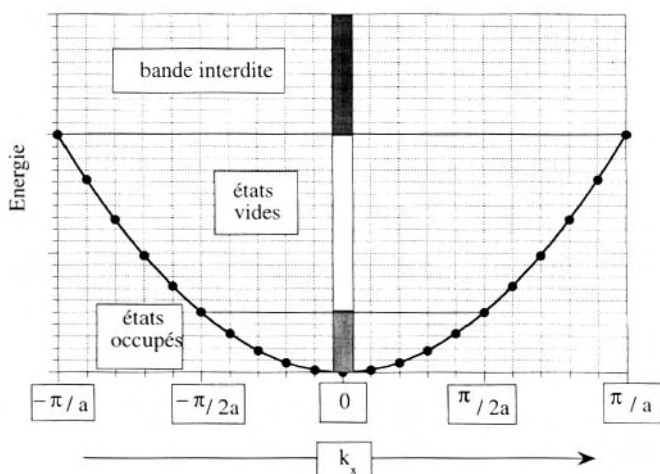


FIG. 3.21 – Bande d'un cristal 1D, de paramètre a , (cf. figure 3.20) dont les états correspondant à $[0 < k_x < \pm\pi/2a]$ sont occupés et dont les états d'énergies supérieures sont vides. Cette bande est donc à moitié pleine.

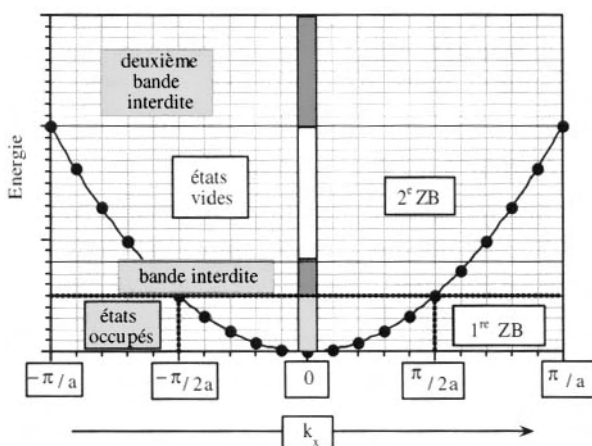


FIG. 3.22 - Le doublement du paramètre de la rangée d'atomes de la figure 3.20 a pour conséquence la formation de la première zone de Brillouin dans les limites $[-\pi/2a, +\pi/2a]$. La bande à moitié pleine de la figure 3.21 devient une bande plus étroite et totalement pleine. Ce comportement est la distorsion de Peierls.

$[-\pi/2a, +\pi/2a]$ et, dans ce cas, elle est totalement pleine et suivie d'une bande interdite (cf. figure 3.22). La bande suivante est vide et le composé est isolant. Cette transformation de phase est appelée distorsion de Peierls ; elle explique que des composés conducteurs deviennent isolants par doublement de la maille.

3.2 Semi-conducteurs et composés ioniques.

Méthode des orbitales moléculaires (OM)

Pour interpréter les propriétés électroniques des composés ioniques constitués de cations et d'anions, il n'est plus possible de faire appel à une mer d'électrons. Aussi a-t-on imaginé une technique issue de la méthode des OM-CLOA, étendue aux solides considérés comme une gigantesque molécule, moyennant certaines approximations simplificatrices, ce qui donne des résultats souvent suffisants pour expliquer les propriétés de conduction des solides.

1 Modèle des OM-CLOA appliqué à des molécules diatomiques

Rappelons que la méthode des orbitales moléculaires (OM) part de l'hypothèse que le comportement d'un électron dans une molécule est représenté par une fonction orbitale moléculaire traduisant le fait que cet

électron est soumis à l'action de plusieurs noyaux. L'approximation la plus simple consiste à admettre que l'OM d'un électron peut être considérée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes isolés (Méthode CLOA).

1°) Molécules diatomiques homonucléaires

Considérons une molécule diatomique AB formée de deux atomes du même élément. Supposons que chaque atome utilise une seule orbitale atomique de valence pour participer à la liaison chimique. Soient ϕ_A et ϕ_B ces OA réelles. Pour calculer les orbitales moléculaires, on procède de la manière suivante :

- a) en raison de la grande différence de masse entre noyaux et électrons, et donc de leur grande différence de rapidité de mouvement, l'équation de Schrödinger se scinde en une équation nucléaire et une équation électronique (approximation de Born-Oppenheimer) ;
- b) l'équation électronique, indépendante du temps, s'écrit pour une molécule à un électron :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \text{ où } \mathbf{H} \text{ est l'opérateur hamiltonien monoélectronique}$$

En multipliant à gauche par Ψ chaque membre de cette égalité et en intégrant dans tout l'espace, il vient :

$$\int \Psi \mathbf{H} \Psi d\mathbf{v} = E \int \Psi \Psi d\mathbf{v}$$

- c) chaque orbitale moléculaire est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire des OA (CLOA) :

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

Il faut alors calculer les coefficients c_i et l'énergie E_i de chaque Ψ_i . L'équation de Schrödinger, exprimée en fonction de cette combinaison linéaire, devient :

$$\int (c_A \phi_A + c_B \phi_B) \mathbf{H} (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\mathbf{v} = E \int (c_A \phi_A + c_B \phi_B) (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\mathbf{v}$$

Le premier membre peut être développé, du fait de la linéarité des intégrales :

$$\begin{aligned} \int c_A \phi_A \mathbf{H} c_A \phi_A d\mathbf{v} + \int c_B \phi_B \mathbf{H} c_B \phi_B d\mathbf{v} + \int c_A \phi_A \mathbf{H} c_B \phi_B d\mathbf{v} + \int c_B \phi_B \mathbf{H} c_A \phi_A d\mathbf{v} \\ = c_A^2 \int \phi_A \mathbf{H} \phi_A d\mathbf{v} + c_B^2 \int \phi_B \mathbf{H} \phi_B d\mathbf{v} + 2c_A c_B \int \phi_A \mathbf{H} \phi_B d\mathbf{v} \end{aligned}$$

On définit alors :

- a) l'intégrale coulombienne : $\int \phi_i \mathbf{H} \phi_i d\mathbf{v} = \alpha_i$ C'est, en première approximation, l'énergie d'un électron occupant l'orbitale ϕ_i dans l'atome isolé. Sa

valeur absolue correspond donc à l'énergie d'ionisation de cette orbitale et, si l'orbitale considérée est l'orbitale occupée d'énergie la plus élevée (HOMO), c'est l'énergie d'ionisation de l'atome. Nous avons vu que l'énergie d'ionisation est le terme prépondérant de l'électronégativité, par conséquent la valeur absolue de cette intégrale croît avec l'électronégativité ;

b) *l'intégrale de résonance* : $\int \varphi_i \mathbf{H} \varphi_j dv = \beta_{ij}$ Sa valeur absolue donne une mesure de la force de liaison entre les deux atomes. Elle correspond au fait que l'électron n'est pas limité dans l'espace à une seule des orbitales de l'atome A ou de l'atome B, mais qu'il peut passer de l'une à l'autre. Cette intégrale donne toute l'énergie de liaison calculée pour l'ion moléculaire H_2^+ . Elle tend vers zéro lorsque la distance interatomique croît.

Ces deux intégrales sont négatives.

c) *l'intégrale de recouvrement* : $\int \varphi_i \varphi_j dv = S_{ij}$ Elle caractérise la région de l'espace commune à deux orbitales φ_i et φ_j . Plus deux orbitales se recouvrent, plus elles interagissent : c'est le principe de recouvrement maximum. Ce principe est souvent appliqué sous le nom d'approximation de Mulliken :

$$\beta_{ij} = kS_{ij}$$

Le coefficient k est négatif, donc l'intégrale de résonance étant négative, l'intégrale de recouvrement est positive. On peut dire, d'une manière générale, que la valeur de cette grandeur est positive pour les orbitales liantes, négatives pour les orbitales antiliantes et nulle pour les orbitales non liantes.

Si les deux atomes A et B appartiennent au même élément, on a :

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha \text{ et } \beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta \text{ et } S_{AA} = S_{BB} = 1, \text{ les OA étant normées.}$$

L'équation de Schrödinger s'exprime de la manière suivante :

$$(c_A^2 + c_B^2)\alpha + 2c_A c_B \beta - E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = 0$$

d) La méthode des variations, en choisissant les coefficients c et en minimisant l'énergie, nous permet d'obtenir les équations séculaires. Après avoir différencié l'équation précédente et annulé les dérivées partielles :

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

on obtient :

$$(\alpha - E) c_A + (\beta - ES) c_B = 0$$

$$(\beta - ES) c_A + (\alpha - E) c_B = 0$$

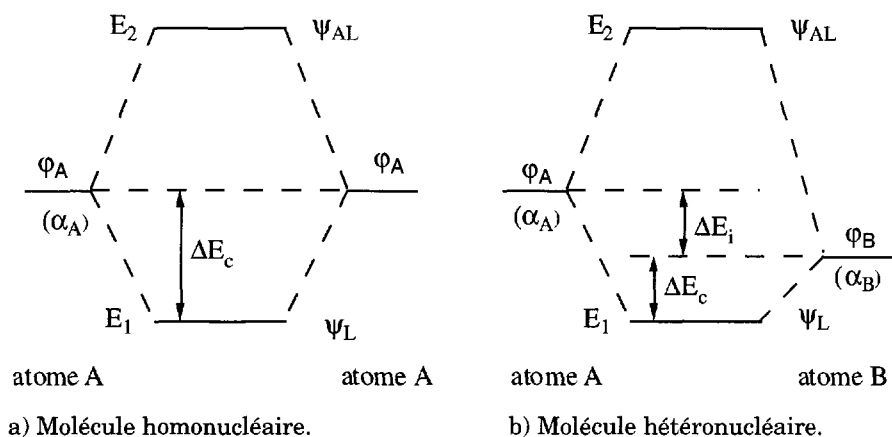


FIG. 3.23 - Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques homonucléaire et hétéronucléaire.

Le développement du déterminant des coefficients de ce système d'équations, ou déterminant séculaire, donne : $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$

Les solutions sont alors :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 + s}$$

Les expressions des OM sont respectivement, pour les combinaisons liante Ψ_L et antiliante Ψ_{AL} :

$$\Psi_L = \frac{\varphi_A + \varphi_B}{[2(1 + S)]^{1/2}} \quad \text{et} \quad \Psi_{AL} = \frac{\varphi_A - \varphi_B}{[2(1 - S)]^{1/2}}$$

On peut voir, à partir de ces expressions, que la déstabilisation de l'OM antiliante est plus importante que la stabilisation de l'OM liante. Le diagramme énergétique est représenté sur la figure 3.23a ; la différence d'énergie entre le niveau des orbitales atomiques et E_1 est une énergie de stabilisation purement covalente ΔE_c .

2°) Molécules diatomiques hétéronucléaires

Examinons maintenant le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire. Les atomes A et B appartiennent à des éléments différents et nous supposons que chacun d'eux contribue à la liaison commune par une seule orbitale, φ_A , d'énergie α_A , et φ_B , d'énergie α_B . Le calcul est le même que dans le cas précédent et le développement du déterminant séculaire devient :

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

Supposons que B soit plus électronégatif que A ($c_B < c_A$) ; l'énergie α_B de l'OA φ_B est donc inférieure à l'énergie α_A de l'OA φ_A . On obtient, comme précédemment, deux OM, l'une liante Ψ_L , d'énergie E_1 inférieure à α_B , l'autre antiliante Ψ_{AL} , d'énergie E_2 supérieure à α_A . Si la différence d'électronégativité est importante, Ψ_L se compose principalement de φ_B mélangée en phase avec une petite composante de φ_A ($\Psi_L = \varphi_B + \varepsilon \varphi_A$), tandis que Ψ_{AL} se compose de φ_A mélangée en opposition de phase avec une petite composante de φ_B ($\Psi_{AL} = \varphi_A + \varepsilon \varphi_B$). On peut donc considérer Ψ_L comme φ_B perturbée par φ_A , tandis que Ψ_{AL} correspond à φ_A perturbée par φ_B . Dans ces conditions, on obtient les expressions approchées suivantes :

$$\Psi_L = N_1 \left(\varphi_B + \frac{\beta - \alpha_B S}{\alpha_B - \alpha_A} \varphi_A \right) \quad \text{et} \quad \Psi_{AL} = N_2 \left(\varphi_A + \frac{\beta - \alpha_A S}{\alpha_A - \alpha_B} \varphi_B \right)$$

N_1 et N_2 sont les coefficients de normalisation. Les valeurs des énergies sont alors :

$$E_1 = \alpha_B + \frac{(\beta - \alpha_B S)^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad \text{et} \quad E_2 = \alpha_A + \frac{(\beta - \alpha_B S)^2}{\alpha_B - \alpha_A}$$

On a représenté, sur la figure 3.23b, la position des OM liante Ψ_L et antiliante Ψ_{AL} . L'énergie de la première est proche de l'OA de l'élément le plus électronégatif B, tandis que l'énergie de la seconde est plus proche de l'OA de l'élément le moins électronégatif A.

La méthode des orbitales moléculaires (OM-CLOA), développée pour les molécules, a été appliquée aux solides comprenant un très grand nombre d'atomes. Déjà approchée pour les molécules, elle subit encore de nouvelles approximations. En particulier, on ne considère que des interactions entre plus proches voisins (**approximation des liaisons fortes**). Les fonctions de Bloch obtenues pour les métaux prennent de nouvelles expressions. Cette technique s'applique, en particulier, aux systèmes comprenant au moins deux atomes de nature différente, mais aussi aux métaux de transition possédant des orbitales d. Néanmoins, les résultats obtenus sont relativement satisfaisants du point de vue qualitatif. Ainsi, pour une molécule diatomique AB, le jeu d'orbitales moléculaires représentant l'énergie du système électronique s'obtient par interaction des orbitales atomiques (OA) φ_A et φ_B permettant d'obtenir deux orbitales moléculaires (OM), de formule générale $\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$, l'une étant liante et l'autre antiliante. Pour une molécule contenant $(N + 1)$ atomes et $(N + 1)$ OA numérotées de 0 à N, l'expression générale des OM est :

$$\Psi_k = \sum_{n=0}^N c_n \varphi(\mathbf{k}) \quad \text{où } \varphi_n \text{ est l'OA de l'atome } n \quad (3.10)$$

\mathbf{k} est le vecteur d'onde associé à un électron occupant l'orbitale Ψ_k .

2 Chaîne linéaire homonucléaire monodimensionnelle. Energie du système

1°) Expression générale des fonctions d'onde

Rappelons que, dans le cas des métaux, le modèle monodimensionnel conduisait à l'expression de l'OM des électrons libres : $\Psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}a)$. Dans la méthode des OM-CLOA, ce terme, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}a)$, devient le coefficient c_n des OA, d'où l'expression générale des OM :

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{n=0}^N \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}a \varphi_n(\mathbf{k}) \quad (3.11)$$

Pour une chaîne de N atomes distants de a, l'énergie d'un électron de vecteur \mathbf{k} a pour expression générale :

$$\text{Système 1D} \quad E_{\mathbf{k}} = \alpha + 2\beta \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \quad \text{avec } \mathbf{k} \text{ variant de } 0 \text{ à } \frac{\pi}{a}$$

Ce système peut être représenté par une suite de niveaux d'énergie compris entre le niveau d'énergie le plus bas obtenu pour $k = 0$, d'où $E(0) = \alpha + 2\beta$ correspondant à l'état le plus liant, et le niveau d'énergie le plus haut obtenu pour $k = \pi/a$, d'où $E(\pi/a) = \alpha - 2\beta$ correspondant à l'état le plus antiliant. On rappelle que les deux intégrales α et β sont négatives. Dans ce cas, la largeur de bandes est égale à 4β .

Examinons maintenant plus en détail l'expression des OM que nous qualifierons de « cristallines ». Prenons simplement le cas d'une chaîne linéaire de N + 1 atomes d'hydrogène représentés par leur OA(1s), distants de a, formant un segment de longueur $L = Na$ (cf. figure 3.24). On a vu que

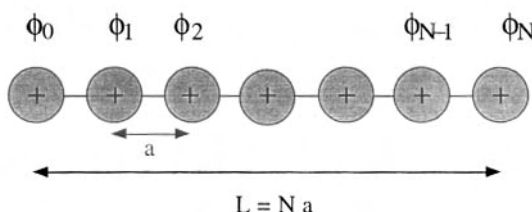


FIG. 3.24 – Chaîne linéaire de N + 1 atomes distants de a.

l'onde associée à un électron, dans le modèle de l'électron dans une boîte, pouvait se mettre sous la forme d'un multiple de L :

$$L = j \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{avec } j = 0, 1, 2, \dots, N$$

Les vecteurs d'onde ont alors pour expression :

$$\mathbf{k}_j = \frac{2\pi}{\lambda} = j \cdot \frac{2\pi}{2L} = j \cdot \frac{2\pi}{2Na} \quad (\text{pour } j = 0, \text{ on a } \lambda = \infty) \quad (3.12)$$

A chaque valeur de j correspond un niveau d'énergie sur lequel on peut placer deux électrons de spins opposés. Dans la méthode des OM-CLOA, il y a autant de CLOA que d'OA et chaque OM se met sous la forme (3.10). Dans l'approximation des liaisons fortes, on ne tient compte que des interactions entre orbitales d'atomes plus proches voisins. Nous venons de voir que chaque fonction d'onde Ψ se met sous la forme (3.11) que l'on peut écrire :

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}} = \sum \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}\mathbf{a}) \cdot \varphi_{\mathbf{n}}} \quad (3.13)$$

On a l'équivalent d'une fonction de Bloch, introduite dans le modèle de l'électron presque libre, si bien que, les atomes étant numérotés de 0 à N , l'expression de $\Psi_{\mathbf{k}}$ devient plus précisément :

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_0^N \cos(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{n}\mathbf{a}) \cdot \varphi_{\mathbf{n}}$$

et sachant que j varie de 0 à N :

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}} = \cos(0\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\varphi_0 + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\varphi_1 + \cos(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\varphi_2 + \cos(3\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\varphi_3 + \dots} \quad (3.14)$$

ou, en remplaçant \mathbf{k}_j par $j \cdot \frac{2\pi}{2Na}$, on obtient l'expression générale :

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_0^N \cos\left[2\pi \frac{j \cdot n}{2N}\right] \cdot \varphi_{\mathbf{n}}} \quad (3.15)$$

où n est le numéro de l'atome dans la chaîne et j le numéro du niveau d'énergie. Prenons l'exemple d'une chaîne monodimensionnelle d'atomes

d'hydrogène avec $9 = N + 1$ atomes. Les fonctions φ_n (1s) sont identiques, $\varphi_0 \equiv \varphi_1 \equiv \varphi_2 \dots \varphi_N$. Exprimons Ψ_k pour différentes valeurs de j :

– niveau $j = 0$ ($\lambda = \infty$) :

La contribution de chaque OA est la même : $\varphi_n = \cos\left[2\pi \frac{0 \cdot n}{2N}\right] \varphi_0 = \varphi_0$

$$\text{d'où : } \Psi_k = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \dots + \varphi_8 = 9\varphi_0$$

L'état obtenu est un état totalement liant.

– niveau $j = 1$ ($\lambda = 2L$) :

La contribution de chaque OA se met sous la forme :

$$\varphi_n = \cos\left[2\pi \frac{1 \times n}{2 \times 8}\right] \varphi_0 \quad \text{avec } n \text{ variant de } 0 \text{ à } 8.$$

On obtient ainsi l'expression de :

$$\Psi_k = \varphi_0 + 0,92\varphi_0 + 0,71\varphi_0 + 0,38\varphi_0 - 0,38\varphi_0 - 0,71\varphi_0 - 0,92\varphi_0 + 0,38\varphi_0 - \varphi_0$$

On a reporté, sur la figure 3.25, l'onde correspondant à cette énergie et on a représenté, par des segments en trait épais, la contribution de chaque OA.

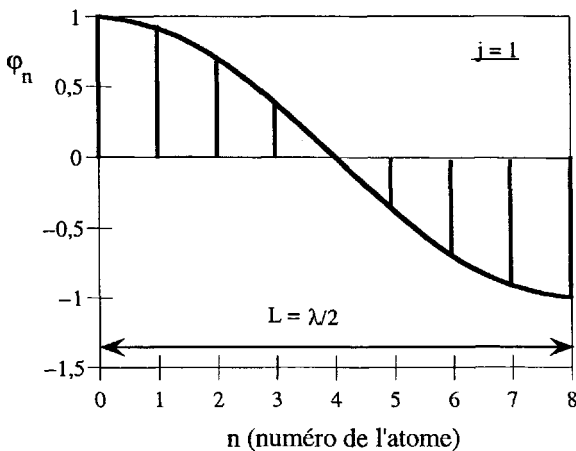


FIG. 3.25 – Contribution des 9 OA de la chaîne linéaire de la figure 3.24 à l'orbitale cristalline Ψ_k pour $j = 1$.

– niveau $j = N$ soit $j = 8$ ($\lambda = L/4$) :

C'est l'état d'énergie le plus élevé. On trouve alors $c\varphi_n = \varphi_0$, avec $c = -1$ si n est impair et $c = +1$ si n est pair.

D'où l'expression de la fonction résultante :

$$\Psi_k = \varphi_0 - \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 - \varphi_7 + \varphi_8$$

C'est la valeur minimum de λ , puisqu'on obtient :

$$k_j = 8 \times \left[\frac{2\pi}{2Na} \right] = \frac{\pi}{a} \quad \text{d'où } L = 8. \lambda/2 = 4\lambda \text{ et } \lambda = L/4$$

L'onde correspondante, ainsi que la contribution de chaque OA, sont représentées sur la figure 3.26.

Energie du système constitué par une chaîne linéaire :

L'énergie de chacun des niveaux précédents est définie par l'expression générale :

$$E_k = E_0 + \alpha + 2\beta \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$$

Pour des raisons de périodicité, il est commode de définir chaque vecteur \mathbf{k} par :

$$\mathbf{k}_j = j \frac{2\pi}{2Na} \quad \text{avec } j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm N/2$$

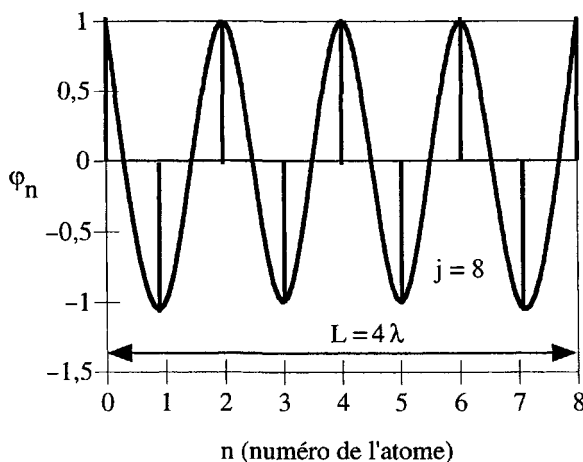


FIG. 3.26 – Contribution des 9 OA de la chaîne linéaire de la figure 3.24 à l'orbitale cristalline Ψ_k pour $j = N = 8$.

TAB. 3.3

$N/2 \geq j \geq -N/2$	$\cos \left[j \cdot \frac{2\pi}{8} \right]$	\mathbf{k}	$\alpha + 2\beta \cos \left[j \cdot \frac{2\pi}{8} \right]$
-4	-1	$-\pi/a$	$\alpha - 2\beta$
-3	-0,71	$-0,75 \pi/a$	$\alpha - 1,4\beta$
-2	0	$-0,5 \pi/a$	α
-1	0,71	$-0,25 \pi/a$	$\alpha + 1,4\beta$
0	0	0	$\alpha + 2\beta$
1	0,71	$0,25 \pi/a$	$\alpha + 1,4\beta$
2	0	$0,5 \pi/a$	α
3	-0,71	$0,75 \pi/a$	$\alpha - 1,4\beta$
4	-1	π/a	$\alpha - 2\beta$

si bien que les vecteurs \mathbf{k} sont encore définis dans l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$ et l'énergie peut s'exprimer sous la forme :

$$E_{\mathbf{k}}(j) = E_0 + \alpha + 2\beta \cos \left[j \frac{2\pi}{2Na} \right]$$

Prenons l'exemple précédent avec $N = 8$, ce qui correspond à $8 + 1 = 9$ atomes, donc à 9 niveaux d'énergie. On a porté dans le tableau 3.3 les 9 valeurs de j , les valeurs de \mathbf{k}_j et les valeurs correspondantes de l'énergie $E_{\mathbf{k}}(j)$.

La courbe représentant l'énergie en fonction de j est reportée sur la figure 3.27 où l'on peut remarquer que l'on a des valeurs identiques de l'énergie, donc des états doublement dégénérés pour $\pm j$. On a aussi reporté, sur la figure 3.28, la courbe dite de **dispersion**, donnant l'évolution de l'énergie en fonction de \mathbf{k} . Pour cela, on a posé $\alpha = 0$ et pris une valeur arbitraire de β .

Nous allons voir comment se comportent les différentes orbitales atomiques s et p .

2°) Chaîne linéaire d'orbitales s

Considérons une chaîne linéaire de $N + 1$ atomes distants de a , répertoriés de 0 à N , et dont les fonctions d'onde s sont numérotées de φ_0 à φ_N . Comme dans le modèle de l'électron libre, les vecteurs d'onde associés sont compris entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ mais, pour des raisons de symétrie, on ne

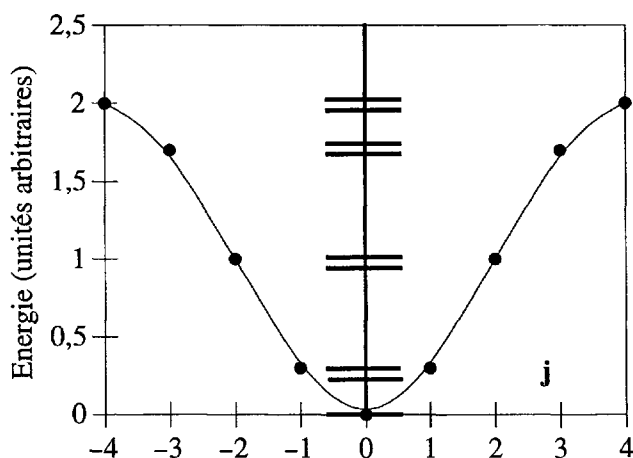


FIG. 3.27 – Energie, en fonction de j , des 9 électrons de la chaîne linéaire de la figure 3.24. On voit que, pour $j \neq 0$, à une même valeur de l'énergie correspondent deux valeurs de j .

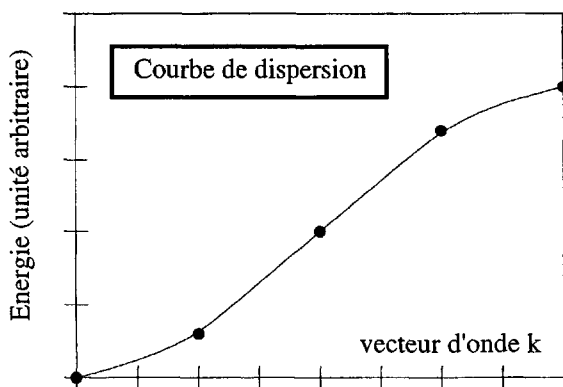
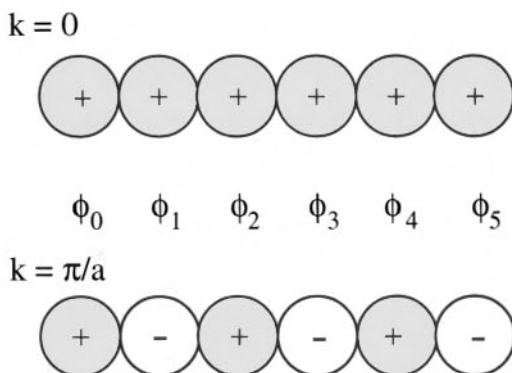


FIG. 3.28 – Energie du système de la figure 3.24 en fonction du vecteur k . Cette courbe est la courbe de dispersion.

considère que l'intervalle $0 \leq \mathbf{k} \leq +\pi/a$. Les fonctions d'onde peuvent se mettre sous la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_n C_n \varphi_n = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot n\mathbf{a}) \varphi_n = \sum_n \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \varphi_n$$

FIG. 3.29 – Chaîne linéaire d'orbitales atomiques s pour $k = 0$ et $k = \pi/a$.

Prenons les valeurs extrêmes représentées sur la figure 3.29 :

$$\blacklozenge k = 0 \quad \Psi_0 = \sum_n \exp(0) \varphi_n = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_N$$

Cette suite correspond aux états totalement liants, c'est-à-dire à une suite d'OA s toutes affectées du signe +. C'est la configuration d'énergie la plus basse :

$$E(\mathbf{k} = 0) = E_0 + \alpha + 2\beta$$

$$\blacklozenge k = +\pi/a$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\pi/a} &= \sum_n \exp(i\pi n) \varphi_n = \sum_n (-1)^n \varphi_n \\ &= \varphi_0 - \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 \dots \end{aligned}$$

Cette suite correspond aux états totalement antiliants, représentés par une alternance d'OA positives et négatives, avec l'énergie la plus élevée :

$$E(\mathbf{k} = \pi) = E_0 + \alpha - 2\beta$$

Entre ces deux extrêmes, on a, progressivement, une augmentation des paires adjacentes alternativement positives et négatives. On a porté, sur la figure 3.30, la courbe de dispersion ainsi que la densité des états. On constate que cette dernière passe par un minimum pour l'énergie moyenne.

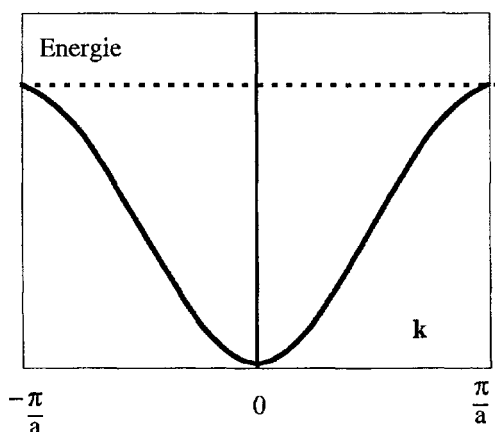


FIG. 3.30 – Courbe de dispersion d'une chaîne d'orbitales s montrant un minimum de l'énergie pour $k = 0$. Le nombre d'états par unité d'énergie est schématisé sur le diagramme de droite. On a découpé ce nombre d'états en plusieurs domaines d'autant plus fonceés que le nombre d'états est plus élevé. On voit que la densité d'états est minimum pour l'énergie moyenne et maximum pour $k = 0$ et $k = \pm\pi/a$.

3°) Chaîne linéaire d'orbitales p

Les orbitales conduisent à deux types de liaisons, σ ou π , selon que leur axe de symétrie est dirigé suivant la direction des liaisons (OA p_x) ou perpendiculairement (OA p_y et p_z). Considérons une chaîne linéaire d'orbitales p_x conduisant à des liaisons σ . Cette configuration est schématisée sur la figure 3.31. Représentons encore les deux extrêmes, mais en remarquant que chaque orbitale p possède deux lobes de densité électronique, l'un positif et l'autre négatif, si bien que les combinaisons liantes, entre atomes adjacents, ne peuvent se faire qu'entre une OA affectée du signe + et l'autre affectée du signe – de manière à combiner des lobes de même signe.

– $k = 0$. On a encore :

$$\Psi_0 = \sum_n \exp(0) \varphi_n = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_N$$

Cette combinaison est schématisée sur la figure 3.31a et l'énergie correspond maintenant à :

$$E = E_0 + \alpha - 2\beta$$

car toutes les OA étant affectées du signe +, on a une succession alternative de lobes positifs et négatifs conduisant à des recouvrements antiliants, donc à l'énergie la plus élevée.

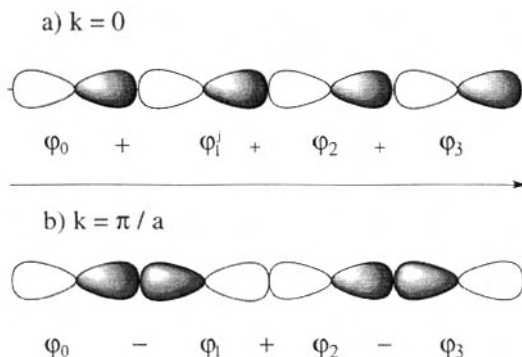


FIG. 3.31 – Chaîne d'orbitales p pour $k = 0$ et $k = \pi/a$. Dans le premier cas, les combinaisons sont antiliantes et l'énergie est la plus élevée, tandis que, dans le deuxième cas, les combinaisons sont liantes et l'énergie est minimum.

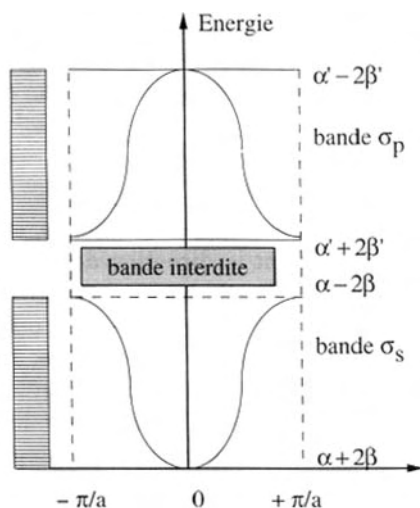


FIG. 3.32 – Courbes de dispersion des bandes σ_s et σ_p séparées par une bande interdite.

– $k = +\pi/a$. La fonction d'onde est :

$$\Psi_{\pi/a} = \varphi_0 - \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \dots$$

L'alternance de fonctions positives et négatives (cf. figure 3.31b) revient à créer des recouvrements liants, et ces combinaisons totalement liantes correspondent, là aussi, à l'énergie la plus basse :

$$E = E_0 + \alpha + 2\beta$$

Les courbes de dispersion comparées des OA s et p, conduisant aux bandes que nous appellerons σ_s et σ_p , sont représentées sur la figure 3.32. Le même traitement, effectué sur les orbitales p_y et p_z , conduit à des bandes π_y et π_z .

3 Chaîne binaire hétéronucléaire MX

Considérons une chaîne constituée par une suite d'atomes appartenant à 2 espèces chimiques différentes, un métal M et un non-métal X (halogène, oxygène, soufre...). Les orbitales considérées pour former les bandes appartiendront alternativement à l'une ou à l'autre espèce. La distance a prise en compte précédemment correspond maintenant à la distance entre 2 atomes de même espèce plus proches voisins. Une telle chaîne est représentée sur la figure 3.33. Les orbitales sont alors numérotées :

φ_{2n} ($n = 0, 2, 4, 6...$) orbitales atomiques cationiques

φ_{2n+1} ($n = 1, 3, 5...$) orbitales atomiques anioniques

Rappelons que, pour une chaîne constituée d'atomes de même nature, chaque fonction correspondant à une valeur de k avait pour expression :

$$\Psi_k = \sum (\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}a) \varphi_n$$

Mais, maintenant, la chaîne est constituée de 2 types d'atomes, si bien que chaque composante φ_n est remplacée par l'interaction de 2 orbitales, une OA cationique φ_M et une OA anionique φ_X . Cette interaction se traduit, comme dans une molécule, par la formation d'une combinaison liante et d'une combinaison antiliante. Ces combinaisons sont

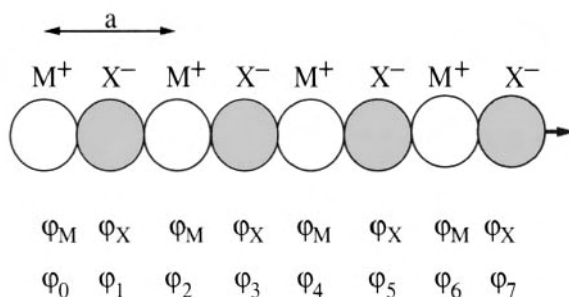


FIG. 3.33 – Numérotation des OA des atomes d'une chaîne linéaire hétéronucléaire MX. La distance à considérer est la distance entre deux atomes de même nature plus proches voisins.

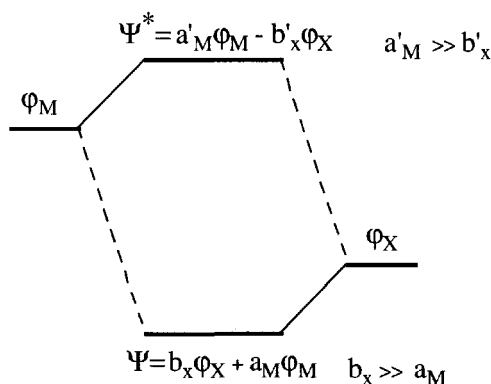


FIG. 3.34 – L'orbitale liante est à forte contribution anionique tandis que l'orbitale antiliante est majoritairement cationique.

schématisées sur la figure 3.34. L'OM liante étant plus proche de l'OA anionique ϕ_X , la contribution de cette dernière sera majoritaire, d'où son coefficient b_X supérieur à celui de l'OA cationique. Pour la même raison, l'OM antiliante sera à dominante cationique et, pour symboliser ce comportement, on a représenté par des traits pleins ou des pointillés les relations entre OA et OM, selon que la contribution de l'OA est majoritaire ou non.

Prenons l'exemple concret d'une molécule de NaCl, impliquant une interaction de type σ entre les OA 3s de Na et les OA 3p_x de Cl. Il y a maintenant 2 orbitales cristallines pour une même valeur de k , l'une liante et l'autre antiliante.

$$\text{Composante liante : } \Psi_k = \sum (\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}\mathbf{a}) [a_M \phi_M + b_X \phi_X]$$

$$\text{Composante antiliante : } \Psi_k^* = \sum (\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}\mathbf{a}) [a'_M \phi_M - b'_X \phi_X]$$

Considérons, comme précédemment, les 2 cas extrêmes :

– $\mathbf{k} = 0$. (appelé point Γ)

Ce cas est schématisé sur la figure 3.35, tout d'abord en dissociant les OA s et les OA p. Les premières possèdent la symétrie Σ_g^+ tandis que les secondes sont de symétrie Σ_u^+ , représentations irréductibles du groupe $D_{\infty h}$, caractéristique des molécules linéaires homonucléaires. On

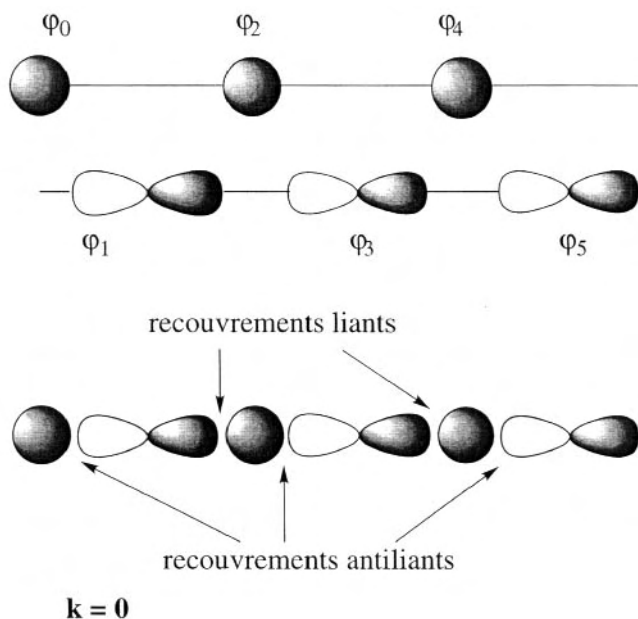


FIG. 3.35 – Chaîne linéaire MX et recouvrements des orbitales s du métal et p du non métal pour $k = 0$. Les orbitales s seules étaient liantes tandis que les orbitales p étaient antiliantes. Le mélange des deux types d'orbitales conduit à autant de combinaisons liantes que de recouvrements antiliants si bien que cela se traduit par une absence d'interaction entre ces deux types d'orbitales de symétrie différente.

voit qu'il y a alternativement un recouvrement positif et un recouvrement négatif qui se compensent. Cela traduit le fait que les 2 familles d'orbitales n'ont pas la même symétrie. Or, on ne peut combiner que des orbitales de même symétrie, ce qui montre qu'il n'y a pas d'interaction possible entre ces deux familles d'orbitales. Puisque l'on ne considère que les interactions entre plus proches voisins, les orbitales cristallines et leur énergie restent celles des atomes isolés. Cela signifie aussi que $a_M = 0$, $b_X = 1$, $a'_M = 1$ et $b'_X = 0$. Ceci n'est vrai, en fait, que pour $k = 0$.

– $k = \pm\pi/a$ (appelé point X). Les orbitales s et p sont orientées et séparées selon cette valeur de k dans la partie supérieure de la figure 3.36. Les orbitales de Bloch ont alors la même symétrie Σ_u^+ avec les OA alternativement affectées du signe + et du signe -. Les contri-

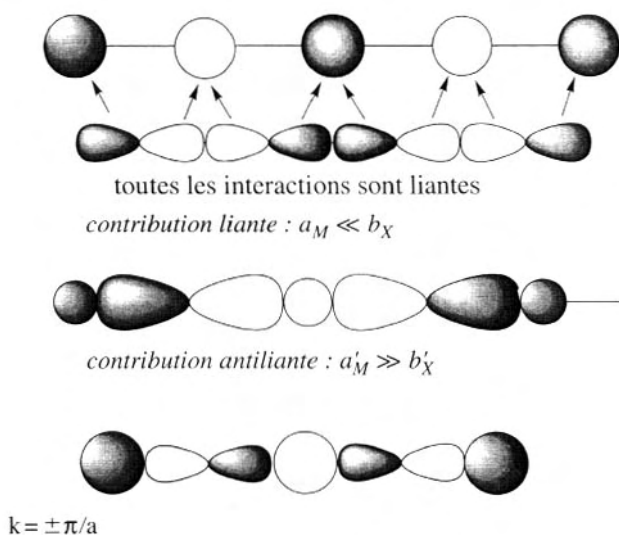


FIG. 3.36 – Positionnement des OA s du sodium et des OA p du chlore pour $k = \pm \pi/a$. Pour cette valeur de k , il existe deux contributions. L'une, liante, est à forte contribution anionique, symbolisée par une taille plus grande des lobes orbitaux. L'autre, antiliante, est à dominante cationique, représentée par une taille plus grande des orbitales s.

butions liantes et antiliantes vont tenir compte de la prédominance cationique ou anionique selon les orbitales cristallines considérées.

Contribution liante (du type $a_M \phi_M + b_X \phi_X$ avec $a_M \ll b_X$)

C'est la bande à forte contribution anionique. Elle est schématisée au milieu de la figure 3.36 en accentuant le volume des OA p anioniques pour suggérer leur importance par rapport aux OA s cationiques.

Contribution antiliante (du type $a_M \phi_M - b_X \phi_X$ avec $a_M \gg b_X$)

C'est la bande à forte contribution cationique. Pour la schématiser, on prend le dessin précédent et l'on inverse le sens des OA p en accentuant la contribution cationique (cf. figure 3.36 inférieure). La courbe de dispersion comprend maintenant deux composantes conduisant à deux bandes d'énergie que l'on a reproduites sur la figure 3.37. Ce résultat, obtenu pour une chaîne linéaire de deux éléments différents, peut être étendu à des systèmes 2D et 3D.

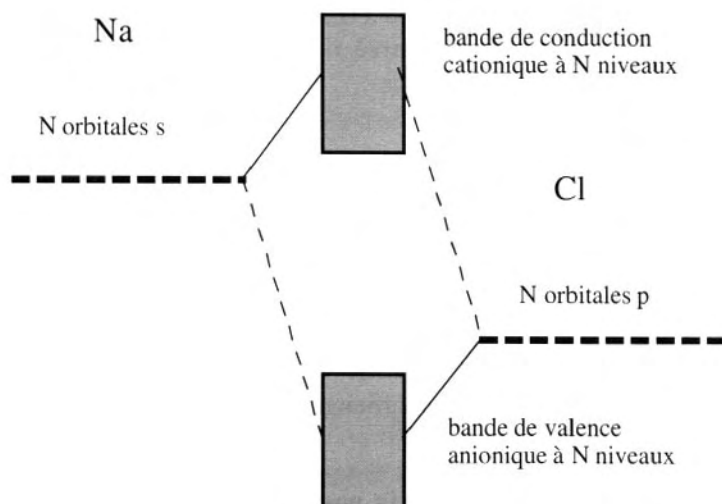
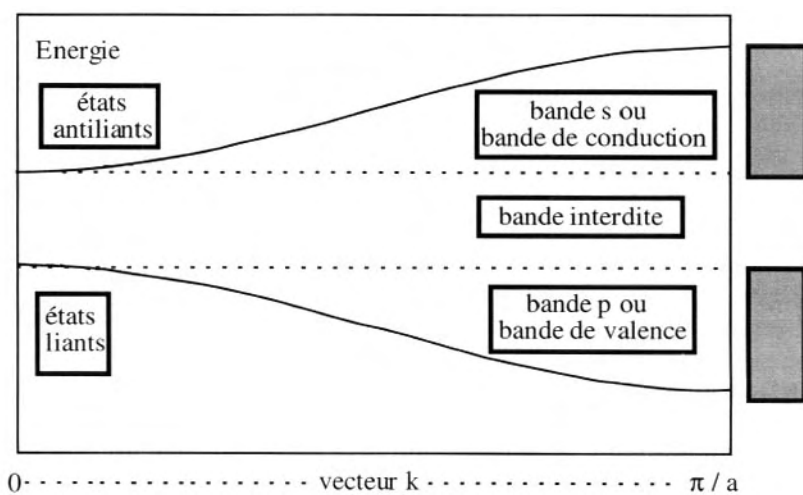


FIG. 3.37 – Courbes de dispersion des $2N$ orbitales cristallines issues des N orbitales s du sodium et des N orbitales p du chlore formant 2 bandes. L'une, inférieure, est issue des contributions liantes à N niveaux et forme la bande de valence, à dominante cationique, comme on l'a suggéré en joignant à cette bande les OA p de Cl, représentées en trait plein. L'autre, supérieure, à dominante cationique est issue des contributions antiliants.

En résumé, on doit retenir que :

Lorsque l'on fait interagir des orbitales cationiques et anioniques, on obtient deux bandes d'énergie :

- l'une à forte contribution anionique, d'énergies inférieures. Ce sera le cas de la bande de valence ;
- l'autre à forte contribution cationique, d'énergies plus élevées. Ce sera le cas de la bande de conduction.

4 Modèle bidimensionnel d'un solide homonucléaire

Il y a maintenant N^2 atomes qui se répartissent sur un réseau rectangulaire plan, défini par les vecteurs \mathbf{a}_1 selon la direction x et \mathbf{a}_2 selon la direction y . Chaque atome est défini par ses coordonnées n dans la direction x et p dans la direction y (cf. figure 3.38-a). Par analogie avec le réseau 1D, on définit l'espace des \mathbf{k} à partir de vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 tels que $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1}$ et $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_2}$. Pour simplifier, supposons que les modules de ces vecteurs soient identiques $a_1 \equiv a_2 \equiv a$. La première zone de Brillouin peut alors être représentée par un carré dont les côtés sont compris dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$ selon k_x et k_y .

Orbitales s

Si l'on reprend l'exemple des orbitales s , on obtient une série d'orbitales cristallines sous la forme :

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{n,p} c_{n,p} \varphi_{n,p} \quad \text{où } \varphi_{n,p} \text{ est l'OA de l'atome de coordonnées } n, p.$$

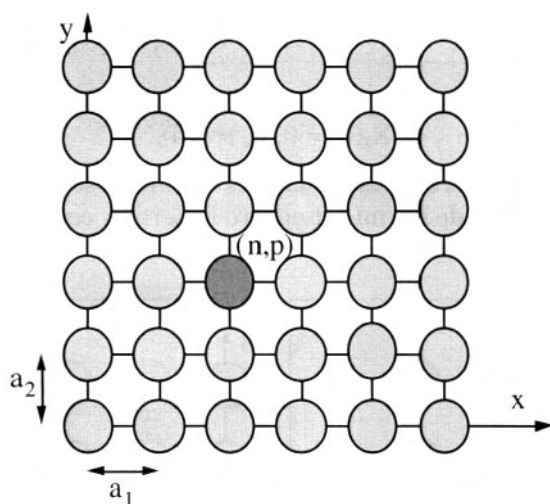
Comme précédemment, les coefficients, étendus à un réseau 2D, sont de la forme :

$$c_{n,p} = \exp(ik_x n a_1 + ik_y p a_2)$$

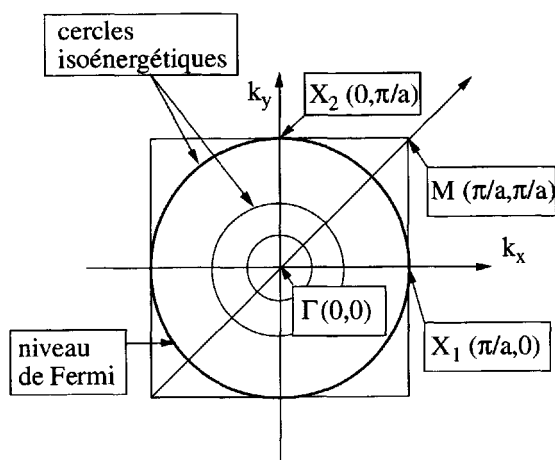
L'énergie d'un électron de vecteur \mathbf{k} a alors pour expression en 2D :

$$E_{\mathbf{k}} = E_0 + \alpha + 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a)$$

La représentation d'un tel système est reportée sur la figure 3.38-b. Comme dans le modèle de l'électron libre, les courbes isoénergétiques sont des cercles de rayons $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. On a également représenté



a) Réseau direct 2D avec deux vecteurs de base \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Tout atome du réseau aura pour coordonnées n et p .



b) Première zone de Brillouin d'un réseau 2D où l'on a porté les points caractéristiques Γ , X et M.

FIG. 3.38 – Réseau direct et première ZB d'un système 2D n'ayant qu'une sorte d'atomes. Les cercles isoénergétiques sont concentriques et celui qui correspond à l'énergie la plus élevée représente l'énergie de Fermi.

quelques points caractéristiques qui jalonnent l'espace des k . Ce sont les points appelés :

$$\Gamma (k_x = 0, k_y = 0), X_1(k_x = \pi/a, k_y = 0), M(k_x = \pi/a, k_y = \pi/a) \\ \text{et } X_2(k_x = 0, k_y = \pi/a).$$

La disposition des orbitales s pour ces 4 points est représentée sur la figure 3.39. Le niveau de Fermi est encore le dernier cercle correspondant

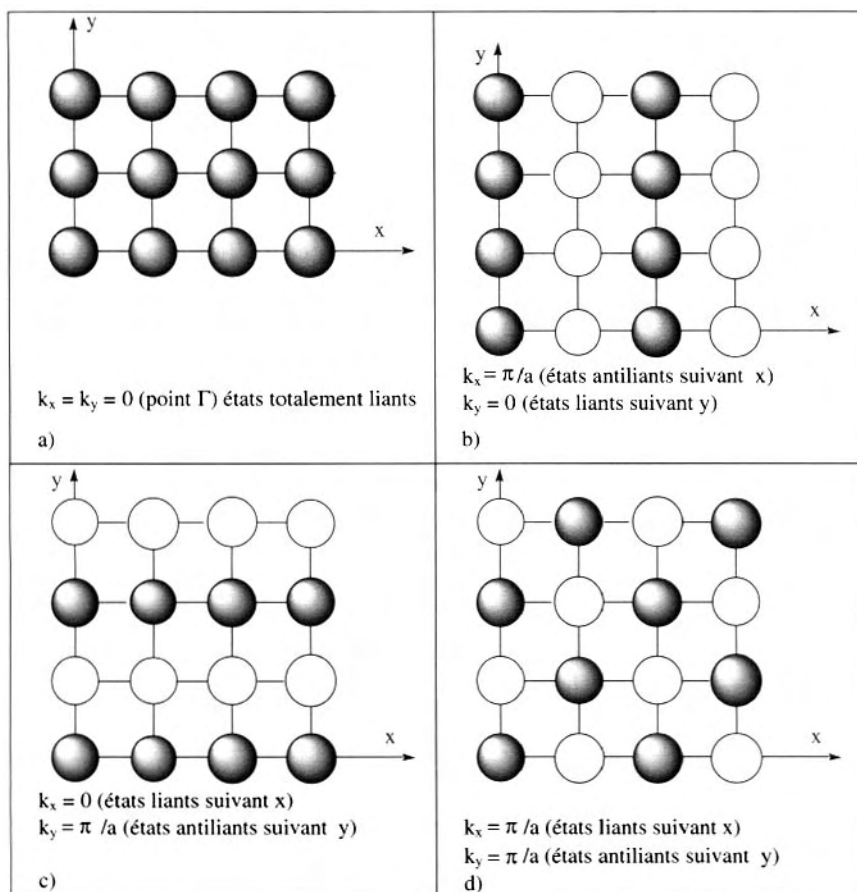


FIG. 3.39 – Points caractéristiques de la première ZB en fonction du signe des orbitales atomiques, dans un réseau 2D d'orbitales s d'un même élément.

a) $k_x = k_y = 0$ (point Γ)

b) $k_x = \pi/a, k_y = 0$ (point X_1)

c) $k_x = 0, k_y = \pi/a$ (point X_2)

d) $k_x = \pi/a, k_y = \pi/a$ (point M)

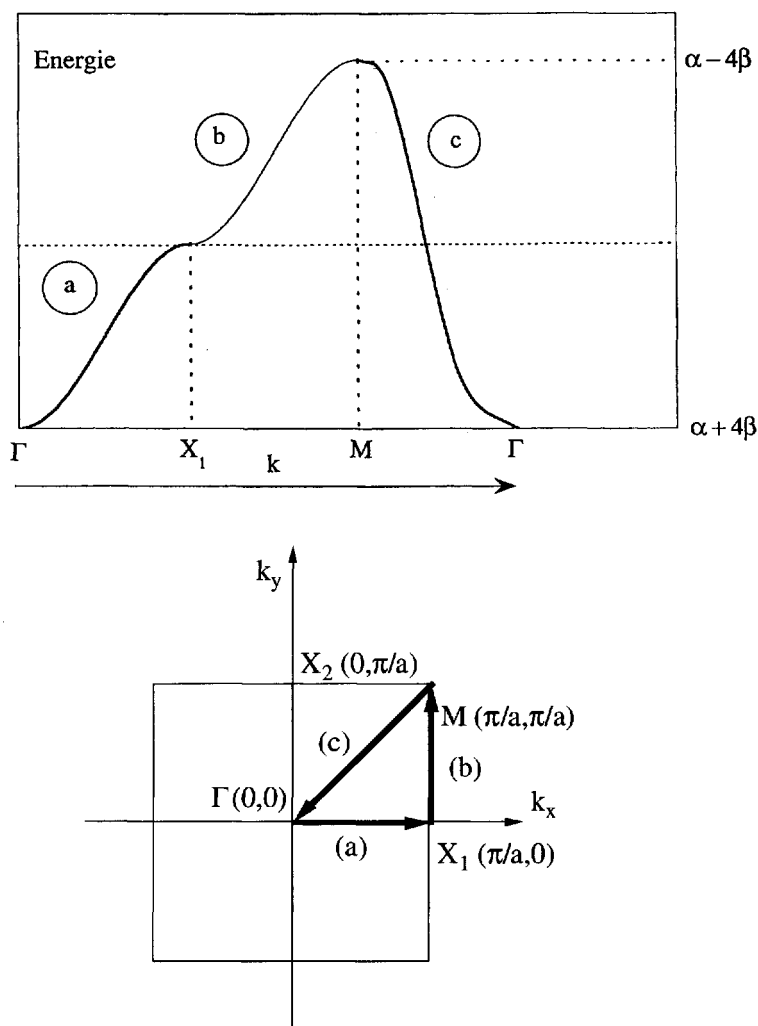


FIG. 3.40 – Courbe de dispersion obtenue en faisant la suite des trajets a, b et c le long de la première zone de Brillouin.

à E_{\max} . La courbe de dispersion est dessinée sur la figure 3.40 en suivant le trajet particulier a-b-c ($\Gamma \rightarrow X_1 \rightarrow M \rightarrow \Gamma$) le long de la première zone de Brillouin.

Orbitales p

Pour les orbitales p, il y a une différence importante de comportement qui est la double possibilité de liaisons σ et π . On a représenté, sur la

figure 3.41, les interactions σ et π liantes et antiliantes entre OA p_x et p_z . La courbe de dispersion est alors plus compliquée. La figure 3.42 représente, schématisées, les bandes issues d'OA s et p, formant ainsi 2 bandes consécutives séparées par une bande interdite.

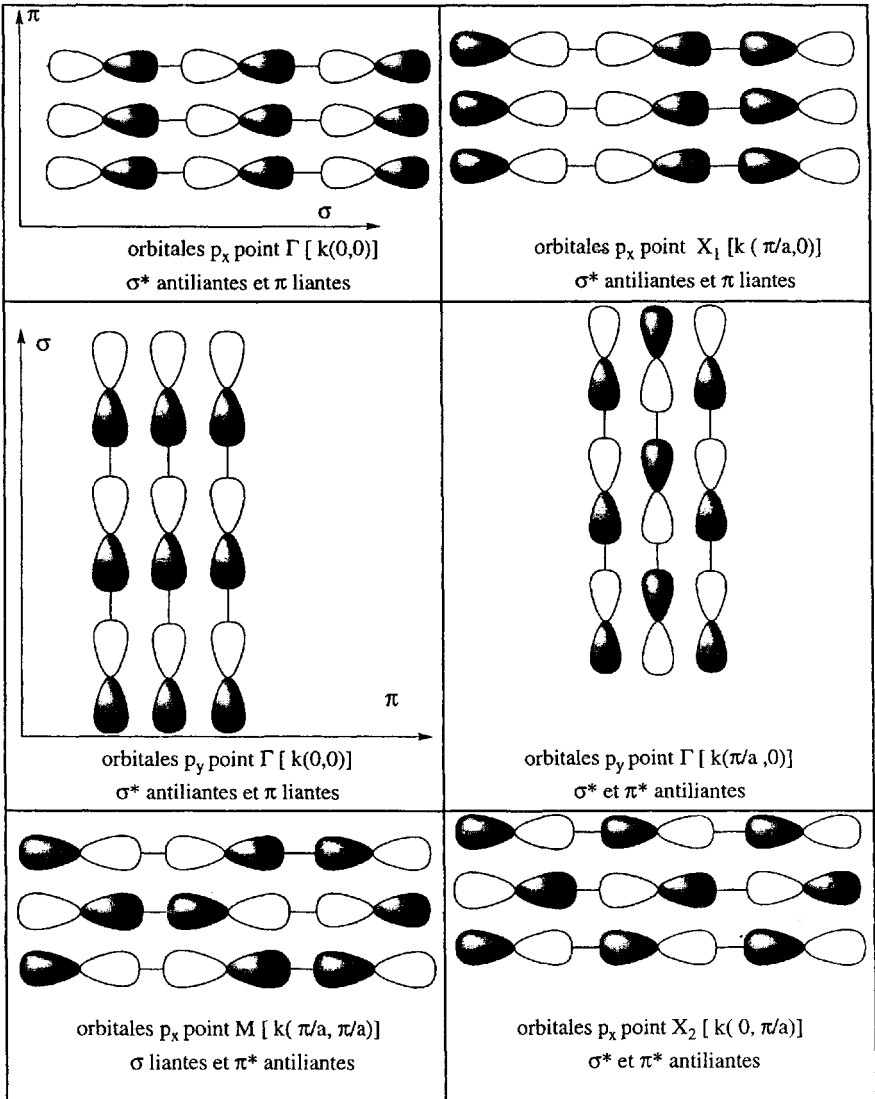


FIG. 3.41 – Quelques exemples de recouvrements entre orbitales p donnant des liaisons σ et π .

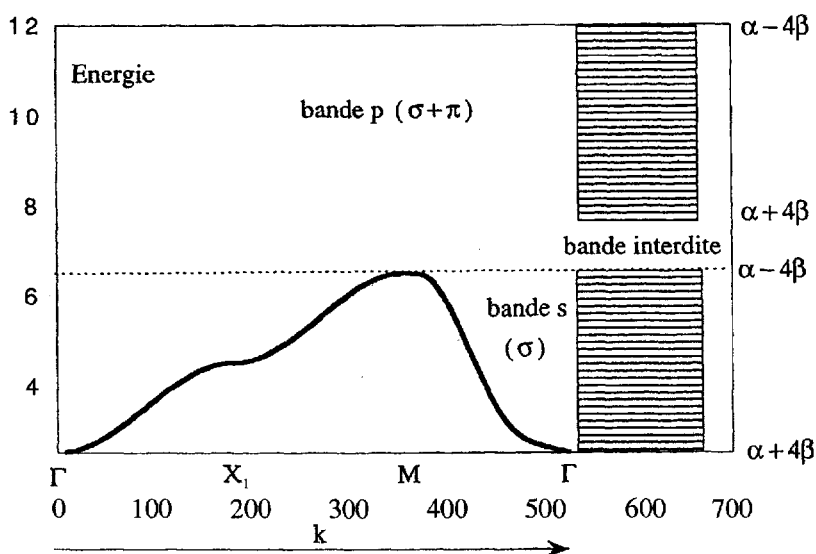


FIG. 3.42 – On a représenté, pour la bande s, la courbe de dispersion suivant le parcours de la figure 3.40. L'ensemble des niveaux résume le comportement général du système, à savoir une augmentation du nombre d'états (et de la densité d'états) de Γ (0,0) à M (π/a , π/a), puis une diminution de M à Γ . On montre que ce comportement est général pour toutes les bandes. En ce qui concerne les OA p, leur double possibilité de liaisons de type σ et π les conduit à former des bandes mixtes.

5 Modèle tridimensionnel d'un solide homonucléaire

Dans le cas d'un système tridimensionnel, les orbitales vont avoir le même comportement et l'énergie devient :

$$E_k = E_0 + \alpha + 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

où k_x , k_y et k_z sont les composantes de tout vecteur k associé à un électron. Les zones de Brillouin sont identiques à celles obtenues dans le modèle de l'électron presque libre.

6 Modèle tridimensionnel d'un solide hétéronucléaire

Ce qui vient d'être analysé simplement peut maintenant être étendu à tout système binaire MX faisant intervenir des OA s, p et d. Les orbitales de même symétrie interagissent entre elles pour donner des

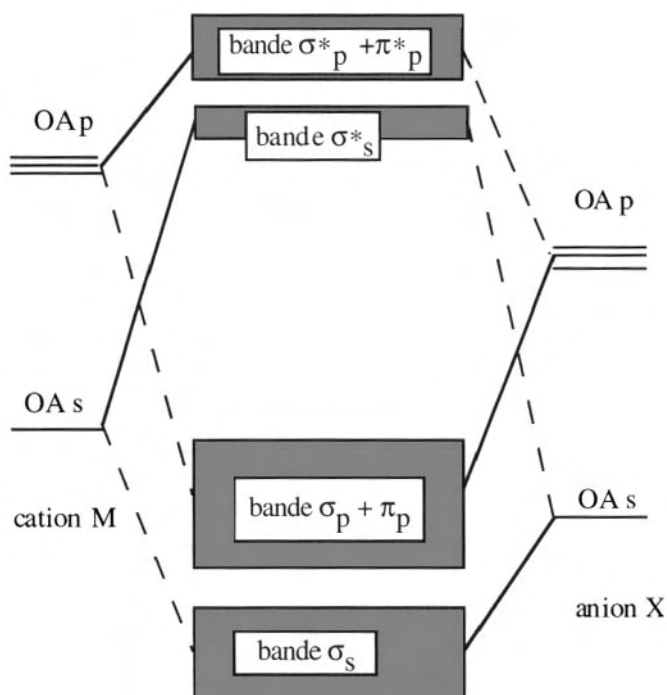


FIG. 3.43 – Diagramme de bandes simplifié du solide MX, établi à partir des OA s et p des 2 atomes. Les bandes liantes sont à dominante anionique et les bandes antiliantes à dominante cationique.

bandes liantes anioniques et antiliantes cationiques, comme on peut le schématiser sur la figure 3.43.

On peut enfin faire des analogies approximatives entre les terminologies des orbitales moléculaires et celles de l'état solide.

orbitales moléculaires	état solide
OM-CLOA orbitale moléculaire	liaisons fortes orbitales cristallines (bandes)
HOMO	bande de valence
LUMO	bande de conduction
gap HOMO-LUMO	bande interdite E_g

Exercices

Exercice 3.1

- 1°) Considérons une chaîne d'atomes répartis sur un segment de longueur 1 000 nm. Calculer, dans le modèle de l'électron libre, les valeurs de l'énergie E_n pour les 3 états d'énergie les plus bas $n = 1, 2$ et 3, dans le cas où la solution de l'équation d'onde conduit à un système d'ondes stationnaires. Quelles sont les valeurs des longueurs d'onde associées à chacun de ces états ?
- 2°) Comparer avec les résultats obtenus pour un segment de 3 cm. Conclusions. Dans quel cas peut-on parler d'un continuum des états d'énergie ?

Données : masse de l'électron = $9 \cdot 10^{-31}$ kg, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s, 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J

Exercice 3.2

Trouver les cinq premiers états d'énergie les plus bas pour un solide 2D, dans le cas où la solution de l'équation d'onde choisie est celle de Born-Von Karman. Préciser la dégénérescence.

Exercice 3.3

Déterminer, pour un électron dans une boîte tridimensionnelle cubique d'arête 1 mm, les valeurs de l'énergie correspondant aux 5 niveaux les plus bas. Préciser la dégénérescence de chacun de ces états.

Exercice 3.4

Calculer la vitesse des électrons au niveau de Fermi, dans le sodium métallique, sachant que l'énergie à ce niveau est égale à $4,5 \cdot 10^{19}$ J. La masse de l'électron est égale à $9 \cdot 10^{-31}$ kg.

Exercice 3.5

La masse volumique du sodium est de 970 kg.m^{-3} . Combien y a-t-il d'atomes dans un cristal de volume 10^{-12} m^3 ?

Exercice 3.6

Une estimation du nombre d'états occupés N peut être obtenue par intégration de la densité d'états de 0 jusqu'au niveau de Fermi, soit :

$$N = \frac{(2m_e E_F)^{3/2} V}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Calculer le nombre d'états occupés dans le cristal de sodium précédent.

Exercice 3.7

Soit une chaîne monodimensionnelle de N atomes distants de a . Enumérer les différentes valeurs possibles du vecteur d'onde k . Comparer le cas de $N = 8$ avec celui de $N = 7$. Tous les états appartiennent-ils à la première zone de Brillouin ? Que dire si N devient très grand ?

Exercice 3.8

Esquisser pour $k = 0$ et $k = \pi/a$ le recouvrement des orbitales pour les bandes d_{xy} , d_{xz} et d_{z^2} .

Chapitre 4

Structure électronique des solides : métaux et oxydes

L'APPROCHE GÉNÉRALE que nous venons de faire dans le chapitre 3 montre que les propriétés électroniques des solides peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies. Celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide. Si les bandes sont totalement occupées par les électrons ou vides, elles sont isolantes et ne peuvent participer à la conduction électrique. Par contre, si une bande est partiellement occupée, elle devient conductrice et le solide a un comportement métallique. Enfin, si la structure de bande comprend une bande totalement occupée, ou **bande de valence**, suivie d'une bande totalement vide, ou **bande de conduction**, le système est en général isolant. L'écart énergétique entre ces deux bandes, représenté par E_g , est l'énergie de saut (gap). C'est l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit expulsé de la bande de valence vers la bande de conduction, par agitation thermique ou par toute autre source d'excitation (lumière...). Cet écart énergétique représente la **bande interdite**. Si ces deux bandes sont proches énergétiquement (< 2 électron-volts), le composé est un **semi-conducteur**. Nous pouvons ainsi faire l'inventaire des différents types de solides en commençant par les éléments métalliques. Dans le cas des bandes incomplètement remplies, il convient de souligner que le composé est d'autant plus conducteur que la bande concernée est large. Cette particularité est liée à la notion de **mobilité** des électrons qui sont les **porteurs de charges**. Dans le cas des semi-conducteurs, ces porteurs de charges peuvent être des **trous** électroniques (niveaux électroniques dépeuplés dans la bande de valence). Afin d'obtenir une représentation simplifiée pour tous les solides, nous partirons de la méthode des orbitales moléculaires, construites à partir des orbitales atomiques, appliquées aux solides (approximation des liaisons fortes).

4.1 Métaux. (Systèmes constitués d'un seul élément ou d'alliages métalliques)

1 Métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs)

Les métaux alcalins, de structure électronique ns^1 , ne possèdent qu'un électron de valence par atome. Un solide contenant N atomes a donc N électrons de valence et N niveaux pouvant recevoir $2N$ électrons de spins opposés. Par analogie avec les molécules, ces N niveaux peuvent se répartir en $N/2$ niveaux liants et $N/2$ niveaux antiliants. Seuls les $N/2$ niveaux liants sont occupés par les N électrons. Ce qu'on appelle la bande s , schématisée sur la figure 4.1, est donc à moitié occupée. C'est une bande large de plusieurs eV. Les alcalins sont de bons métaux, conducteurs, de faible résistivité ρ (en $\Omega.m$ à 25 °C). Li : $8,5 \cdot 10^{-8}$, Na : $4,2 \cdot 10^{-8}$, K : $6,1 \cdot 10^{-8}$.

2 Métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

Ces métaux possèdent 2 électrons de valence par atome ; les N atomes possèdent donc $2N$ électrons de valence qui vont aller occuper totalement les $N/2$ niveaux liants et $N/2$ niveaux antiliants, conduisant à une bande totalement occupée. L'occupation égale des niveaux liants et antiliants dans les molécules diatomiques de ces éléments a pour conséquence la non-existence de ces molécules. Dans le cas présent, l'approche est différente et le fait que la bande s (σ_s) soit totalement occupée devrait conduire à une bande p ($\sigma + \pi$) consécutive vide, donc à un solide isolant. Or, les métaux alcalino-terreux sont aussi de bons conducteurs (Be, $\rho = 2,8 \cdot 10^{-8} \Omega.m$ et Ba, $\rho = 2,8 \cdot 10^{-8} \Omega.m$). En fait, l'approche par la méthode de l'électron presque libre montre que la bande s totalement occupée et la bande p totalement vide se recouvrent, conduisant à une bande large partiellement occupée, donc conductrice. D'où le schéma de la figure 4.2.

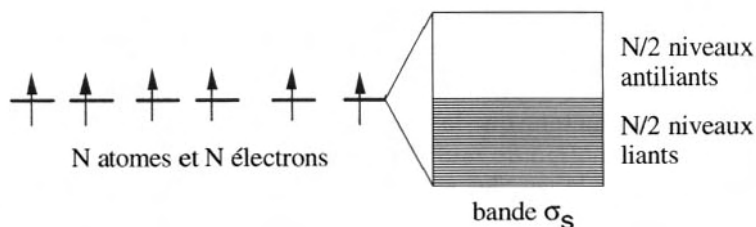


FIG. 4.1 – Schéma de bande simplifié des métaux alcalins. La bande σ_s , à moitié remplie, est conductrice.

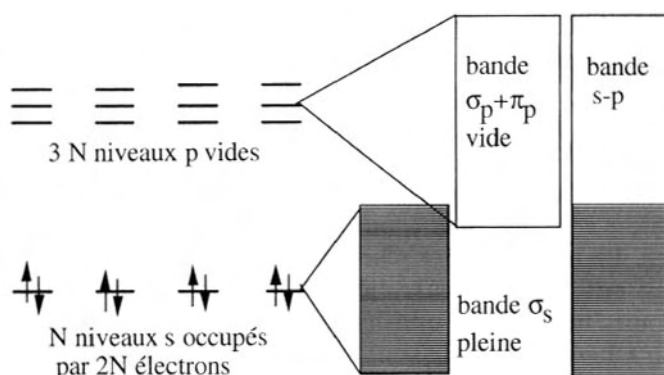


FIG. 4.2 – Schéma de bandes simplifié des métaux alcalino-terreux. Le recouvrement des bandes s pleine et p vide donne une bande s-p partiellement remplie donc métallique.

3 Métaux de transition

De structure électronique générale $ns^2 (n-1)d^{1-10}$, ils sont caractérisés par une bande ns large (plusieurs eV), subissant le recouvrement d'une bande $(n-1)d$ étroite, de quelques dixièmes d'eV. D'où le schéma de la figure 4.3.

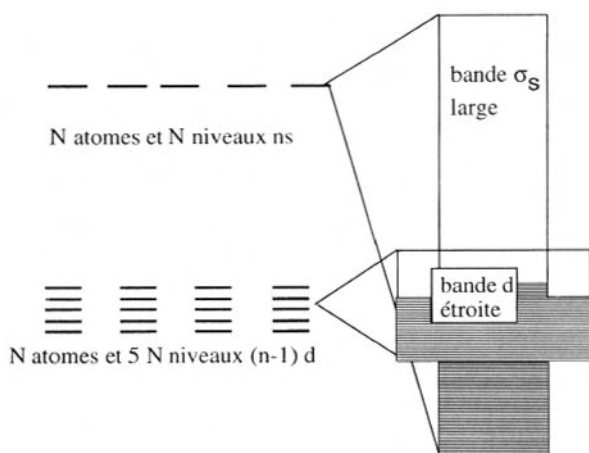


FIG. 4.3 – Schéma de bandes simplifié des métaux de transition. La superposition des bandes s (large) et d (étroite) donne une bande unique globalement large.

4.2 Éléments de la colonne 14 (C, Si, Ge, Sn et Pb)

1 Carbone, silicium et germanium

Les éléments de la colonne 14 ont pour structure électronique $ns^2 np^2$. Les 3 premiers sont des semi-conducteurs, tandis que les 2 derniers sont des métaux. Ils ont chacun 4 électrons de valence. Les éléments semi-conducteurs ont une structure liée à l'environnement tétraédrique de chaque atome, impliquant une hybridation sp^3 de leurs orbitales atomiques. Un schéma de bande simplifié peut être proposé en remarquant, comme des calculs l'ont montré, que les niveaux liants et antiliants ne sont plus en continuité, formant ainsi 2 bandes séparées, l'une liante et l'autre antiliante. Comme le carbone dans la molécule de méthane, les N niveaux s et les $3N$ niveaux p vont former $4N$ niveaux hybrides, dans un solide contenant N atomes, se répartissant en $2N$ niveaux liants et $2N$ niveaux antiliants, séparés par une bande interdite. Les $4N$ électrons vont occuper totalement les $2N$ niveaux liants, qui forment ainsi une bande totalement occupée : c'est la bande de valence. La bande immédiatement supérieure antiliante, totalement vide, issue des $2N$ niveaux antiliants, est la bande de conduction. Elle reçoit les électrons excités de la bande de valence, ou les électrons excédentaires apportés par dopage du semi-conducteur, qui contribuent à la conduction du matériau. Une des caractéristiques d'un semi-conducteur est l'écart énergétique E_g séparant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le composé est d'autant plus conducteur que cette énergie est plus faible (cf. figure 4.4).

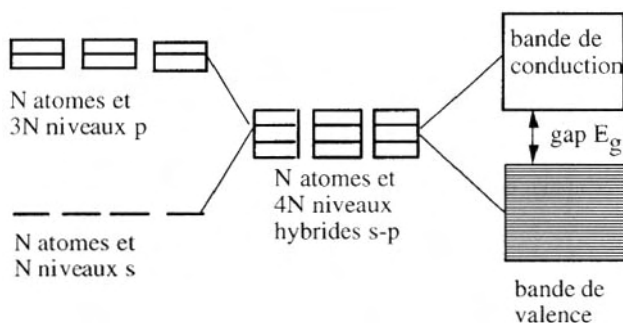


FIG. 4.4 – Diagramme de bandes simplifié des éléments semi-conducteurs de la colonne 14.

TAB. 4.1 – Propriétés de conduction de C, Si et Ge à 300 K.

Élément	E_g (eV)	résistivité ρ ($\Omega.m$)	
C	7	10^{12}	isolant
Si	1,1	10^3	très peu conducteur
Ge	0,67	10^0	peu conducteur

La bande interdite diminue lorsqu'on passe du carbone au germanium qui est ainsi proche d'un métal (cf. tableau 4.1).

On obtient également des semi-conducteurs avec des composés binaires des familles 13–15 et 12–16, qui sont isoélectroniques des éléments de la famille 14. Leurs gaps sont voisins de celui du silicium. Ce sont AsGa ($E_g = 1,45$ eV), InSb (0,18), GaP (2,26), GaSb (0,8) et InAs (0,5). Ces matériaux sont d'autant plus intéressants qu'ils forment des solutions solides dont le gap dépend directement de la composition, ce qui permet d'avoir des gap d'énergie voulue.

2 Etain gris et plomb

Ces deux éléments sont des métaux à l'état solide ; leurs résistivités sont, respectivement, $\rho(\text{Sn}) = 10^{-7} \Omega.m$ et $\rho(\text{Pb}) = 2 \cdot 10^{-7} \Omega.m$. Il

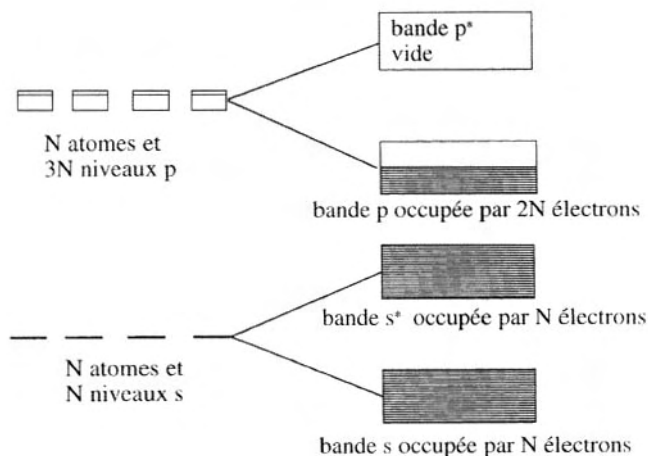


FIG. 4.5 – Schéma de bandes simplifié de l'étain et du plomb (famille 14). La séparation des niveaux s et p entraîne l'apparition de 4 bandes s, s*, p et p*.

n'y a plus d'hybridation des orbitales s et p et les niveaux liants et antiliants ne se recouvrent pas. Les N niveaux s vont donner une bande liante s avec $N/2$ niveaux liants et une bande antiliante s^* avec $N/2$ niveaux antiliants : les $3N$ orbitales p conduisent à une bande liante p avec $3N/2$ niveaux liants et une bande antiliante p^* avec $3N/2$ niveaux antiliants. Les $4N$ électrons vont donc occuper totalement les bandes liantes s et s^* et partiellement la bande liante p, aux $2/3$ (cf. figure 4.5).

4.3 Solides constitués d'un métal M et d'un non-métal X (Cl, F, O, S)

Nous avons vu que les solides formés à partir d'éléments d'électronégativités relativement différentes étaient à forte dominante ionique. Le non-métal, plus électronégatif, avait ses orbitales plus basses en énergie que le métal, moins électronégatif. La conséquence fondamentale de cette situation était que les bandes d'énergie servant à caractériser les solides pouvaient se décomposer en deux familles. Lorsque les bandes étaient construites à partir d'orbitales atomiques d'éléments différents, il y avait formation de bandes liantes et antiliantes. Celles correspondant aux énergies les plus basses étaient à dominante anionique, et l'on parlait de bandes anioniques, tandis que celles d'énergies supérieures étaient à dominante cationique, et appelées bandes cationiques. Tous les solides peuvent être étudiés avec cette approche. Néanmoins, nous limiterons notre étude à celle des oxydes qui ont non seulement un grand intérêt pratique, mais qui ont aussi été les plus étudiés. Que les oxydes soient simples ou complexes, un schéma de bandes qualitatif a été développé par J.-B. Goodenough, permettant de comprendre leurs propriétés de conduction électrique. Cette méthode a été appliquée dans différents cas, en particulier celui des oxydes d'éléments de transition, en prenant en compte les caractéristiques suivantes :

1. les états atomiques éclatent en différents groupes sous l'effet du champ cristallin créé par les plus proches voisins du cation central, en l'occurrence les ions O^{2-} , ligands en général à champ faible, c'est-à-dire à haut spin. Ainsi, dans le cas des orbitales d en symétrie octaédrique, il y a éclatement en deux niveaux, l'un triplement dégénéré t_{2g} (inférieur) et l'autre doublement dégénéré e_g (supérieur) ;

2. les atomes voisins doivent être suffisamment proches pour permettre un recouvrement appréciable des orbitales contenant les électrons de valence. Ce recouvrement suffisant, nécessaire à la formation des liaisons, requiert la compatibilité des propriétés de symétrie des orbitales atomiques et un faible écart énergétique entre celles-ci ;
3. des interactions fortes conduisent à l'éclatement en niveaux liants et antiliants avec un degré d'éclatement proportionnel au degré d'interaction ;
4. en raison des fortes interactions atomiques, les différents niveaux atomiques individuels s'élargissent en bandes. En fait, la position finale de ces niveaux dans l'échelle énergétique ne dépend pas seulement de leur position dans l'atome isolé, mais aussi des énergies de Madelung, comme on peut le montrer en considérant un modèle purement ionique. Ces bandes d'énergies sont établies suivant l'approximation des liaisons fortes ;
5. la largeur des différentes bandes augmente tandis que celle des « gaps » diminue quand on part des recouvrements d'orbitales de type p vers les orbitales de type s et aussi, pour un type de liaison donné, des orbitales les plus basses vers les plus élevées en énergie. En fait, la largeur de la bande dépend de l'amplitude du recouvrement ;
6. enfin, ce qui doit être évident, le nombre total des états est conservé quand on réunit tous les atomes en un seul cristal ;

Nous allons prendre des exemples parmi des structures cristallines examinées au chapitre 2.

1 Composés MX (MO)

Considérons une structure NaCl à laquelle appartiennent aussi bien les monoxydes de métaux alcalino-terreux (MgO ... BaO) que les monoxydes de métaux de transition (ScO , TiO ,... CdO). Chaque cation est entouré de six anions et réciproquement. Les orbitales sont répertoriées selon les axes cartésiens dirigés suivant les arêtes de la maille élémentaire.

- a) *Le métal n'est pas un élément de transition* Pour illustrer ce cas, considérons l'oxyde de magnésium MgO , qui possède une structure NaCl dans laquelle chaque atome a la coordination 6. Les orbitales atomiques à considérer sont les orbitales 3s et 3p de Mg et 2s et 2p

de l'oxygène. Les orbitales de même symétrie vont se combiner pour donner, selon le cas, des bandes liantes $\sigma(s)$, $\sigma(p)$ et $\pi(p)$ à dominante anionique, et des bandes antiliantes $\sigma^*(s)$, $\sigma^*(p)$ et $\pi^*(p)$ à dominante cationique, comme on l'a vu dans le chapitre 3. Pour déterminer l'occupation de chaque bande, le plus simple est de se rapporter à une unité formulaire, c'est-à-dire ici un motif MgO , pour laquelle on assimile occupation des bandes et occupation d'orbitales moléculaires, établies sur la formule du composé. On exprime, sur le diagramme de bandes, le nombre d'électrons potentiel par motif, écrit entre crochets [], et le nombre réel que l'on obtient en faisant la somme des électrons de valence de Mg et de O, soit $2 + 6 = 8$. Il suffit de répartir ces électrons sur les OM résultantes. Le nombre d'électrons potentiel est donc :

$$\sigma(s)[2], \sigma(p_z)[2], \pi(p_x p_y)[4], \sigma^*(s)[2], \sigma^*(p)[2] \text{ et } \pi^*(p)[4]$$

Le nombre réel est :

$$\sigma(s)(2), \sigma(p_z)(2), \pi(p_x p_y)(4), \sigma^*(s)(0), \sigma^*(p)(0) \text{ et } \pi^*(p)(0)$$

Le schéma de bande est représenté sur la figure 4.6.

On voit ainsi que les bandes anioniques sont totalement occupées tandis que les bandes cationiques antiliantes sont totalement vides. L'écart énergétique, entre les bandes anioniques qui se recouvrent en formant une large bande de valence et les bandes cationiques qui forment une large bande de conduction, est l'énergie de « gap » E_g . MgO est un isolant à large gap. C'est également le cas des autres oxydes CaO , SrO , BaO .

b) *Le métal est un élément de transition* Considérons un monoxyde de la première période des éléments de transition, par exemple TiO . Ces monoxydes ont la structure NaCl et les cations sont en coordination 6, d'où un environnement de symétrie O_h . Les orbitales d éclatent en deux sous-niveaux : t_{2g} (OA d_{xy} d_{xz} d_{yz}) d'énergie la plus basse et e_g (OA $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) d'énergie la plus élevée, comme dans un ion complexe octaédrique tel que $[\text{Ti}(\text{Cl})_6]^{2-}$. Mais, le fait nouveau est que les **orbitales t_{2g} sont orientées de telle façon que des recouvrements directs cation-cation peuvent se produire**. Donc, en plus des interactions entre orbitales d'atomes de nature différente (Ti et O), il faut considérer les interactions entre orbitales d des atomes de titane. Le titane n'ayant que 2 électrons d, seules

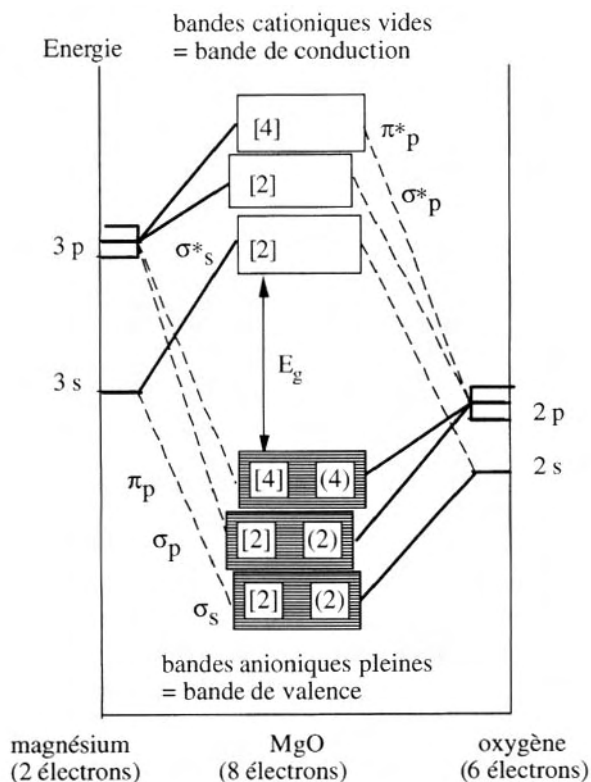


FIG. 4.6 – Schéma de bandes simplifié de l'oxyde de magnésium MgO. Les bandes inférieures totalement pleines sont les bandes à forte contribution anionique. En se recouvrant, elles forment une bande large qui est la bande de valence. Les bandes supérieures sont à forte contribution cationique. Elles forment la bande de conduction. La valeur élevée du gap E_g (8 eV) explique pourquoi MgO est un isolant.

les orbitales t_{2g} doivent être prises en compte. Ces orbitales métalliques vont donc présenter deux types d'interactions, schématisées sur la figure 4.7.

- interactions cation-anion (liaisons de type π).
- interactions directes cation-cation (liaisons assimilables à des liaisons σ).

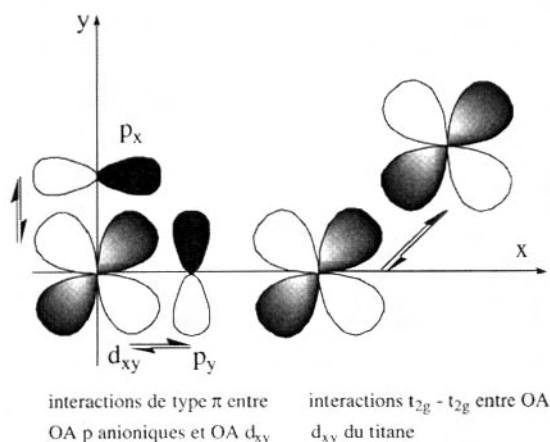


FIG. 4.7 – Interaction cation-cation en parallèle avec les interactions cation-anion dans le monoxyde de titane.

Ces interactions apparaissent sur le diagramme énergétique ; on obtient la bande intitulée t_{2g} qui se trouve élargie par rapport à une bande d normale car elle possède à la fois un caractère π par le premier type d'interactions et un caractère de liaison cation-cation. Le nombre d'électrons occupant ces bandes correspond au nombre d'électrons par motif. En ajoutant les états e_g , non occupés dans le cas des premiers éléments de transition, et en précisant la nature des liaisons, dans le cas des orbitales p, le nombre d'électrons potentiel est :

$$\sigma(s)[2], \sigma(p_z)[2], \pi(p_x p_y)[4], t_{2g}[6], e_g[4], \sigma^*(s)[2], \sigma^*(p)[2] \text{ et } \pi^*(p)[4]$$

On ne précise pas le type des liaisons t_{2g} , en raison de leur dualité σ et π . Le nombre d'électrons de valence disponibles est alors : 4 pour Ti et 6 pour O, soit 10 électrons en tout à placer sur les orbitales d'énergie croissante, ce qui donne l'occupation réelle :

$$\sigma(s)(2), \sigma(p_z)(2), \pi(p_x p_y)(4), t_{2g}(2), e_g(0), \sigma^*(s)(0), \sigma^*(p)(0) \text{ et } \pi^*(p)(0)$$

ce qu'on écrit :

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_p)^2 (\pi_p)^4 (3t_{2g})^2 (3e_g)^0 (\sigma_s)^0 (\sigma_p)^0 (\pi_p)^0$$

En procédant comme pour l'oxyde MgO, on obtient le remplissage de la figure 4.8.

La bande $3t_{2g}$ étant occupée au tiers, il en résulte des propriétés de conduction métallique. La résistivité de TiO est proche de celle d'un métal ($\rho = 3 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ à 300 K). Dans la même série que TiO, les monoxydes de métaux de transition, tels que VO ou NbO (t_{2g})³, ont des bandes à demi remplies. Ils possèdent aussi une conduction métallique avec des résistivités du même ordre de grandeur que celle de TiO, à 300 K. Les

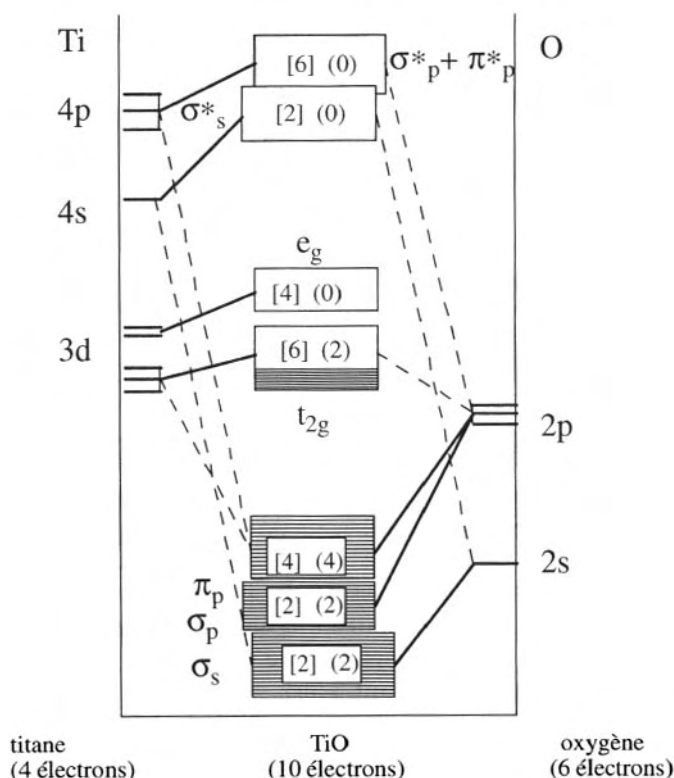


FIG. 4.8 – Diagramme de bandes simplifié du monoxyde de titane. Les bandes inférieures à forte contribution anionique sont totalement pleines. Les bandes supérieures, totalement vides, sont à forte contribution cationique. Les bandes intermédiaires résultent d'interactions anion-cation et cation-cation. La bande inférieure (t_{2g}) est partiellement occupée : c'est pourquoi TiO est un conducteur métallique.

monoxydes de terres rares, LaO ($\rho = 3 \cdot 10^{-6} \Omega.m$), NdO ($\rho = 7 \cdot 10^{-7} \Omega.m$) ou SmO ($2 \cdot 10^{-6} \Omega.m$) sont également métalliques. Pour continuer la famille des métaux de transition de la première période, nous devrions avoir les comportements suivants, à 300 K :

	Structure électronique du métal	structure de bande possible de l'oxyde	comportement prévu	comportement réel
MnO	$3d^5 4s^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^0$	conducteur	Isolant $\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1}.m^{-1}$
(FeO)	$3d^6 4s^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	isolant	conducteur $\sigma = 0,2 \Omega^{-1}.m^{-1}$
CoO	$3d^7 4s^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	conducteur	isolant $\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$
NiO	$3d^8 4s^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	conducteur	peu conducteur $10^0 \Omega^{-1}.m^{-1}$ à 500 K
CdO	$4d^{10} 5s^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	isolant	conducteur $\sigma = 10^5 \Omega^{-1}.m^{-1}$

Remarques : CrO n'existe pas et ZnO a la structure wurtzite. NiO ne possède la structure NaCl qu'au-dessus de 470 K.

On constate que, là où il est prévu, le caractère conducteur des oxydes n'est pas observé. Ceci est dû au fait que les orbitales se contractent lorsque la charge nucléaire augmente. Le caractère délocalisé des électrons de TiO et VO disparaît au bénéfice d'un comportement localisé. Les bandes t_{2g} et e_g sont alors de plus en plus étroites et le processus de conduction devient un processus de **hopping**, c'est-à-dire que les électrons, au lieu d'être délocalisés dans une bande et de se déplacer librement, doivent sauter d'atome en atome. Pour résumer ce comportement, J.-B. Goodenough a introduit la notion de distance intercationique critique R_c . Cette distance critique (en pm) peut être calculée de manière empirique pour divers types d'oxydes de métaux de transition, suivant la relation :

$$R_c^{3d} = 100 [3,2 - 0,05m - 0,03(Z - Z_{Ti}) - 0,04S_i (S_i + 1)]$$

où m est l'état d'oxydation du métal, Z le numéro atomique et S_i le spin de l'ion. L'évolution de cette distance critique est reportée dans le tableau 4.2.

TAB. 4.2 – Comparaison de distances critiques des monoxydes de la première période des éléments de transition.

élément	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO
R (pm)	294	289	314	303	301	295
R_c (pm)	302	292	266	295	287	277

Seuls les éléments comportant peu d'électrons d (Ti, V) autorisent ce recouvrement d'orbitales cationiques. On remarquera que l'oxyde CrO n'existe pas. Les orbitales cationiques impliquées sont réunies sur la figure 4.9.

Si l'on compare alors TiO (d^2) et MnO (d^5), on voit sur la figure 4.10 que l'extension des orbitales t_{2g} du manganèse est insuffisante pour permettre leur recouvrement.

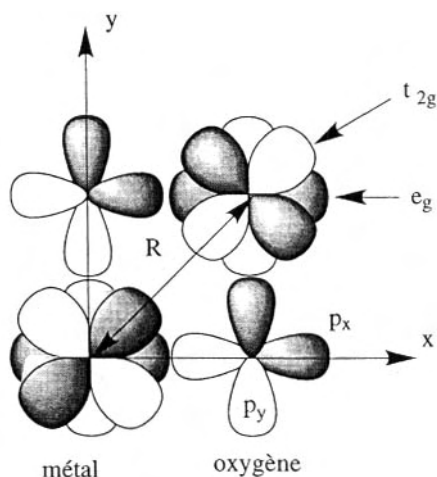


FIG. 4.9 – On a représenté les différentes orbitales impliquées dans les interactions métal-oxygène et métal-métal. La grandeur caractéristique est la distance métal-métal R .

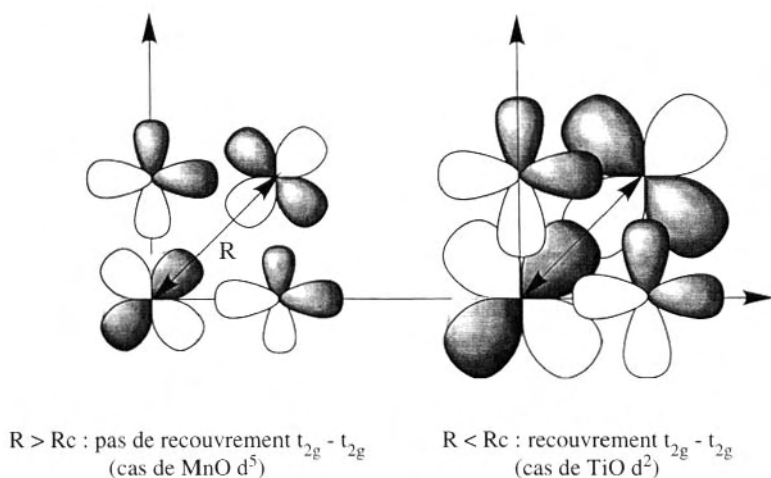


FIG. 4.10 – Comparaison entre MnO et TiO . Dans le premier cas, la contraction des orbitales cationiques ne permet pas leur recouvrement. Dans le deuxième cas, les orbitales sont plus étendues et le recouvrement est possible.

On peut alors tracer un diagramme de bandes de MnO en prenant en compte ces états localisés. On les a représentés sur la figure 4.11.

Pour les éléments suivants, il convient également de remarquer, comme l'a précisé J.-B. Goodenough pour les éléments ayant plus de 6 électrons d , que ce sont les bandes antiliantes e_g^* qui deviennent occupées. Les niveaux antiliants, par définition, correspondent à un moindre recouvrement des OA, ce qui conduit à des bandes étroites et des états localisés car une bande est d'autant plus large que les OA se recouvrent (cf. figure 4.12).

Là aussi, il n'y a pas de recouvrement cationique et les électrons se trouvent localisés. Par conséquent, CoO et NiO ne sont pas non plus conducteurs. Le cas de (FeO) est plus complexe. Cet oxyde de fer (II) n'existe pas sous forme stœchiométrique et il contient une faible proportion de fer (III). Cet état de valence mixte induit des propriétés conductrices, comme on le développera dans le chapitre 12.

De même, CdO devrait être isolant ou semi-conducteur comme ZnO , mais la grande extension radiale de l'orbitale $5s$ du cadmium se traduit par un recouvrement des bandes e_g et $5s$, figure 4.13, et CdO est un oxyde conducteur.

C'est un fait général : lorsque, au sein d'un groupe, les éléments considérés sont de plus en plus lourds, leurs bandes s'élargissent et la tendance au recouvrement s'accroît.

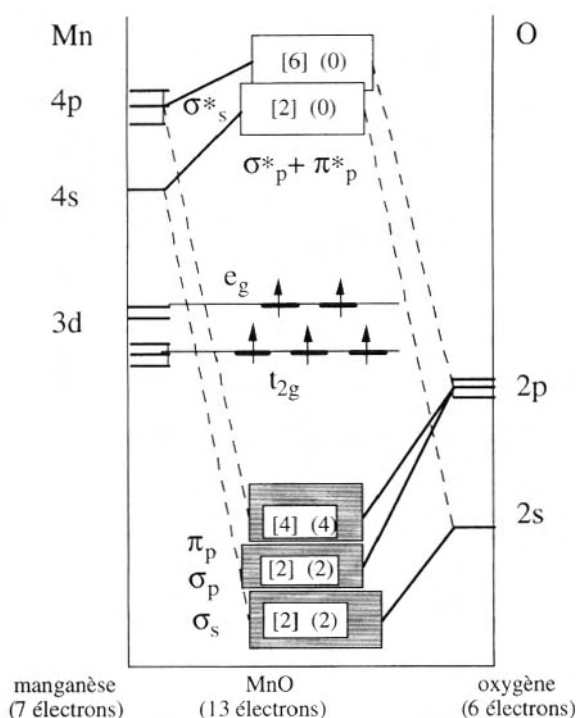


FIG. 4.11 – Structure de bandes du monoxyde de manganèse. Les bandes t_{2g} et e_g sont remplacées par des états localisés analogues à ceux d'une molécule. L'ion O^{2-} présent dans les oxydes étant un ligand à haut spin, les 5 électrons d se répartissent sur les 5 niveaux.

2 Composés MX_2

a) *Métaux alcalino-terreux* La valence unique $2+$ des éléments alcalino-terreux est incompatible avec la valence de l'ion O^{2-} . En fait, les oxydes de métaux alcalino-terreux possèdent la structure carbure de calcium CaC_2 , où l'oxygène remplace le calcium sous forme d'ions dioxygène $(O_2)^{2-}$. Ce sont des peroxydes. Dans cette structure, les atomes de métal occupent les sommets et les milieux des faces d'un prisme quadratique, tandis que les paires $(O_2)^{2-}$ occupent les milieux des arêtes de ce prisme. Les cations sont entourés de 6 groupements $(O_2)^{2-}$ et se trouvent en symétrie O_h , comme dans la structure NaCl. La structure de bande peut être copiée sur celle des oxydes simples, si bien que ces peroxydes de métaux alcalino-terreux sont tous des isolants électroniques.

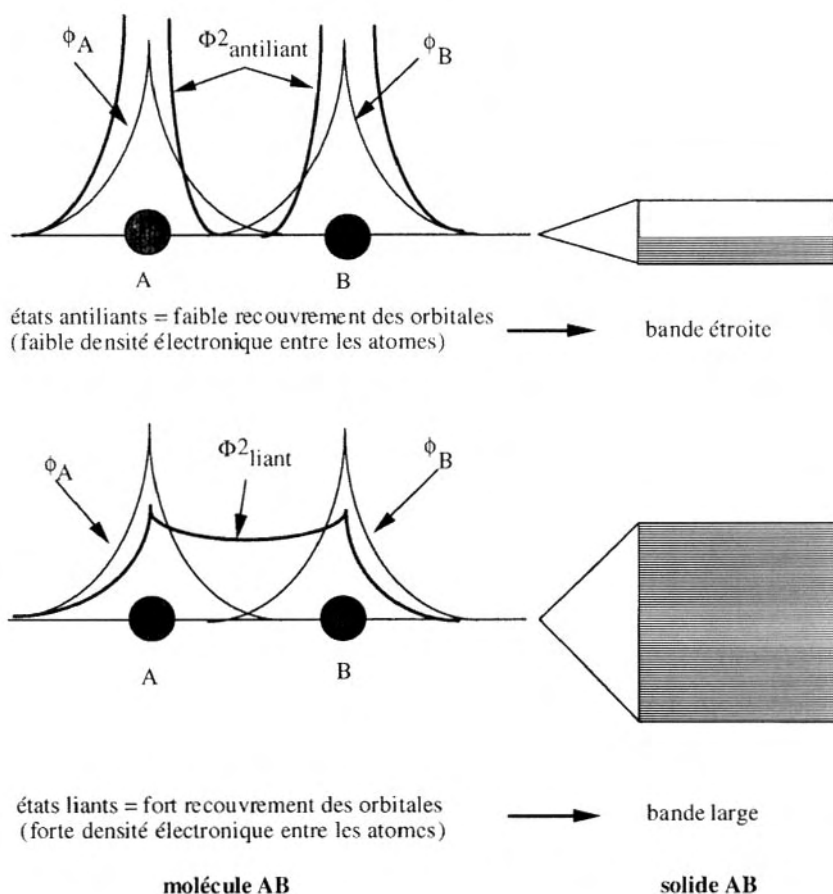


FIG. 4.12 – Interprétation du comportement isolant des monoxydes d'éléments de transition selon J.-B. Goodenough.

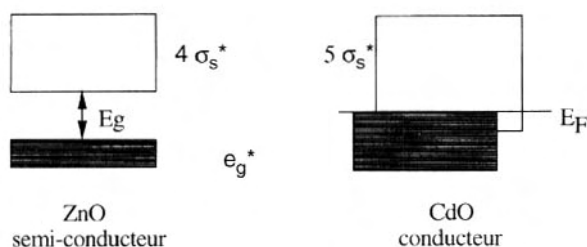


FIG. 4.13 – Comparaison des propriétés semi-conductrices de ZnO, et conductrices de CdO. Les bandes e_g et $5s$ sont élargies et se recouvrent.

b) Éléments de transition La plupart des dioxydes d'éléments de transition possèdent la structure rutile plus ou moins déformée, avec une coordination 6 pour le métal, donc un environnement de symétrie O_h . Pour Zr et les éléments lourds (Hf, U, Ce et les terres rares), la structure observée est celle de la fluorine CaF_2 . Les dioxydes de ces éléments sont des isolants électroniques. Par contre, ce sont des conducteurs ioniques et ils servent à élaborer des électrolytes solides pour fabriquer des piles. On a réuni, dans le tableau 4.3, les structures des principaux dioxydes, rutile, fluorine et quartz.

La structure des dioxydes dérive toujours de la règle du rapport des rayons ioniques. SiO_2 possède plusieurs formes cristallines dans lesquelles Si et O ont la coordination 4 : 2. Le quartz est l'une de ces formes, que l'on trouve abondamment dans la nature. C'est une forme déposée à basse température contrairement à la cristobalite qui est une forme haute température. La structure rutile est la structure la plus répandue dans les dioxydes, avec une coordination 6 : 3. GeO_2 est à la limite des structures quartz et rutile et il existe sous ces deux formes. Le dioxyde de tantale n'a pas été observé de manière certaine, mais il forme des solutions solides avec TiO_2 rutile. Enfin, les lanthanides et actinides, de tailles cationiques plus élevées, ont la structure fluorine

TAB. 4.3 – Structures cristallines des principaux dioxydes.

								Si
								Ge*
Ti	V	Cr	Mn					
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh			Sn
Hf	Ta*	W	Re	Os	Ir	Pt	Pb	
	Ce	Pr						
	Th		U					

structure fluorine

structure rutile

structure quartz

et la coordination 8 : 4. Précisons que la zircone est polymorphe, avec plusieurs structures possibles.

Dans le cas des oxydes à structure rutile, l'approche est la même que dans le cas des monoxydes, la différence provenant du fait qu'il faut considérer deux atomes d'oxygène au lieu d'un seul. On a représenté, sur la figure 4.14, la structure rutile détaillée sous la forme de deux parallélépipèdes rectangles à base carrée dont les sommets sont occupés par des cations M ainsi que les centres occupés par les cations M_1 et M_2 .

La base carrée a pour arête le paramètre a , tandis que le paramètre c correspond au troisième côté. Les structures rutile sont caractérisées par $0,5 < c/a < 0,8$. Les 6 atomes d'oxygène de la maille se répartissent en 4 atomes désignés par A, B, C et D, disposés selon un carré situé dans un plan diagonal du parallélépipède et dont le centre est occupé par le cation

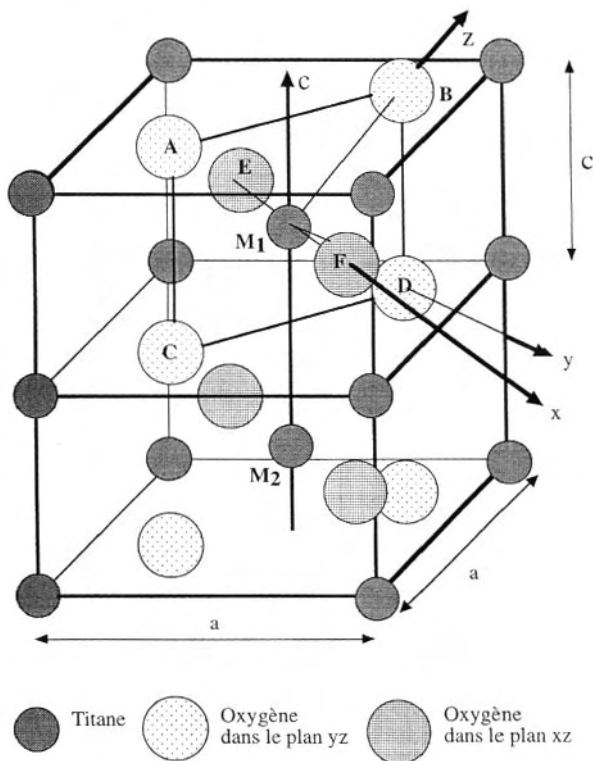


FIG. 4.14 – Double maille de TiO_2 de structure quadratique. On remarquera que les axes cristallographiques ne correspondent pas aux axes de coordonnées atomiques centrés sur un atome de titane.

M_1 ; ils sont distants de 194 pm de M_1 . Les 2 derniers atomes d'oxygène (E et F) se trouvent sur un axe perpendiculaire à ce plan passant par M_1 dont ils sont distants de 198 pm. L'octaèdre constitué par ces six atomes d'oxygène est donc légèrement distordu. On remarquera que les axes cristallographiques ne coïncident pas avec les axes Mxyz utilisés pour orienter les orbitales. Pour simplifier, on assimilera l'environnement du titane à un octaèdre régulier.

La symétrie O_h conduit encore à l'éclatement des orbitales d en orbitales t_{2g} et e_g sous l'action du champ cristallin. Les orbitales impliquées et les interactions correspondantes sont les suivantes :

métal

OA s et p

OA de symétrie e_g :

$$dx^2 - y^2 \text{ (plan AEDF) et } dz^2 \text{ (dirigée suivant BC)}$$

OA de symétrie t_{2g} :

d_{yz} possède un jeu de lobes dirigés suivant l'axe c, on l'appelle $t_{//}$ (t parallèle à c) (cf. figure 4.15)

$$d_{xz} \text{ (plan xMz} \equiv \text{EFBC) et } d_{xy} \text{ (plan xMy} \equiv \text{EFAD)}$$

Ces deux orbitales sont perpendiculaires au plan ABCD. On les appelle t_{\perp} (t perpendiculaires à l'axe c).

oxygène

Sur la figure 4.16, considérons l'atome d'oxygène C que l'on peut considérer à égale distance des 3 atomes de titane, M_1 au centre du parallélépipède de référence, M_2 au centre du parallélépipède adjacent et M_3 à un sommet du parallélépipède de référence.

Considérons également les 2 OA p de l'oxygène dans le plan $M_1 M_2 M_3$. On les appelle p_b . De plus, la géométrie des liaisons O-M, identiques, suggère une hybridation sp^2 (cf. figure 4.17).

La troisième OA p est perpendiculaire à ce plan et on l'appelle p_{\perp} .

A partir de ces orbitales cationiques et anioniques, on peut établir les différents types de liaisons et les bandes correspondantes :

1. **liaisons σ** par interactions métal (s, p, e_g) – oxygène (s, p_b) : elles donnent les bandes σ liantes larges anioniques et les bandes σ^* antiliantes plus étroites, cationiques. On a représenté, sur la figure 4.17, les orbitales hybrides de l'oxygène interagissant avec les orbitales $dx^2 - y^2$ des trois atomes de titane ;

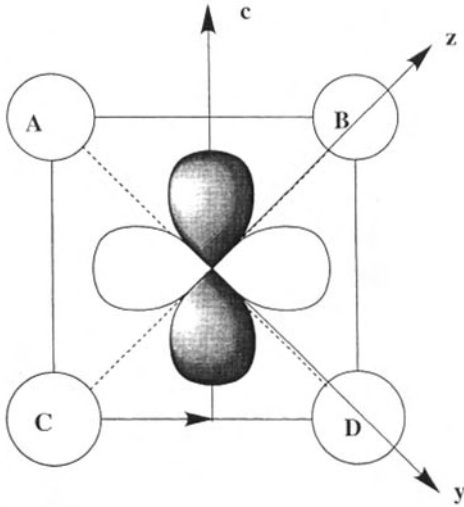


FIG. 4.15 – Orbitale d_{yz} appelée orbitale t_{2g} , parallèle à l'axe c.

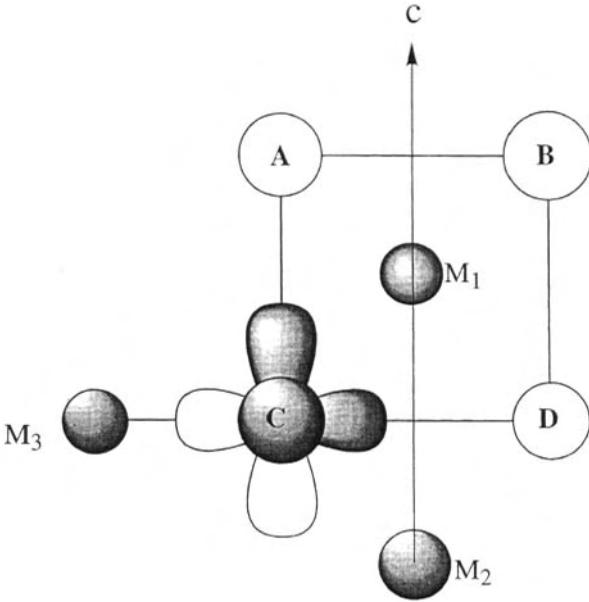


FIG. 4.16 – Orbitales atomiques p de l'atome d'oxygène C, répertoriées p_b .

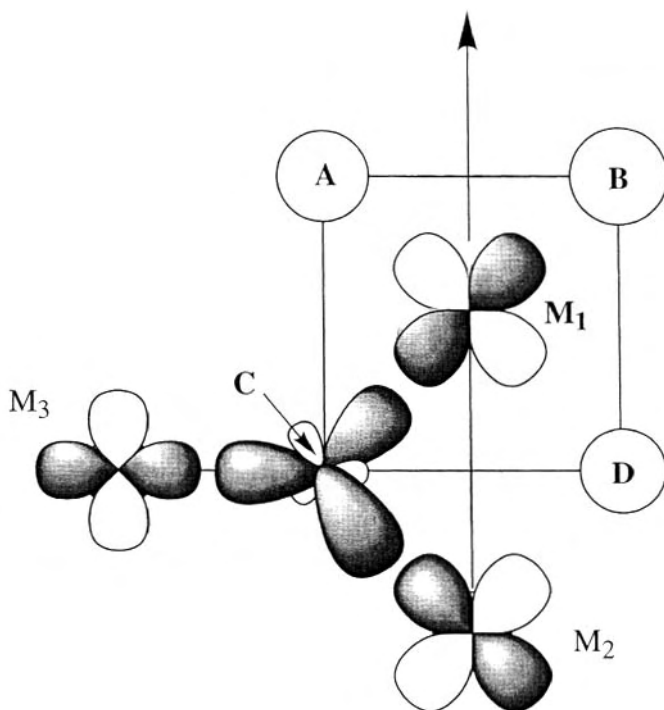


FIG. 4.17 – Interactions des orbitales atomiques hybrides sp^2 de l'atome d'oxygène C avec les orbitales e_g des atomes de titane M_1 , M_2 et M_3 .

2. **liaisons π** par interactions métal (p et t_{2g}) – oxygène (p_{\perp}) : elles sont à l'origine des bandes π liantes anioniques et π^* antiliantes cationiques ;
3. **liaisons directes métal-métal par les OA t_{\parallel} le long de l'axe c , qualifiées de $t_{2g}-t_{2g}$** : elles forment les sous-bandes t_{\parallel} et t_{\perp} (cf. figure 4.18).

On peut alors schématiser, sur la figure 4.19, un diagramme de bandes de TiO_2 .

Comme précédemment, pour déterminer le taux d'occupation des bandes, il suffit de se rapporter à une unité formulaire ou motif. Les deux atomes d'oxygène vont apporter 4 électrons s par motif MO_2 , 12 électrons p qui se répartissent en 8 électrons participant à des liaisons σ , et 4 électrons participant à des liaisons π . En effet, dans la structure rutile, chaque atome d'oxygène se trouve au centre d'un

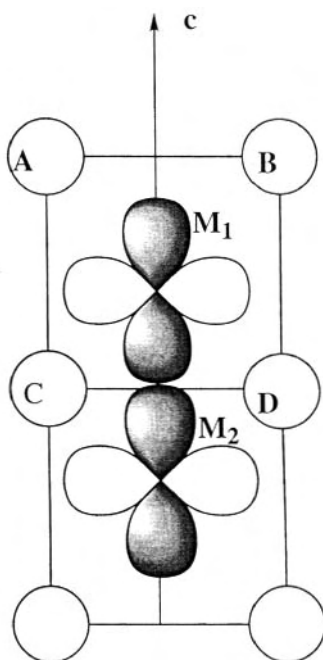


FIG. 4.18 – Interaction t_{2g} - t_{2g} entre deux atomes de titane le long de l'axe c .

triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par des atomes métalliques. Les trois liaisons oxygène-métal, impliquant l'OA s et les 2 orbitales p_b de l'oxygène, sont de type σ , tandis que seule l'OA p_{\perp} va donner des liaisons π . On a donc mis entre crochets [], comme précédemment, le nombre d'électrons maximum pouvant occuper une bande. Pour déterminer le taux d'occupation des bandes, il suffit de comptabiliser les électrons de valence. Ainsi, pour TiO_2 , Ti ($3d^2 4s^2$) apporte 4 électrons tandis que les deux oxygènes apportent en tout 12 électrons, ce qui donne 16 électrons à répartir. La structure de bande est alors :

$$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^0$$

La dernière bande liante (π_p) est totalement occupée et constitue la bande de valence, tandis que la première bande à caractère antiliant (t_{2g}) est totalement vide et constitue la bande de conduction. L'écart énergétique E_g entre ces deux bandes est de 3 eV et représente l'énergie de gap ou largeur de bande interdite.

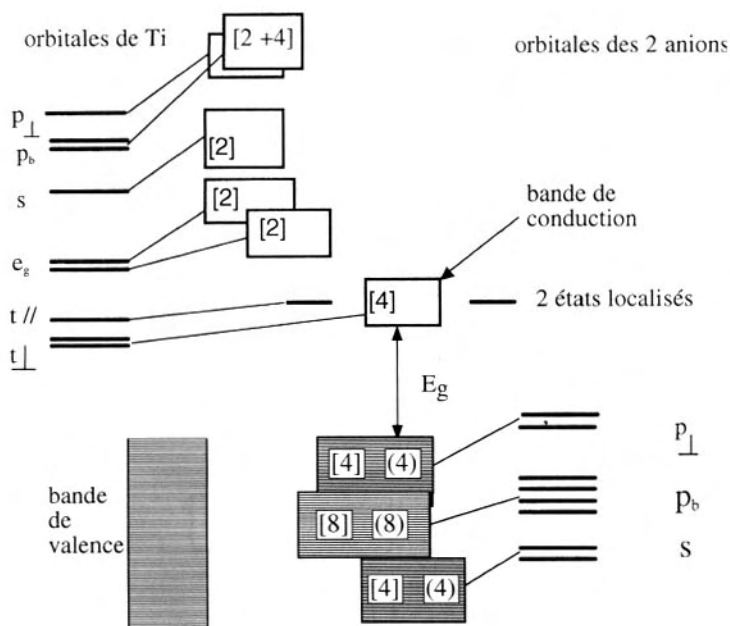


FIG. 4.19 – Diagramme de bandes d'un dioxyde MO_2 (ici TiO_2). On a relié les bandes aux OA qui participent majoritairement à ces bandes. Ainsi, les OA de l'oxygène contribuent aux bandes inférieures et celles du métal aux bandes supérieures.

On peut alors déterminer facilement les propriétés électroniques des dioxydes en comptabilisant les électrons de valence du motif et en les répartissant dans chacune des bandes, par ordre d'énergie croissante. Ces propriétés sont résumées dans le tableau 4.4.

c) Transition quadratique-monoclinique (Transition de Peierls) Les liaisons $t_{2g}-t_{2g}$ vont être à l'origine d'une distorsion monoclinique de la structure rutile, et de l'apparition d'états localisés. En effet, si les distances de type M_1-M_2 sont suffisamment courtes, les interactions cation-cation de la figure 4.18 deviennent importantes et, dans le cas du dioxyde de vanadium, où le vanadium possède un électron d, les atomes de vanadium vont se coupler pour donner des paires $V\uparrow\downarrow V$, constituant un couplage antiferromagnétique (distorsion de Peierls). Pour établir le diagramme de bandes, il faut considérer le motif double V_2O_4 , donc comptabiliser deux fois les OA et les électrons. Ce diagramme est reporté sur la figure 4.20.

TAB. 4.4 – Propriétés électroniques de quelques dioxydes.

Dioxyde	structure du métal	structure de bande	propriétés électroniques	résistivité à 300K ($\Omega.m$)
titane	$3d^2 4s^2$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^0$	isolant	
vanadium	$3d^3 4s^2$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^1$	métal ($T > 370 K$)	$5 \cdot 10^{-6}$
chrome	$3d^5 4s^1$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^2$	métal	$3 \cdot 10^{-6}$
molybdène	$4d^5 5s^1$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^2$	métal	$3 \cdot 10^{-6}$
tungstène	$4d^4 5s^2$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^2$	métal	$3 \cdot 10^{-5}$
rhénium	$5d^5 6s^2$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^3$	métal	10^{-6}
osmium	$5d^6 6s^2$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^3$	métal	$6 \cdot 10^{-7}$
ruthénium*	$4d^7 5s^1$	$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^6$	métal	$2 \cdot 10^{-7}$

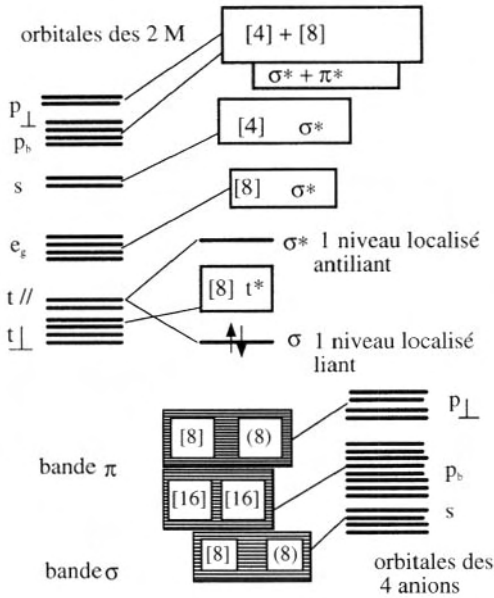


FIG. 4.20 – Diagramme de bandes du dioxyde V_2O_4 de structure monoclinique. Le nombre d'orbitales et d'états est doublé par rapport au monomère VO_2 . Les niveaux $t_{//}$ conduisent à des niveaux liants et antiliants. Seul le niveau liant est occupé par deux électrons, conduisant à un système isolant.

On remarque alors que les niveaux atomiques $t_{//}$, en l'occurrence les deux niveaux liés aux 2 atomes de vanadium couplés, vont donner un niveau liant de type σ totalement occupé, en dessous de la bande t^* .

(appelée t^* sur la figure) et un niveau antiliant σ^* , vide, au-dessus de cette bande. Chaque niveau liant a localisé 2 électrons qui ne peuvent se déplacer facilement. Dans le cas de la structure quadratique ($T > 69^\circ\text{C}$), les électrons sont délocalisés dans la bande t^* et le composé est conducteur métallique. La structure monoclinique, au contraire, conduit à un composé isolant, comme le montre la résistance électrique sur la figure 4.21.

C'est ce que l'on observe lorsque le rapport c/a est inférieur à une valeur critique égale à 0,64. On a représenté, sur la figure 4.22, les valeurs observées pour quelques éléments de transition.

Les dioxydes de structure monoclinique vont avoir des propriétés électroniques qui dépendent directement de la position relative des niveaux localisés et de la bande t^* , comme le montrent les exemples suivants :

Dioxyde de molybdène (cf. figure 4.23) Le molybdène a 6 électrons de valence. Les niveaux liants localisés et la bande t^* présentent la même répartition que dans le cas du dioxyde de vanadium ; l'occupation des niveaux localisés, ainsi que l'occupation partielle de la bande t^* , conduisent à un comportement métallique.

Dioxyde de chrome (cf. figure 4.24) Le chrome a aussi 6 électrons de valence mais les niveaux localisés se trouvent tous les deux dans la bande t^* et ne jouent plus aucun rôle. Le dioxyde de chrome est également un conducteur.

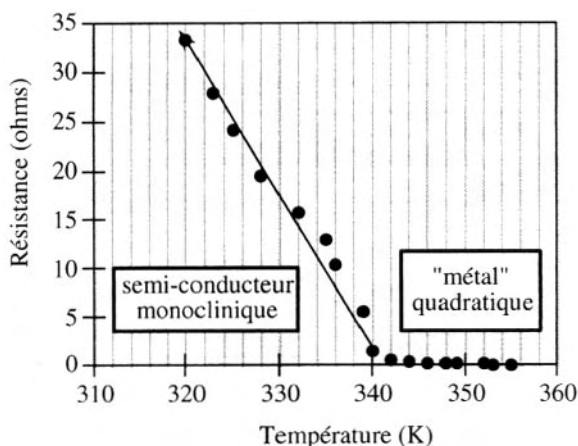


FIG. 4.21 – Transition cristallographique dans le dioxyde de vanadium mise en évidence par une transition métal/semi-conducteur de la résistance électrique.

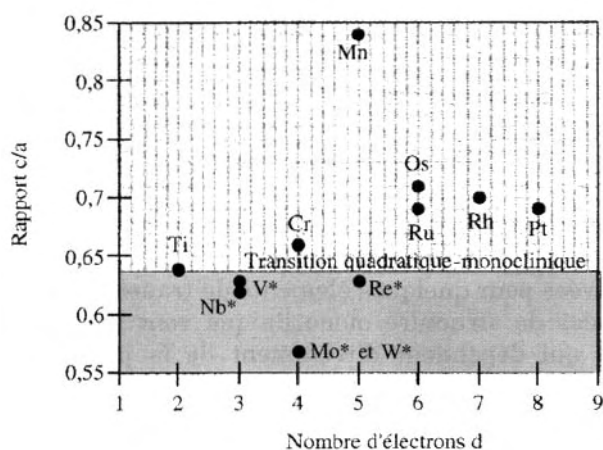


FIG. 4.22 – Possibilité de transition quadratique-monoclinique (partie inférieure ombrée) lorsque le rapport c/a est inférieur à 0,64.

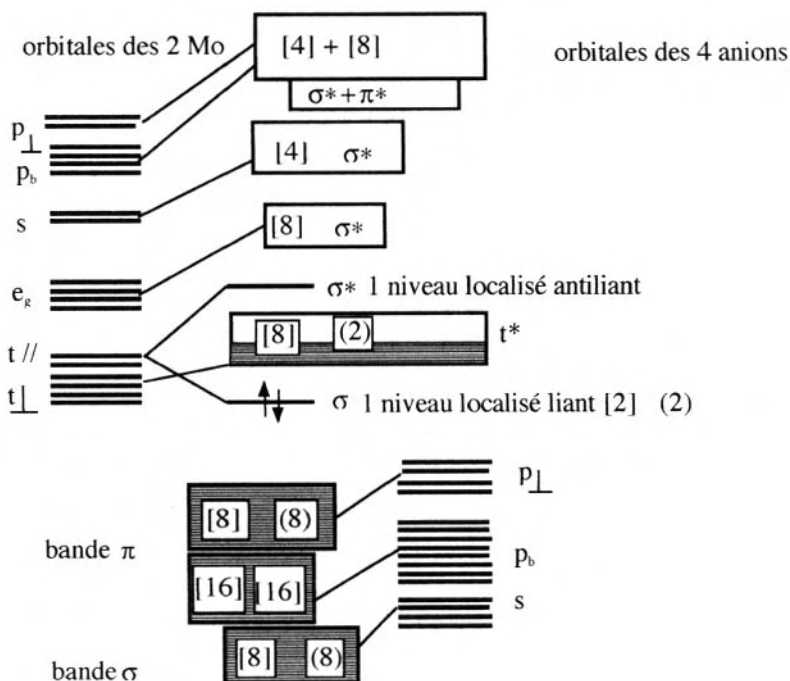


FIG. 4.23 – Diagramme de bandes du dioxyde de molybdène monoclinique. La bande t^* est partiellement occupée et le matériau est conducteur.

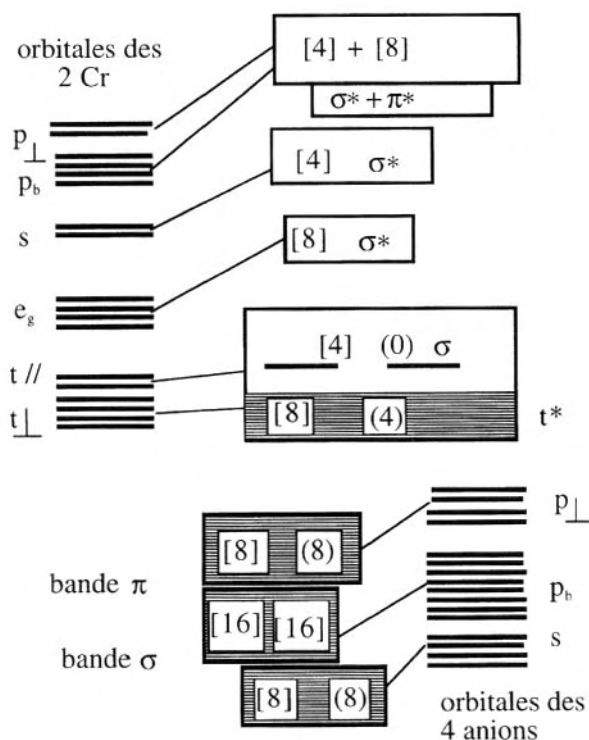


FIG. 4.24 – Diagramme de bandes du dioxyde de chrome monoclinique. Les niveaux localisés σ , issus de t_{\parallel} , se trouvent à l'intérieur de la bande t^* et le composé est conducteur.

On constate que la plupart des dioxydes possèdent une conduction métallique du fait du non remplissage de la bande t_{2g} . Dans le cas du dioxyde de ruthénium, cette bande est pleine et cet oxyde devrait être isolant ou tout au moins semi-conducteur. Des calculs de structure de bandes ont montré que, dans cet oxyde, il pouvait y avoir des interactions directes métal-métal qui l'emportaient sur les interactions métal-oxygène et leur caractère antiliant. Ces interactions ont pour conséquence un recouvrement des orbitales cationiques entre elles, d'où une forte conductivité métallique. L'oxyde de ruthénium, bien que très onéreux, est associé au dioxyde de titane pour former des électrodes résistant à des bains électrolytiques très réactifs. Il est ainsi utilisé comme matériau d'électrode (anode) dans la fabrication électrolytique de l'aluminium et du chlore.

d) Dioxydes des éléments de la colonne 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb) On a vu que les éléments présentent une grande diversité dans leurs propriétés, allant de l'isolant au métal ; on observe la même diversité pour

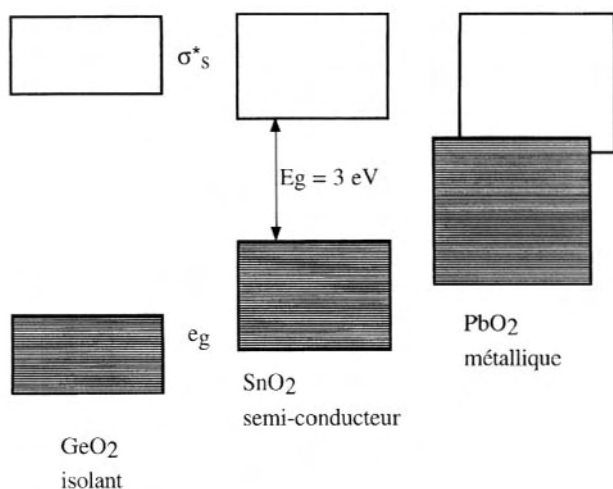


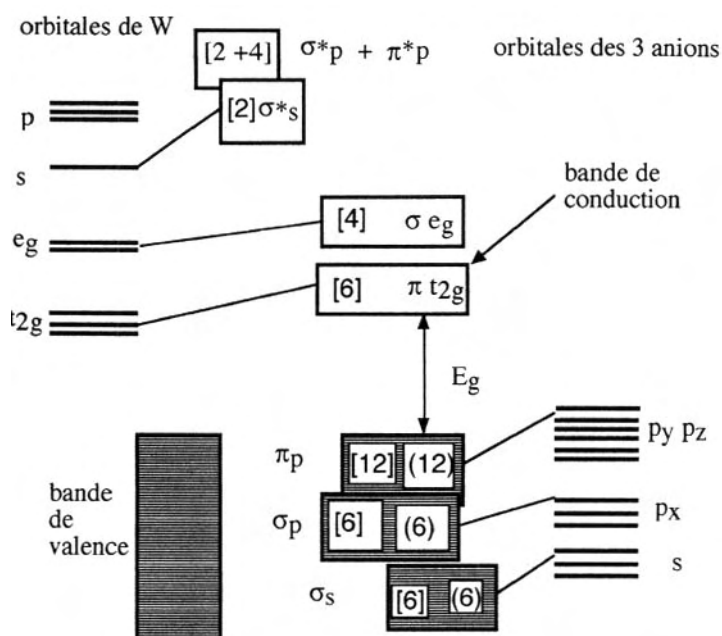
FIG. 4.25 – Les dioxydes de structure rutile de la colonne 14 passent d'un état isolant pour le dioxyde de germanium, à un état métallique pour le dioxyde de plomb.

les dioxydes puisque CO_2 est gazeux dans les conditions normales, SiO_2 est isolant, tandis que GeO_2 et SnO_2 sont semi-conducteurs et PbO_2 métallique. Le quartz SiO_2 a une structure cristalline où le silicium possède un environnement tétraédrique. Les liaisons sont fortement covalentes et l'on pourrait imaginer une structure de bande faisant intervenir les quatre orbitales hybrides (s-p) de Si interagissant avec les orbitales des deux oxygènes. Ce schéma conduit à un diagramme de bande d'un isolant.

Les trois derniers oxydes, GeO_2 , SnO_2 et PbO_2 , possèdent la structure rutile et ont pour structure électronique $(n-1)d^{10}ns^2np^2$, si bien que leur structure de bande est $(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^6(e_g)^4(\sigma_s^*)^0$. Ces trois dioxydes devraient être isolants. Si GeO_2 est isolant, SnO_2 est semi-conducteur, avec un gap de 3 eV, ce qui représente l'écart énergétique entre e_g et σ_s^* . Par contre, dans PbO_2 , il y a recouvrement des bandes e_g et σ_s^* avec formation d'une bande unique large. PbO_2 est conducteur. On peut schématiser l'évolution de ces oxydes sur la figure 4.25.

3 Trioxydes MO_3 de structure ReO_3

Les trioxydes MO_3 , où $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$, ont une structure dans laquelle les cations ont un environnement octaédrique (cf. chapitre 2) et l'oxygène une coordination 2, formant ainsi des liaisons σ par ses

FIG. 4.26 – Structure de bandes de WO_3 .

orbitales p_x et des liaisons π par ses orbitales p_y et p_z . En ce qui concerne les cations, on retrouve le même type d'interaction entre les orbitales e_g et t_{2g} . Le diagramme de bandes du trioxyde de tungstène est porté sur la figure 4.26 en considérant ici 3 atomes d'oxygène, donc en comptabilisant 3 fois les OA de l'anion. Les 6 électrons du cation et les 18 électrons des 3 anions remplissent totalement les bandes anioniques, d'où un comportement isolant de WO_3 et aussi de MoO_3 . Par contre, dans le cas de l'oxyde de rhénium ReO_3 , qui possède un électron de plus, la bande t_{2g} est occupée pour $1/6$ et l'oxyde est un conducteur métallique.

4 Pérovskites ABO_3

Les pérovskites peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (gros ion alcalin, alcalino-terreux ou terre rare La, Gd...) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent. Ainsi, le minéral pérovskite CaTiO_3 , qui a donné son nom à cette famille de composés, peut être mis sous la forme $\text{Ca}^{2+}(\text{TiO}_3)^{2-}$, si bien que le diagramme de bandes établi est celui de l'ion titanate $(\text{TiO}_3)^{2-}$, copié sur celui du trioxyde de

tungstène. Cela revient à prendre en compte les 2 électrons de valence du calcium et à les comptabiliser pour occuper les bandes. La structure de bande est alors :

$$(\sigma_s)^6(\sigma_p)_6(\pi_p)^{12}(\pi_{t2g})^0...$$

On peut remarquer que le titane, sous forme de Ti^{4+} , ne possède plus d'électron (d^0).

En général, ce sont ces électrons d de l'élément de transition qui vont aller peupler les bandes d.

Ainsi, dans le cas de $CaVO_3$ qui possède un électron de plus ($V^{4+} = d^1$), ce dernier va occuper la bande t_{2g} , d'où la structure électronique :

$$(\sigma_s)^6(\sigma_p)_6(\pi_p)^{12}(\pi_{t2g})^1... \text{ et un comportement métallique.}$$

L'existence d'une largeur de bande critique b_c vient perturber les propriétés électroniques des pérovskites. A cela s'ajoutent diverses distorsions qui seront considérées à l'occasion de l'étude des propriétés de conduction électronique des oxydes (cf. chapitre 13).

Exercices

Exercice 4.1

Proposer un diagramme de bandes simplifié de l'alumine Al_2O_3 . Les structures électroniques de l'aluminium et de l'oxygène sont respectivement $[Ne]3s^23p^1$ et $1s^22s^23p^4$. Préciser les orbitales atomiques impliquées dans ce diagramme. En déduire si le matériau est conducteur ou isolant électronique.

Exercice 4.2

Etablir un diagramme de bandes simplifié du dioxyde de silicium SiO_2 dans lequel le silicium est localisé sur des sites tétraédriques.

Exercice 4.3

Les propriétés électroniques des delafossites $A^+ B^{3+} O_2$ sont bien interprétées à partir d'un diagramme énergétique monoélectronique construit à partir des considérations suivantes, proposées par Jorgensen et Orgel :

- on suppose que les ions A^+ tels que Cu^+ ou Ag^+ ont des liaisons impliquant une hybridation $s-dz^2$;

- les orbitales s et p des atomes d'oxygène, liés à 3 ions B et un ion A, sont hybridées en sp^3 . Trois de ces OA hybrides assurent les liaisons oxygène-cation B ; la quatrième participe à la liaison σ oxygène-cation A, impliquant l'OA p_z et l'OA hybride s-dz² liante de A. L'OA hybride anti-liante est en fait au même niveau énergétique que les OA cationiques (d_{xy}, dx^2-y^2) et (d_{xy}, d_{yz}).

Esquisser, à partir de ces données, le diagramme de bandes de $Ag^+ Co^{3+} O_2$ et $Pt^+ Co^{3+} O_2$. En déduire leur propriétés de conduction.

Exercice 4.4

Proposer un diagramme de bandes pour le dioxyde de platine PtO_2 de structure rutile. En déduire ses propriétés électroniques. Le platine a pour structure électronique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^0$.

Exercice 4.5

Proposer un diagramme de bandes pour le bronze de tungstène $Na_{0,25}WO_3$ qui a une structure de type pérovskite ABO_3 dont les sites A ne sont pas totalement occupés.

Exercice 4.6

Etablir le diagramme de bandes des deux pérovskites $LaCoO_3$ et $SrCoO_3$.

This page intentionally left blank

Chapitre 5

Thermodynamique de l'état solide

LA CHIMIE EST, par essence, la science de l'évolution de la matière, de sa composition atomique, de la synthèse et de la transformation des composés. Elle ne peut donc se passer de la thermodynamique. L'évolution des systèmes solides nécessite, dans la plupart des cas, une température plus élevée que la température ambiante. Il peut devenir alors capital de maîtriser l'atmosphère dans laquelle on étudie le système solide susceptible de réagir avec cette atmosphère. Nous allons nous intéresser aux réactions solides-gaz et solides-solides, en limitant l'approche thermodynamique aux systèmes binaires.

5.1 Généralités

Les réactions chimiques que nous allons considérer s'effectuent au sein d'un système. On définit un système comme une portion de l'univers limitée par une surface permettant éventuellement des échanges (thermiques, mécaniques, chimiques, électriques...) avec le milieu extérieur. Un système peut être constitué par une ou plusieurs phases (solides, liquides, gaz). On remarquera que les gaz ne constituent qu'une seule phase. La notion de phase est toujours délicate à préciser car elle dépend de l'échelle à laquelle on observe le système. Nous définirons une phase comme un sous-système à l'intérieur duquel les propriétés physiques (composition, masse volumique, indice de réfraction, résistivité électrique, paramètre cristallin, etc.) ne subissent pas de discontinuité. Une phase peut posséder des gradients de composition, donc de masse volumique, de résistivité électrique, auquel cas elle n'est pas en équilibre. On a schématisé, sur la figure 5.1, deux phases solides en contact formant deux sous-systèmes séparés par une

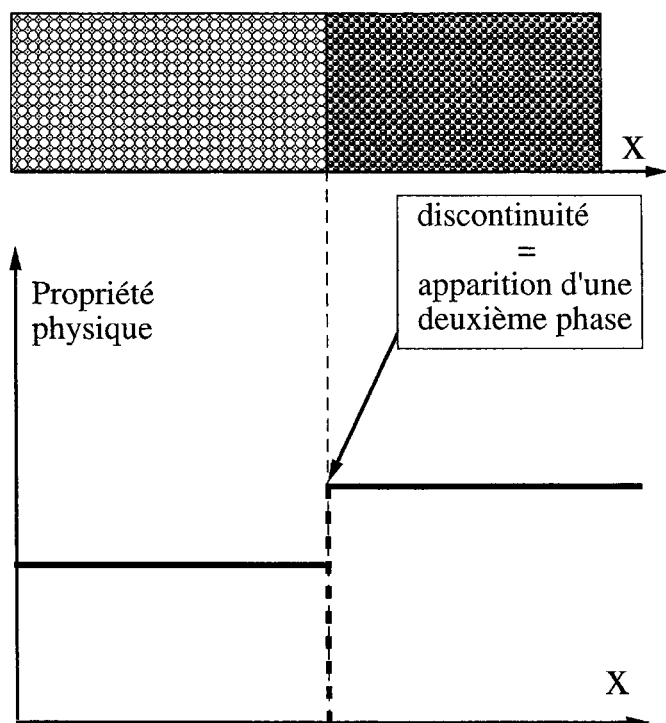


FIG. 5.1 – Deux phases solides représentent deux sous-systèmes ayant chacun leurs propriétés physico-chimiques propres et monotones (masse volumique, indice de réfraction, résistivité électrique, etc.). A l'interface, il y a une discontinuité de ces propriétés.

interface. Chacun de ces sous-systèmes a ses propriétés physicochimiques propres, pouvant varier, éventuellement, de manière monotone. L'interface correspond à une surface de séparation entre les deux phases, où les différentes propriétés physiques subissent une discontinuité.

Un système thermodynamique est défini par un certain nombre de variables qui définissent l'état du système. Il existe deux types de variables, les variables **extensives** et les variables **intensives**.

- Les variables extensives dépendent de la quantité de matière considérée. Ce sont le volume V , le nombre n_i de moles de chacun des constituants du système.
- Les variables intensives ne dépendent pas de la taille du système. Ce sont la température T , la pression P , la masse volumique ρ , le

potentiel électrique E ... Ces variables doivent avoir une valeur uniforme et constante au sein d'un système pour que celui-ci soit en équilibre thermodynamique. L'existence d'un gradient de variable intensive dans un système conduit à l'évolution de ce système vers la disparition de ces gradients et l'atteinte d'un état d'équilibre.

Tout système physico-chimique doit être décrit par des **variables d'état** qui caractérisent les propriétés de ce système. Ces variables d'état sont les variables définies précédemment ou d'autres variables que nous allons introduire. Il existe un certain nombre de relations entre les variables d'état par l'intermédiaire des **fonctions d'état**. **Toute variable d'état est fonction d'état des autres variables d'état.**

Nous venons de dire que l'existence de gradients de variables intensives au sein du système conduisait à l'évolution de ce système. En d'autres termes, le système doit passer d'un état initial de non équilibre à un état final qui est l'état d'équilibre. Cette évolution peut passer par des échanges de chaleur, de travail (dans ce cas, le système est dit fermé) et/ou de matière (le système est dit ouvert) avec le milieu extérieur (ME). Dans le cas d'un **système fermé**, les grandeurs expérimentales concernées sont le **travail** w et la **chaleur** q . Or, les échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur vont dépendre de la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final. On dit que le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état. **La caractéristique fondamentale d'une fonction d'état est que sa variation ne dépend pas de la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final.** C'est la somme des échanges thermiques et mécaniques qui traduit la variation de la fonction d'état **énergie interne** U du système. Dans ce cas la variation d'énergie interne ne dépend que de l'état initial et de l'état final (**premier principe de la thermodynamique**).

$$\Delta U = w + q \quad (5.1)$$

Si l'on peut mesurer le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur, on ne peut en déduire que des variations de l'énergie interne U . Il est commode de définir d'autres fonctions d'état adaptées aux conditions expérimentales particulières. Ainsi, dans le cas de l'évolution d'un système de volume V , à pression P constante, il est mieux d'utiliser la fonction **enthalpie** H , définie par :

$$H = U + PV \quad (5.2)$$

Pour calculer la variation d'énergie d'un système, on l'exprime sous forme différentielle que l'on intègre entre les valeurs des variables correspondant à l'état initial et l'état final. Ainsi, nous écrirons que la variation d'énergie interne est :

$$\boxed{dU = \delta w + \delta q} \quad (5.3)$$

Nous distinguons, dans cette écriture, le fait que U est une fonction d'état (forme différentielle), tandis que w et q ne sont pas des fonctions d'état (forme infiniment petite). L'expression du travail mécanique échangé est alors :

$$\boxed{\delta w = -P_{\text{ext}} dV} \quad (5.4)$$

où P_{ext} est la pression du milieu extérieur. Cette relation met en évidence le produit d'une grandeur intensive P et d'une grandeur extensive V . Dans le cas de la chaleur, la variable intensive est la température. Par contre, la grandeur extensive est très particulière puisqu'il s'agit de l'**entropie S** , et nous écrirons *a priori* l'expression de l'énergie thermique (**Second principe de la thermodynamique**) :

$$\boxed{\delta q_{\text{rev}} = T.dS} \quad (5.5)$$

δq_{rev} représente la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur dans des conditions réversibles, c'est-à-dire quand leurs températures sont identiques à un infiment petit près dT , nécessaire pour assurer ce transfert de chaleur. Cette variable entropie a la particularité de représenter une grandeur qui peut être créée. Ainsi, la variation d'entropie d'un système lors de son évolution est la somme de deux termes $dS = dS_e + dS_i$. Le premier terme est la variation d'entropie liée aux échanges thermiques et définie précédemment : $dS_e = \delta q/T$, tandis que le deuxième terme correspond à l'entropie créée lors de la dégradation d'énergie. Lors d'une transformation réversible mettant en jeu uniquement des échanges thermiques et mécaniques, la variation d'entropie se limite au premier terme et nous pouvons écrire : $dS = \delta q/T_{\text{rev}}$. Dans tous les cas, l'évolution d'un système correspond à $dS \geq 0$. Cette condition d'évolution conduit à introduire deux nouvelles fonctions d'état. D'une part, la fonction **énergie libre de Helmholtz** :

$$\boxed{F = U - TS} \quad (5.6)$$

Et, d'autre part, lorsque la transformation s'effectue à température et pression constantes, la fonction très importante **enthalpie libre de Gibbs**, souvent appelée simplement **énergie libre** :

$$\boxed{G = H - TS} \quad (5.7)$$

C'est cette dernière fonction qui est la plus utilisée. Ainsi, dans le cas le plus général, la condition d'évolution d'un système à T et P constantes est $dG_{TP} < 0$, tandis que son équilibre est lié à la condition : $dG_{TP} = 0$.

Nous avons dit que, pour exprimer la variation d'une fonction d'état, il était nécessaire de l'énoncer sous forme différentielle. Nous pouvons donc maintenant exprimer la variation d'enthalpie libre lorsque le système n'échange que de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur. En différentiant (5.7), il vient :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= dU - PdV - VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

De l'expression du premier principe, on a :

$$\begin{aligned} dU &= \delta w + \delta q \\ &= -P_{\text{ext}} dV + TdS \\ &= -P_{\text{syst}} dV + TdS \end{aligned}$$

Puisque U est une fonction d'état, sa variation dU est la même pour une transformation réversible ou irréversible. De plus, dans les conditions réversibles, la pression du système P_{syst} est égale à la pression P_{ext} du ME à un infiniment petit près.

On obtient alors la variation d'enthalpie libre :

$$dG(T, P) = -SdT + VdP \quad (5.8)$$

L'expression analytique de la variation de la fonction G dépendant des variables T et P est alors :

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.9)$$

La comparaison des deux expressions conduit aux deux égalités :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Si maintenant le système est le siège d'une réaction chimique, l'enthalpie libre dépend alors également du nombre de moles n_i des

différents constituants. L'expression analytique de la variation d'enthalpie libre (5.9) devient alors :

$$dG(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (5.10)$$

La dérivée partielle de l'enthalpie libre $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$ représente le **potentiel chimique** μ_i de l'espèce i . Le potentiel chimique ne dépend pas du nombre de moles, c'est une grandeur intensive qui caractérise l'énergie chimique.

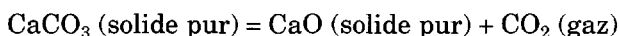
L'expression (5.10) devient :

$$\boxed{dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i} \quad (5.11)$$

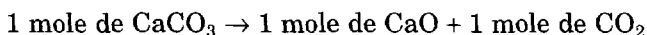
Lorsque le système est le siège d'une réaction chimique à température et à pression constantes, la condition d'évolution se limite à :

$$\boxed{dG_{TP}(n_i) = \sum \mu_i dn_i} \quad (5.12)$$

Considérons, par exemple, le couple de transformations :



Si $dG_{TP}(n_i) = 0$, le système est en équilibre par rapport à ce couple de transformations. C'est-à-dire que, si l'on effectue la réaction,



la variation d'enthalpie libre est $\Delta G = 0$. On obtient le même résultat si l'on effectue la réaction inverse. Par contre, si $\Delta G < 0$, la réaction s'effectue de la gauche vers la droite (réaction spontanée), tandis que si $\Delta G > 0$, elle s'effectue dans le sens droite \rightarrow gauche. Pour prévoir l'évolution d'un système, il faut donc calculer cette variation d'enthalpie libre. Pour cela, on l'exprime à partir des potentiels chimiques des composants de la réaction en remarquant que la condition d'évolution a été choisie arbitrairement dans le sens gauche \rightarrow droite. Les potentiels chimiques des constituants de gauche sont affectés du signe $-$ et ceux de droite du signe $+$. On a donc :

$$\begin{aligned} \Delta G_{TP} &= \int dG_{TP} = \int_{\text{Etat initial}}^{\text{Etat final}} \sum \mu_i dn_i \\ &= \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} \end{aligned}$$

Les potentiels chimiques peuvent être exprimés en fonction des potentiels chimiques standard μ° correspondant à une pression de une atmosphère. Pour les phases condensées pures, on a $\mu \approx \mu^\circ$ et, pour les gaz $\mu = \mu^\circ + RT \ln p$, où p est la pression partielle du gaz dans le système ; la variation d'enthalpie libre devient :

$$\Delta G_{TP} = \mu_{CaO}^\circ + \mu_{CO_2}^\circ - \mu_{CaCO_3}^\circ + RT \ln p_{CO_2}$$

où la somme $\mu_{CaO}^\circ + \mu_{CO_2}^\circ - \mu_{CaCO_3}^\circ$ représente la variation **d'enthalpie libre standard** ΔG° de la réaction. On a donc $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln p_{CO_2}$. Le second terme regroupe tous les termes différents des μ° que l'on peut représenter dans le cas général par $RT \ln B$, si bien que l'on a l'expression finale :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln B \quad (5.13)$$

À l'équilibre $\Delta G_T = 0$, cette relation devient : $\Delta G_T^\circ + RT \ln B = 0$. On pose alors :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K(T) \quad (5.14)$$

où $K(T)$ ne dépend que de la température. Dans l'exemple choisi, on a $K(T) = P_{(CO_2)Eq}$ à l'équilibre tandis que $B = P_{CO_2}$ quelconque. L'équilibre est observé lorsque $K = B$, c'est-à-dire lorsque la pression de CO_2 a atteint la valeur particulière $P_{(CO_2)Eq}$ à la température T . $K(T)$ est la constante d'équilibre du couple de transformations ou **constante de la loi d'action des masses**.

5.2 Réactions hétérogènes (réactions solides-gaz). Diagrammes d'Ellingham

Les réactions solides-gaz sont très importantes et, bien souvent, l'atmosphère dans laquelle s'effectue une réaction entre solides peut jouer un rôle primordial. Dans ces conditions, une telle réaction doit s'effectuer en tube scellé ou en atmosphère inerte pour limiter l'influence de cette atmosphère gazeuse. La prise en considération du gaz devient prépondérante quand il s'agit de déterminer les grandeurs standard de formation d'un composé à partir d'un métal et d'une phase gazeuse (oxydes, halogénures, chalcogénures, nitrures, etc.). La grandeur fondamentale est la variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.15)$$

Rappelons que l'exposant ($^{\circ}$) signifie que tous les constituants de la réaction doivent se trouver dans les conditions standard de pression de une atmosphère. On dispose d'un très grand nombre de données thermodynamiques expérimentales. La dépendance avec la température de ΔH° et ΔS° , par l'intermédiaire des chaleurs spécifiques molaires c_i , est :

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Sigma \nu_i c_i dT$$

et

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Sigma \nu_i c_i \frac{dT}{T}$$

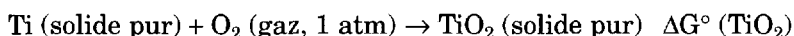
où ν_i représente le nombre de moles de l'espèce i impliquée dans la réaction et Σ indique que l'on fait la différence entre la somme des termes produits et la somme des termes réactants. On a alors des relations empiriques du type :

$$\Delta G_T^{\circ} = a + bT \ln T + cT$$

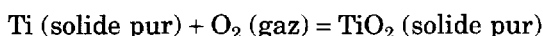
où a , b et c sont des constantes propres aux systèmes considérés. Pour la plupart des applications, des résultats approchés suffisent car on peut négliger les termes provenant des chaleurs spécifiques qui se compensent et l'on utilise des formules du type :

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} \quad (5.16)$$

Dans cette relation (relation d'Ulich), on considère uniquement les grandeurs standard à 298 K. Les courbes d'enthalpie libre sont alors des droites en fonction de la température. Dans le cas des oxydes, sulfures, nitrures et carbures, les données sont réunies sous forme de **diagrammes d'Ellingham**. Dans ces diagrammes, établis par H.-T.-T. Ellingham en 1944 et vulgarisés par F.-D. Richardson et J.-H.-E. Jeffes en 1948, on porte en abscisse la température et en ordonnée la valeur de ΔG_T° . Le diagramme d'Ellingham des oxydes est reporté dans l'annexe 5.1. Ces droites peuvent se décomposer en plusieurs droites en raison de changements d'état du métal ou de l'oxyde (fusion, vaporisation, structure cristalline). Ces diagrammes sont utiles pour déterminer la stabilité relative des oxydes entre eux. Considérons par exemple la réaction de formation du dioxyde de titane :



La variation d'enthalpie libre standard de cette réaction n'est rien d'autre que l'enthalpie libre standard de formation de TiO_2 , soit $\Delta G_f^{\circ}(\text{TiO}_2)$. Si maintenant on considère l'équilibre :

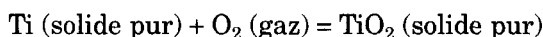


la constante d'équilibre $K(T)$ est définie par :

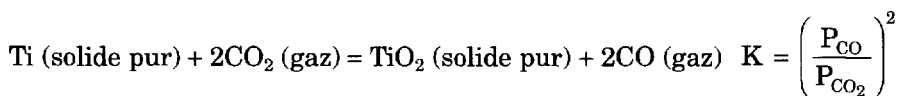
$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2) = -RT \ln K(T) \text{ où } K(T) = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})_{\text{Eq}}}$$

$(P_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$ représente la pression d'oxygène en équilibre avec le titane métal et le dioxyde de titane, à la température considérée. Cette pression d'équilibre est très différente de une atmosphère. Il est donc remarquable que l'on puisse relier la pression d'oxygène en équilibre avec le système Ti-TiO₂, avec une grandeur obtenue sous une pression de une atmosphère.

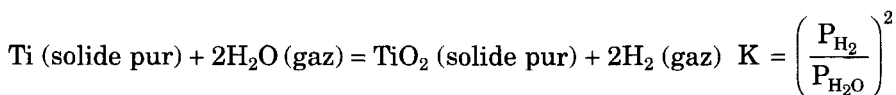
Le diagramme d'Ellingham de l'annexe 5.1 regroupe un grand nombre de données relatives aux oxydes et toutes les droites sont rapportées à la formation des oxydes à partir d'une mole d'oxygène. L'ordonnée représente $\Delta G_T^\circ = RT \ln (P_{\text{O}_2})_{\text{Eq}}$. Les pressions d'oxygène concernées sont souvent très basses et ne peuvent être obtenues qu'à l'aide de mélanges gazeux oxydo-réducteurs CO₂-CO ou H₂O-H₂. Ainsi, dans l'équilibre :



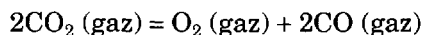
les pressions sont si faibles qu'il est préférable de considérer les équilibres :



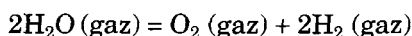
ou



Dans ce cas, les pressions absolues d'oxygène ($\approx 10^{-20}$ atm) n'ont plus de sens et il convient de réaliser que ces mélanges gazeux traduisent la compétition entre le pouvoir oxydant de CO₂ ou H₂O et le pouvoir réducteur de H₂ ou de CO. Les pressions d'oxygène correspondantes sont liées aux équilibres :

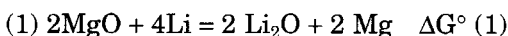


et

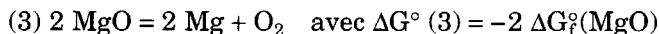
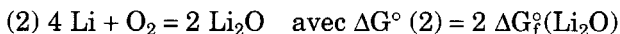


Il est remarquable de constater que les pressions d'oxygène extrêmement basses sont obtenues à partir de mélanges gazeux oxydo-réducteurs $\text{CO}_2\text{--CO}$ ou $\text{H}_2\text{O--H}_2$, faciles à obtenir puisqu'elles correspondent à des rapports : $0,01 < P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 100$. Ces mélanges gazeux constituent de véritables tampons oxydo-réducteurs. Les valeurs des pressions d'oxygène obtenues pour différents rapports $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ou $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ sont réunies dans les abaques de l'annexe 5.2.

Les diagrammes d'Ellingham sont aussi très utiles pour prévoir les réactions entre phases condensées. Ainsi, si l'on veut fondre du lithium dans un réfractaire comme la magnésie MgO ou l'alumine Al_2O_3 à 800°C , on doit considérer le couple de transformations :



qui est la somme des deux couples de transformation :



On déduit des diagrammes d'Ellingham, à cette température, que $\Delta G^\circ (2) = -220 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (-920 kJ.mol^{-1}) et $\Delta G^\circ (3) = +237 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($+990 \text{ kJ.mol}^{-1}$) d'où $\Delta G^\circ (1) = 237 - 220 = 17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (71 kJ.mol^{-1}). La réaction (1) ne se produit qu'entre phases condensées pures, par conséquent la condition d'équilibre :

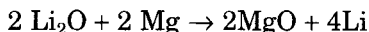
$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln B = 0$$

se limite à :

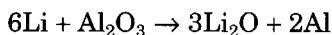
$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$$

Lorsqu'un couple de transformations se produit uniquement entre phases condensées pures, la variation d'enthalpie libre est égale à la variation d'enthalpie libre standard.

Dans le cas présent, $\Delta G^\circ (1) = \Delta G(1) > 0$; la réaction doit donc s'effectuer dans le sens :



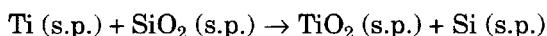
Inversement, si l'on considère le système Li-Al-O, on aura la réaction :



En d'autres termes, cela signifie que, pour étudier le système Li-Li₂O, il faut utiliser une nacelle de magnésie et non d'alumine.

On voit que le couple métal-oxyde, placé le plus bas dans le diagramme d'Ellingham, réduit à l'état de métal (ou d'oxyde inférieur) tout couple métal-oxyde situé plus haut dans le diagramme.

On peut également raisonner sur les pressions d'oxygène. Ainsi, à 1 000 °C, on a $\Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2) = -161 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (-673 kJ.mol^{-1}) et $\Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2) = -154 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (-644 kJ.mol^{-1}) si bien que la variation d'enthalpie libre pour la réaction :



$$\text{est } \Delta G_T = \Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2) = -7 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ } (-29 \text{ kJ.mol}^{-1}) < 0$$

La conséquence est la même que précédemment, c'est-à-dire que l'on ne peut pas utiliser une nacelle de silice pour chauffer du titane métal, celle-ci sera réduite. De plus, la correspondance entre variation d'enthalpie standard et pression d'oxygène en équilibre avec le métal et son oxyde :

$$\Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2) = RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{Ti-TiO}_2) \text{ et } \Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2) = RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{Si-SiO}_2)$$

d'où

$$\Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2) < \Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2)$$

$$\text{entraîne } RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{Ti-TiO}_2) < RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{Si-SiO}_2)$$

$$\text{si bien que } P_{\text{O}_2} (\text{Ti-TiO}_2) < P_{\text{O}_2} (\text{Si-SiO}_2)$$

Il est évident que ces réactions doivent être étudiées en l'absence d'oxygène sous forme libre ou combinée (air, dioxyde de carbone, vapeur d'eau), mais en présence de gaz inerte, azote ou argon, rigoureusement purifiés.

Les diagrammes d'Ellingham, initialement créés pour les besoins de la métallurgie, peuvent être appliqués à la chimie et la synthèse d'oxydes à condition d'être modifiés. Ainsi, on y trouve la droite relative à la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ permettant d'obtenir la pression d'oxygène en équilibre entre le métal et le dioxyde. Cela n'a pas de sens dans la mesure où il existe de nombreux intermédiaires entre ces deux phases : TiO , Ti_2O_3 , phases de Wadsley $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, ce qui implique des pressions d'oxygène d'équilibre entre chaque couple consécutif. En outre, on peut considérer que chaque domaine de stabilité en température T et P_{O_2} caractérise un

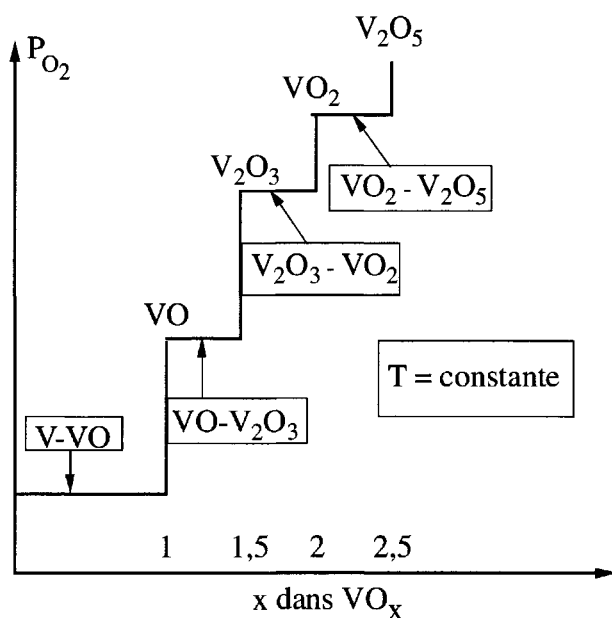


FIG. 5.2 – Pressions d'oxygène en équilibre avec les différents couples métal-oxydes et oxydes-oxydes dans le système vanadium-oxygène, à température constante.

état de valence du cation. On a reporté sur la figure 5.2 l'évolution, avec la pression d'oxygène, de la teneur en oxygène du système vanadium-oxygène à température constante. Ce type de courbe est obtenu pour différentes températures. On obtient ainsi des domaines de stabilité en températures et pressions d'oxygène pour les oxydes VO , V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 . On trace alors un diagramme d'Ellingham pour ces différents oxydes de vanadium dans lequel on porte les équilibres entre métal et oxydes et entre oxydes entre eux (cf. figure 5.3). Lorsque le vanadium est impliqué dans des phases complexes (pérovskites simples ou multiples, spinelles...) avec d'autres éléments de transition, ces domaines caractérisent également les états de valence, à savoir V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . On peut alors faire l'hypothèse, souvent vérifiée, que lorsque le cation est impliqué dans une phase complexe, ses états de valence dépendent de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, V^{5+} sera préparé dans l'air, V^{4+} devra être préparé sous argon ou azote, tandis que V^{3+} nécessitera de l'hydrogène. Quant au vanadium divalent, il ne pourra être préparé qu'à partir d'un mélange de vanadium métal et d'oxyde supérieur. En comparant les diagrammes d'Ellingham des oxydes de différents éléments entre eux, on peut prévoir les états de valence de ces éléments. Ainsi, on n'aura jamais en présence $Cu(II)$ et $Fe(II)$, mais $Cu(I)$

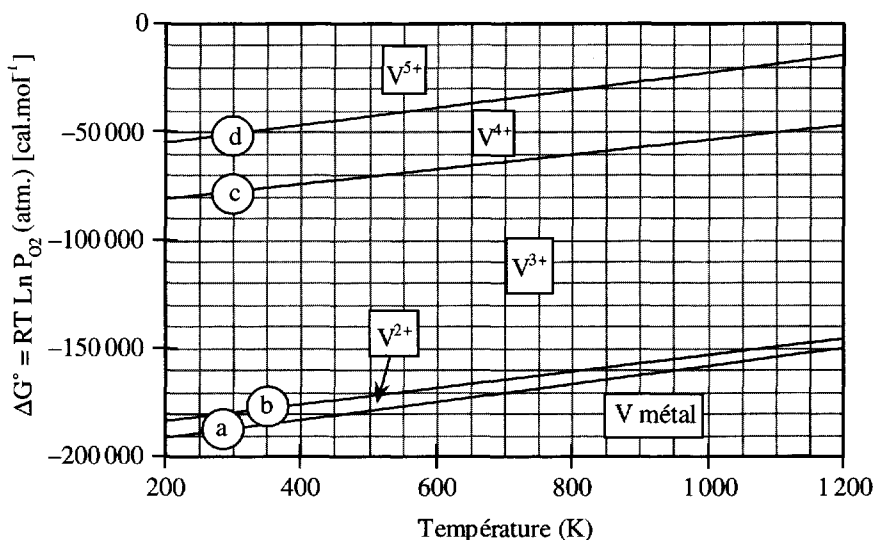
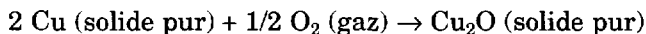


FIG. 5.3 - Diagramme d'Ellingham simplifié du système vanadium-oxygène établi en fonction de la température. Chaque droite représente l'équilibre entre deux phases solides, autrement dit entre deux états de valence du vanadium. Les domaines compris entre les droites donnent l'état de valence stable du vanadium. Les équilibres sont les suivants : a [V (métal) = VO], b [VO = V₂O₃], c [V₂O₃ = VO₂], d [VO₂ = V₂O₅].

et Fe (III). Dans la pérovskite EuTiO₃, on a, *a priori*, le choix entre Eu(III)Ti(III)O₃ et Eu(II)Ti(IV)O₃. C'est le deuxième cas qui est thermodynamiquement stable.

Ces pressions partielles d'oxygène d'équilibre sont reliées directement à l'enthalpie libre standard de formation des oxydes. Considérons, par exemple, la formation de l'oxyde cuivreux Cu₂O suivant la réaction :



La constante d'équilibre liée au couple de transformations associé à cette réaction est :

$$K = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction est alors :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

D'autre part, la variation d'enthalpie libre de la réaction précédente, rapportée à une mole d'oxyde, s'écrit :

$$\Delta G = \mu_{\text{Cu}_2\text{O}} - 2\mu_{\text{Cu}} - 1/2\mu_{\text{O}_2}$$

soit

$$\Delta G = \mu_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} - 2\mu_{\text{Cu}}^{\circ} - 1/2\mu_{\text{O}_2}^{\circ} - 1/2 RT \ln P_{\text{O}_2}$$

où à l'équilibre $\Delta G = 0$ et $P_{\text{O}_2} = (P_{\text{O}_2})_{\text{Equilibre}} \neq 1$ atmosphère. On obtient alors :

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{1}{2} RT \ln (P_{\text{O}_2})_{\text{Equilibre}}$$

L'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde à une température T est reliée directement à la pression partielle d'oxygène en équilibre entre le métal et cet oxyde à cette température. Il est important de remarquer que cette pression n'est pas toujours mesurable lorsqu'un système est constitué de plusieurs oxydes. Il est alors nécessaire de mesurer les pressions partielles successives. La pression partielle d'oxygène d'équilibre entre deux oxydes de degrés d'oxydation consécutifs est donc reliée aux enthalpies standard de formation de ces oxydes.

5.3 Solutions solides

Une solution solide est un système monophasé formé à partir de deux ou plusieurs composants. Considérons un solide constitué d'un métal pur, par exemple du cuivre. On liquéfie ce métal et on ajoute progressivement de petites quantités d'un autre métal (Zn ou Sn). Après refroidissement, le spectre de rayons X du solide obtenu montre une seule famille de raies de diffraction qui ne sont ni celles du cuivre, ni celles du zinc. Si l'on mesure la masse volumique ou le paramètre cristallin de ce solide, on constate que ces grandeurs évoluent linéairement avec le pourcentage de métal additionnel. Un tel système est constitué d'un réseau cristallin unique, qui est celui du cuivre et dont les sites sont occupés de manière aléatoire par des atomes de cuivre (A) et des atomes additionnels (B), comme on l'a schématisé sur la figure 5.4. On dit que ce système est une **solution solide primaire**. Comme pour les liquides, on dira que le Cu (A) est le solvant et B est le soluté.

On appelle solution solide de substitution A-B un cristal dont les sites sont occupés indifféremment par les atomes de A et de B. Les paramètres physiques évoluent linéairement avec le pourcentage de B (métal soluté) dans A (métal solvant).

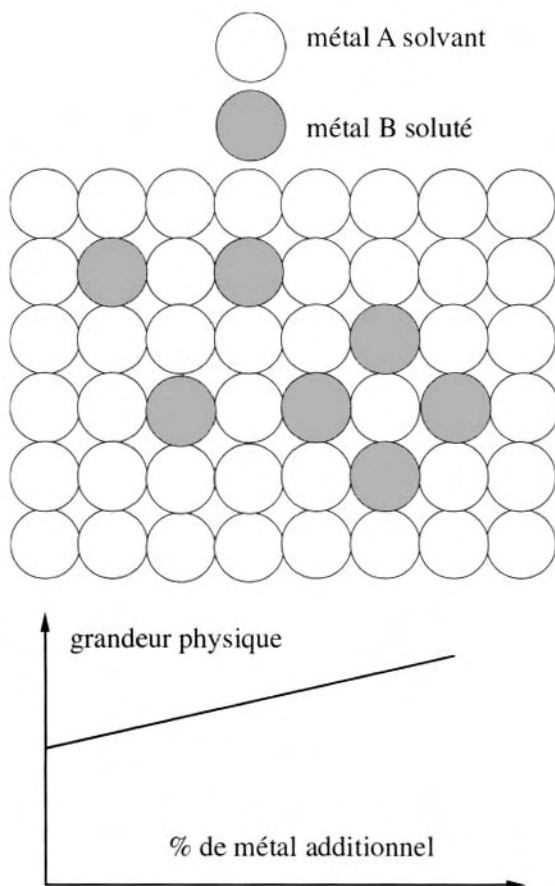


FIG. 5.4 – Les sites cristallographiques sont occupés de manière aléatoire, indistinctement par des atomes de A et des atomes de B, formant ainsi une solution solide. Les grandeurs physiques, par exemple la masse volumique, ne subissent pas de discontinuité au sein du système.

Le critère usuel utilisé pour mettre en évidence les solutions solides est le(s) paramètre(s) cristallin(s) dont la variation linéaire avec le % de soluté est caractéristique (**loi de Sievert**). La solubilité de B dans A est en général limitée. Une solution solide dont les sites cristallins identiques sont occupés indifféremment par A et par B est une **solution solide de substitution**. Par contre, si les atomes de l'élément additionnel sont relativement plus petits, ceux-ci peuvent aller occuper des sites interstitiels du réseau. C'est le cas du carbone, en particulier

dans le fer, pour former les aciers et les fontes. On a alors une **solution solide d'insertion**.

1 Conditions d'existence des solutions solides

a) Facteurs géométriques

La substitution des atomes du réseau d'accueil, ou réseau hôte, par des atomes additionnels de taille différente (rayon métallique) entraîne des variations de paramètre cristallin, croissant dans le cas du Zn ($r = 138$ pm), en substitution dans Cu ($r = 128$ pm) et décroissant lorsque Zn est dissout dans Ag ($r = 144$ pm). Dans ces deux cas, la solubilité du Zn atteint plus de 30 %. En général, la solubilité du soluté dans les solutions solides primaires métalliques est de l'ordre de 10 à 15 %. Lorsque les deux métaux ont des structures cristallines identiques et des rayons métalliques voisins, la solubilité peut être totale. C'est le cas des systèmes Ag-Au, Ag-Pd, Au-Cu, Au-Pd ou Bi-Sb. Dans le cas des oxydes, on a des solutions solides qui peuvent être très larges et même totales. C'est le cas des monoxydes des métaux de transition (MnO-FeO-NiO-CoO) et des dioxydes de structure rutile (TiO₂-NbO₂-VO₂). En effet, le réseau de base est le réseau anionique et les cations viennent se placer sur les sites octaédriques, ce qui leur laisse plus de liberté d'occupation. C'est aussi le cas des silicates de fer et de magnésium qui forment une solution solide continue Fe_{1-x}Mg_xSiO₄ (olivine des roches basaltiques). Les pérovskites peuvent également former des solutions solides. Deux exemples typiques sont les solutions La_{1-x}Sr_xMnO₃ qui, pour $x \approx 0,15 - 0,20$, donnent des composés magnétorésistants, ainsi que Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O₃ et (Ba_{1-x}K_x)BiO₃ qui sont des matériaux supraconducteurs.

b) Influence des facteurs chimiques

L'électronégativité Ce paramètre, introduit par Pauling par l'intermédiaire des enthalpies de réaction, a été développé par Gordy qui a mis en évidence une relation empirique entre l'électronégativité χ d'un élément, son rayon de covalence de liaison simple R_{cov} , exprimé en Å, et le nombre d'électrons de valence n :

$$\chi = 0,31 \left(\frac{n+1}{R_{\text{cov}}} \right) + 0,50$$

Cette relation a été établie à partir de la droite de la figure 5.5. Il est remarquable que la grande majorité des éléments suivent cette loi,

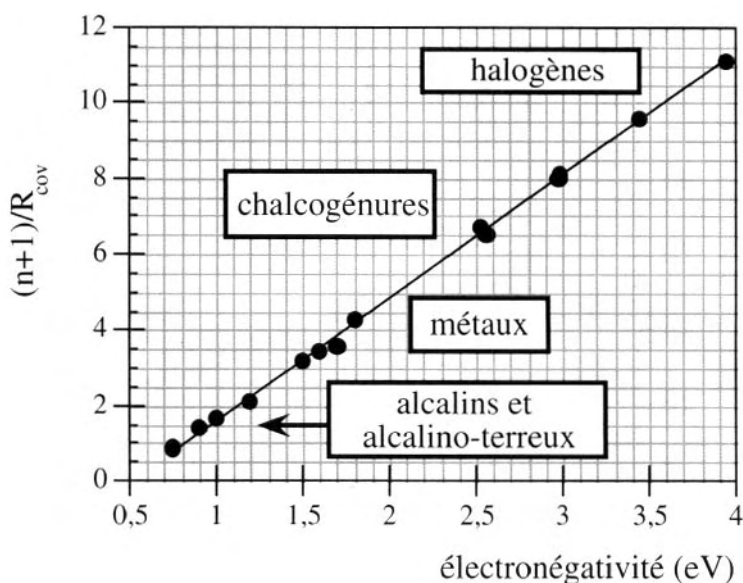


FIG. 5.5 – Relation entre le rayon covalent R_{cov} , le nombre d'électrons de valence n et l'électronégativité de Pauling.

exceptés les éléments de la colonne 11 (Cu, Ag, Au). On a vu au chapitre 1 que l'enthalpie de réaction entre deux éléments A et B, pour former le composé A-B, pouvait se mettre sous la forme :

$$\Delta H_f(A - B) = 23056 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Il s'ensuit que plus cette différence d'électronégativité est importante, plus l'enthalpie de réaction est exothermique et élevée et plus le composé est stable. C'est le cas des composés à forte contribution ionique et cela s'explique par la tendance à la formation de liaisons hétéroatomiques préférentielles. Le facteur 23 056 provient du fait que l'enthalpie est exprimée en calories.mol⁻¹ et les électronégativités en électron-volts.

Ainsi, dans le cas des éléments de la colonne 14, le carbone ($\chi = 2,5$) et le silicium ($\chi = 1,8$) dont les électronégativités sont très différentes, ne forment pas de solution solide, mais un composé défini SiC. Par contre, le germanium ($\chi = 1,8$) et le silicium, de même électronégativité, forment une solution solide en toutes proportions.

Valence L'énergie totale impliquée dans la substitution d'un atome A par un atome B dans un réseau de A dépend non seulement de la

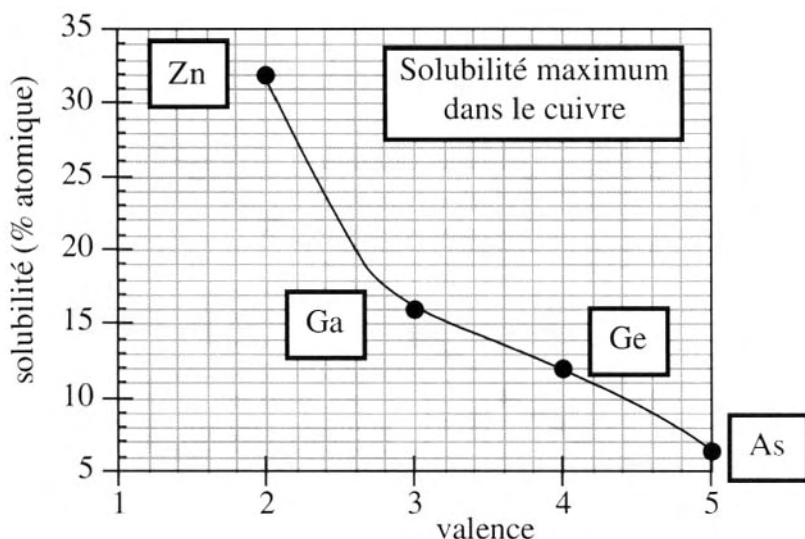


FIG. 5.6 – Solubilité maximale, dans le cuivre, des éléments appartenant à la même période. La solubilité est d'autant plus grande que la valence du soluté est plus proche de celle du cuivre.

différence d'électronégativité, mais aussi de la valence de l'élément B. On a reporté, sur la figure 5.6, l'évolution de la solubilité maximum de Zn, Ga, Ge et As dans le cuivre. On observe une diminution de la solubilité, du zinc à l'arsenic. Pour ces éléments appartenant à la même période, ce comportement est lié à l'augmentation de leur degré de valence.

Polarisabilité Selon Goldschmidt, fondateur de la cristallographie, les propriétés de polarisation sont aussi importantes que les propriétés de taille et de charge (valence), sauf pour les solides impliquant des propriétés de symétrie élevée ou des ions de faible charge. Cela joue un rôle particulièrement important dans les réactions de surface et de catalyse. Dans les composés ioniques, la grande différence de polarisabilité des éléments conduit à des déformations importantes car les ions exercent des forces qui correspondent à des champs de plusieurs millions de volts·cm⁻¹. On doit donc s'attendre à une influence importante de ce paramètre sur les propriétés thermodynamiques des systèmes à plusieurs composants. Pour caractériser les solutions solides, on doit définir des grandeurs thermodynamiques spécifiques. Pour cela, nous allons utiliser les propriétés des fonctions homogènes.

2 Grandeurs thermodynamiques liées aux solutions

a) Fonctions homogènes. Identité d'Euler

On appelle fonction homogène de degré p toute fonction telle que :

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots, \lambda x_n) = \lambda^p \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Si la fonction f est continue et dérivable, l'une de ses propriétés est :

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = p \lambda^{p-1} f$$

En posant $\lambda = 1$, on obtient l'identité d'Euler :

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = p \cdot f \quad (5.17)$$

Les variables extensives et intensives définies précédemment peuvent alors être explicitées en tant que fonctions homogènes. Considérons un système constitué par n_1 moles d'une espèce chimique 1, n_2 moles d'une espèce 2, etc.

Une grandeur Z est dite *extensive* si elle s'exprime par une *fonction homogène de degré 1* des n_i . Pratiquement, ce sont le volume V , la masse m , le nombre de moles n . Ce sont donc des variables qui décrivent le système dans sa totalité et possèdent un **caractère additif**. Du point de vue thermodynamique, c'est le cas des fonctions énergie interne U , enthalpie ($H = U + PV$), énergie libre de Helmholtz ($U - TS$) et enthalpie libre de Gibbs ($G = H - TS$) ainsi que de l'entropie S .

La grandeur Z est dite *intensive* lorsqu'elle s'exprime par une *fonction de degré zéro* des n_i , c'est-à-dire qu'elle est indépendante des n_i . Les variables intensives sont la température T , la pression totale P et les pressions partielles p_i , la masse volumique ρ , la fraction molaire x_i ainsi que les grandeurs molaires que nous allons définir. Ces grandeurs intensives représentent une propriété locale du système et permettent de caractériser les états d'équilibre d'un système sans se préoccuper de sa taille. Lorsque les variables intensives ne sont pas uniformes et constantes au sein d'un système, et qu'il y apparaît des gradients de température, de pression ou de composition, le système n'est pas à l'équilibre et doit évoluer de manière à annuler ces gradients. Le système a atteint alors un état d'équilibre thermodynamique.

b) Grandeurs molaires totales et partielles.

Potentiel chimique

Soit Z une variable extensive (V, G, H, S, \dots) ; considérons un système constitué de 2 sous-systèmes α et β . Par définition, la grandeur totale est $Z_t = Z(\alpha) + Z(\beta)$. Formons une solution solide de 2 constituants 1 et 2 en

solubilisant n_1 moles de 1 et n_2 moles de 2. Nous dirons que Z est une **grandeur totale** ou **intégrale**. En divisant Z par $(n_1 + n_2)$, on obtient la grandeur **molaire** totale ou **intégrale** z :

$$z = \frac{Z}{n_1 + n_2}$$

Considérons maintenant Z , grandeur extensive propre à un système, et appliquons l'identité d'Euler à cette fonction $Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$:

$$\boxed{\sum_i n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = Z \text{ avec } n_i \neq n_j} \quad (5.18)$$

La dérivée partielle : $z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P,n_j \neq i}$

est appelée **grandeur molaire partielle** du constituant i associée à la grandeur extensive Z . De même que Z , les z_i sont fonctions des $n + 2$ variables $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$. La relation importante est :

$$Z = \sum_i n_i z_i \quad (5.18 \text{ bis})$$

La grandeur extensive Z est une fonction homogène de degré 1 des n_i , les n dérivées partielles z_i sont des fonctions homogènes de degré zéro des n_i et ont alors un caractère intensif.

les grandeurs molaires partielles sont des variables intensives

On a, par exemple, les relations suivantes pour la grandeur extensive volume V de la solution :

volume d'une mole de solution : $v = \frac{V}{n_1 + n_2}$

d'où les volumes molaires partiels : $v_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$ et $v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$

Le volume total est alors $V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$

Il est commode d'introduire la fraction molaire x_i d'un constituant i définie par : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

le volume molaire est :

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2 = x_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} + x_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

où les x_i sont les fractions molaires. En introduisant cette nouvelle variable, il suffit de définir les $(n - 1)$ fractions molaires qui, avec T et P , seront les $(n + 1)$ variables intensives suffisantes pour décrire le système. Pratiquement, le volume molaire partiel d'un constituant peut être considéré comme la variation de volume de la solution lorsque l'on ajoute :

- soit une mole de ce constituant dans une quantité infinie de solution ;
- soit, plus concrètement, un très petit volume de constituant dans une mole de solution.

Ce comportement est très facile à mettre en évidence avec les liquides. Ainsi dans le cas des solutions eau-éthanol, le mélange de 2 moles d'eau ($2 \times 18 = 36 \text{ cm}^3$) et d'une mole d'éthanol ($57,5 \text{ cm}^3$) conduit non pas à $93,5$, mais seulement à $90,8 \text{ cm}^3$. Si l'on trace la variation de volume en fonction de chacun des constituants ainsi que la tangente à la courbe pour cette composition, on obtient les volumes molaires partiels $v_{\text{H}_2\text{O}} = 17,11 \text{ cm}^3$ et $v_{\text{ethanol}} = 56,58 \text{ cm}^3$. Il y a donc contraction du liquide final.

L'autre grandeur importante est l'enthalpie libre G , définie à partir de l'enthalpie H et de l'entropie S , par :

$$G = H - TS$$

On a les grandeurs molaires partielles g_i , h_i et s_i reliées par :

$$g_i = h_i - Ts_i$$

L'enthalpie libre molaire partielle g_i s'appelle **potentiel chimique** μ_i de l'espèce i . Rappelons que c'est une grandeur intensive caractérisant l'énergie chimique. Il existe un certain nombre de relations importantes entre ces grandeurs. Ainsi, partant de l'expression générale de G en fonction de T , P et n_i (5.10), d'une part, et de l'expression obtenue en différenciant la relation (5.11) $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$, d'autre part, on obtient les expressions :

$S = -(\partial G / \partial T)_{P, n_i}$ d'où l'entropie molaire partielle $s_i = -(\partial g_i / \partial T)_{P, x_i} = (\partial \mu_i / \partial T)_{P, x_i}$ de même: $V = (\partial G / \partial P)_{T, n_i}$, d'où le volume molaire partiel $v_i = (\partial g_i / \partial P)_{T, x_i} = (\partial \mu_i / \partial P)_{T, x_i}$

On obtient également les relations très importantes dites de Gibbs-Helmholtz :

$$\boxed{H = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, n_i} \quad \text{et} \quad h_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i}} \quad (5.19)$$

c) Grandeurs molaires partielles de mélange

Nous allons définir maintenant des grandeurs totales et partielles qui caractérisent une solution. Ce sont les **grandeurs de mélange**. On définit la grandeur totale de mélange par :

$$Z^m = Z - \sum n_i z_i^{\text{pur}} \text{ où } Z \text{ caractérise la solution}$$

et la grandeur de mélange molaire :

$$z^m = z - \sum x_i z_i^{\text{pur}}$$

Comme précédemment, on appelle grandeur de mélange molaire partielle z_i^m la différence entre la grandeur molaire partielle z_i dans la solution et la valeur de cette grandeur molaire pour le constituant pur z_i^{pur} .

$$\boxed{z_i^m = z_i - z_i^{\text{pur}} = \left(\frac{\partial Z^m}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}} \quad (5.20)$$

Dans l'exemple précédent, relatif à la solution alcool-eau, on a le volume molaire partiel de l'eau pour la solution considérée. C'est la variation de volume d'une grande quantité de solution, par exemple 1 000 litres. En ajoutant une mole d'eau, c'est-à-dire 18 cm³, on constate que la variation de volume n'est que de 17,11 cm³. C'est le volume molaire partiel de l'eau pour cette solution particulière. On a donc :

$$v_i = v_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T, P, n_{\text{alcool}}} \approx \left(\frac{dV}{dn_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = 17,11 \text{ cm}^3$$

Le volume molaire partiel de mélange de l'eau pour cette solution est alors :

$$v_{\text{H}_2\text{O}}^m = v_{\text{H}_2\text{O}} - v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pur}} = 17,11 - 18 = -0,89 \text{ cm}^3$$

Il est négatif et met en évidence une contraction du système.

Dans le cas de l'enthalpie libre molaire, nous avons :

$$g_i^m = g_i - g_i^{\text{pur}}$$

L'enthalpie libre molaire étant le potentiel chimique, on a donc la relation :

$$\mu_i^m = \mu_i - \mu_i^{\text{pur}}$$

On pose : $\mu_i^{\text{pur}} = \mu_i^o$

On exprime le potentiel chimique d'un composé i en solution sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (5.21)$$

Le premier terme représente le potentiel chimique du composé pur tandis que le deuxième est le terme de mélange dans lequel on fait apparaître l'**activité** a du composé. Cette dernière grandeur caractérise le comportement du composé dans la solution et son expression va dépendre des conditions expérimentales selon que le composé se trouve majoritaire (solvant) ou en petite quantité (soluté). Cette activité est définie à partir d'un état standard caractérisant les deux cas précédents. On a donc, à T et P constants :

$$\mu_i^m = (\mu_i^o + RT \ln a_i) - \mu_i^{pur}$$

si on prend comme état standard i solide pur. D'où l'enthalpie molaire partielle de mélange :

$$\mu_i^m = RT \ln a_i \quad (5.22)$$

On a également l'expression des autres grandeurs molaires partielles de mélange puisque :

$$g_i = h_i - Ts_i \text{ et } g_i^{pur} = \mu_i^o = h_i^{pur} - Ts_i^{pur} \text{ d'où } g_i^m = \mu_i^m = h_i^m - Ts_i^m$$

On obtient l'expression du volume et de l'entropie molaires partiels de mélange :

$$s_i^m = - \left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -R \left(\frac{\partial T \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i}$$

et

$$v_i^m = \left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial P} \right)_{T, x_i} = RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i}$$

d) La fonction activité. Lois de Raoult et de Henry

L'activité est une grandeur expérimentale qui doit être mesurée, bien qu'un certain nombre de modèles existent pour la prévoir. Néanmoins, ces modèles doivent être confrontés avec l'expérience pour en vérifier la validité. La mesure de l'activité dépend des systèmes étudiés. Dans le cas des solutions solides métalliques, la méthode des piles à électrolytes solides (cf. chapitre 13) est la mieux adaptée. Dans le cas des oxydes, l'activité de l'oxygène peut se déterminer à partir de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde. Le comportement de l'activité des constituants d'une

solution peut être examiné à partir de la figure 5.7a où l'on a tracé l'activité du cuivre dans une solution solide Au-Cu à 720 K en fonction de la fraction molaire de Cu (x_{Cu}), déterminée par des mesures de forces électromotrices de piles. On a également représenté, sur la figure (5.7b), l'activité du magnésium et du cadmium dans les solutions solides Mg-Cd à 543 K. D'une manière générale, on reliera l'activité à la fraction molaire par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ en posant :

$$a = \gamma \cdot x \quad (5.23)$$

L'examen de la figure 5.7a montre alors que :

- a) pour les faibles valeurs de x_{Cu} , l'activité est proportionnelle à la fraction molaire :

$$a_{\text{Cu}} \propto x_{\text{Cu}}$$

Ce comportement traduit la **loi de Henry** qui s'écrit :

$$a_{\text{Cu}} = k_{\text{H}} \cdot x_{\text{Cu}} \quad (5.24)$$

où k_{H} est la constante de Henry, d'où $\gamma^{\text{H}} \rightarrow k_{\text{H}}$ quand $x \rightarrow 0$

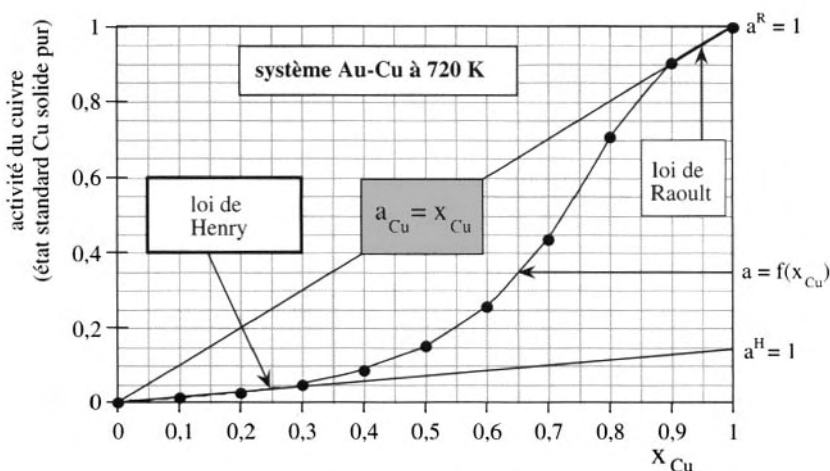


FIG. 5.7a - On a représenté l'activité du cuivre dans les solutions Au-Cu. L'activité de Raoult tend vers 1 quand x_{Cu} tend vers 1. L'état de référence est le cuivre pur. De même, on choisit de faire tendre l'activité de Henry vers 1 quand x_{Cu} tend vers 1 ; dans ce cas, l'état de référence est le cuivre en solution infiniment diluée. Le potentiel chimique standard est celui du cuivre pur dans une solution hypothétique qui suivrait la loi de Henry.

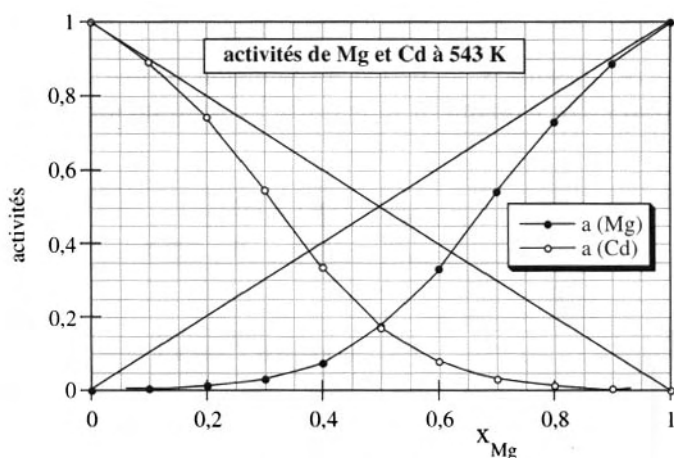


FIG. 5.7b – La figure montre les activités du magnésium et du cadmium dans les solutions solides Mg-Cd à 543K. On voit que le comportement des deux éléments est identique. Dans les deux cas, l'état standard choisi est Mg et Cd solides purs.

Ce comportement est lié à l'interaction entre les atomes de cuivre (soluté) et les atomes d'or (solvant) ;

- b) lorsque la concentration en Cu augmente, il apparaît une interaction supplémentaire entre les atomes de Cu eux-mêmes, et l'activité n'est plus proportionnelle à x_{Cu} ;
- c) enfin, lorsque le cuivre devient majoritaire (solvant), l'activité tend vers la fraction molaire. Le cuivre suit alors la **loi de Raoult** et $\gamma^R \rightarrow 1$.

Le potentiel chimique du cuivre peut alors s'exprimer sous deux formes. Pour cela, on précise l'état de référence permettant de définir l'état standard pour lequel l'activité est égale à l'unité (il y a, à ce moment, équivalence entre potentiel chimique standard et potentiel chimique du cuivre pur). Le premier état de référence évident est le cuivre solide pur, qui suit la loi de Raoult. On écrit donc :

$$\mu = \mu^{\circ R} + RT \ln a^R = \mu^{\circ R} + RT \ln \gamma^R + RT \ln x \quad (5.25)$$

on voit que, si $x \rightarrow 1$, l'activité $a^R \rightarrow 1$ et le rapport $\frac{a^R}{x} = \gamma^R \rightarrow 1$. Le potentiel chimique standard μ° est le potentiel chimique du cuivre solide pur.

Au voisinage de $x = 1$, on peut remplacer l'activité de Raoult par la fraction molaire.

Par contre, lorsque $x \rightarrow 0$ (Cu en solution diluée), le soluté suit la loi de Henry. On exprimera le potentiel chimique du cuivre sous la forme :

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^{\circ H} + RT \ln a^H \\ &= \mu^{\circ H} + RT \ln \gamma^H + RT \ln x\end{aligned}$$

$$\boxed{\mu = \mu^{\circ H} + RT \ln k_H + RT \ln x} \quad (5.26)$$

L'état de référence, qui permet de définir un état standard avec $a^H = 1$, est obtenu en prenant $x = 1$. Cet état correspond au cuivre pur dont l'activité suit la loi de Henry, extrapolée à $x = 1$. On dit que l'état de référence est le cuivre en solution infiniment diluée, c'est-à-dire le cuivre pur dans une solution hypothétique qui suivrait la loi de Henry. On a donc $a^H = 1$ pour $x = 1$.

En comparant les deux expressions de μ (5.25 et 5.26) qui représentent le même potentiel, on obtient :

$$\ln \frac{a^H}{a^R} = \frac{\mu^{\circ R}(T) - \mu^{\circ H}(T)}{RT} = f(T) = \text{constante}$$

soit
$$\frac{a^H}{a^R} = \text{constante quelque soit } x$$

En comparant les deux états de référence, on a : $\frac{a^R}{x} = \gamma^R$ et $\frac{a^H}{x} = \gamma^H \rightarrow 1$ quand $x \rightarrow 0$

d'où
$$\frac{a^R}{a^H} = \text{constante} = \frac{\gamma^R}{\gamma^H} = (\gamma^R)_{x \rightarrow 0} = \gamma^{\circ R}$$

Si on connaît a^R , on peut calculer $\gamma^R = f(x)$, donc $\gamma^{\circ R}$ par extrapolation à $x = 0$. On en déduit :

$$a^H = \frac{a^R}{\gamma^{\circ R}} \quad (5.27)$$

Ceci peut être résumé dans le tableau suivant :

loi de Henry	loi de Raoult
$x_{\text{Cu}} \rightarrow 0$	$x_{\text{Cu}} \rightarrow 1$
$a_{\text{Cu}} \rightarrow k_H \cdot x_{\text{Cu}}$	$a_{\text{Cu}} \rightarrow x_{\text{Cu}}$
$\gamma^H \rightarrow k_H$	$\gamma^R \rightarrow 1$
$\gamma^R \rightarrow \gamma^{cR}$	—

On a représenté, sur la figure 5.8, le coefficient d'activité du cuivre dans les solutions solides Au-Cu, à 720 K. On constate que la loi de Henry est vérifiée pour $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 0,2$. La conséquence fondamentale de ce comportement est que l'on peut remplacer l'activité de Henry a^H par la fraction molaire au voisinage de $x=0$, en fait pour $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 0,2$ dans l'exemple choisi.

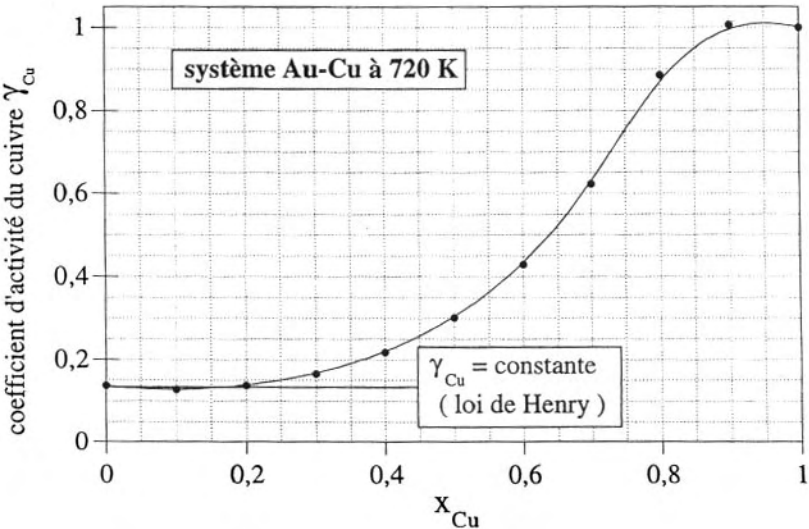


FIG. 5.8 – Coefficient d'activité du cuivre dans les solutions solides Au-Cu à 720 K ; l'état standard est le cuivre solide pur. On voit que ce coefficient est constant pour $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 0,2$, montrant un comportement suivant la loi de Henry ($\gamma_{\text{Cu}} = \text{constante}$).

e) Grandeurs de mélange des solutions idéales

On appelle solution idéale une solution telle que le potentiel chimique de chacun des constituants peut se mettre sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

En d'autres termes, l'activité peut être remplacée par la fraction molaire dans l'expression du potentiel chimique de chacun des constituants. C'est une expression simple du fait que la fraction molaire peut être calculée *a priori*. Malheureusement, il existe peu de solutions idéales, car il faut une ressemblance chimique très étroite (solutions solides entre Fe-Mn-Cr-Ni et Co) et des rayons atomiques R très voisins ($\delta R < 15\%$).

Les caractéristiques d'une solution idéale sont donc :

$$g_i^m = \mu_i^m = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i$$

$$g^m = \sum x_i \mu_i^m = RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\text{d'où} \quad s_i^m = - \left(\frac{\partial g_i^m}{\partial T} \right) = -R \ln x_i$$

$$s^m = \sum x_i s_i^m = -R \sum x_i \ln x_i$$

On en déduit alors l'expression de l'enthalpie et du volume molaire partiel de mélange de chacun des constituants :

$$h_i^m = \left[\frac{\partial \frac{g_i^m}{T}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i} = R \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i} = 0$$

L'enthalpie molaire partielle de mélange de chacun des constituants est nulle dans une solution idéale ; en d'autres termes :

Il n'y a pas d'effet thermique lors de la formation d'une solution idéale.

De même, pour les volumes, on a :

$$v_i^m = \left(\frac{\partial g_i^m}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial RT \ln x_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = 0$$

Il n'y a pas d'effet de volume lors de la formation d'une solution idéale.

Cela signifie que, lorsqu'on mélange un volume v_1 d'un constituant 1 et un volume v_2 d'un constituant 2, le volume total est la somme des 2 volumes. Si cela est clair pour deux liquides, cela est moins évident pour deux solides. Dans ce cas, on peut appliquer la loi de Végard aux paramètres cristallins : une solution solide est idéale si le paramètre cristallin a de cette solution est égal à $x_1 a_1 + x_2 a_2$, où a_1 et a_2 sont les paramètres cristallins des composants de la solution, et x_1 et x_2 leur fraction molaire.

f) Grandeurs molaires d'excès z_i^{exc}

Quand une solution n'est pas idéale, et c'est le cas le plus général, il y a des effets volumiques et thermiques. Le plus simple est de la comparer à une solution idéale. On définit une grandeur d'excès par :

$$z^{\text{exc}} = z^{\text{m}} - z^{\text{m}}(\text{id}) \quad (5.28)$$

On a les grandeurs d'excès suivantes :

- enthalpie d'excès : $h_i^{\text{exc}} = h_i^{\text{m}} - h_i^{\text{m}}(\text{id}) = h_i^{\text{m}}$
- volume d'excès : $v_i^{\text{exc}} = v_i^{\text{m}} - v_i^{\text{d}}(\text{id}) = v_i^{\text{m}}$

Par contre, l'enthalpie libre (potentiel chimique) doit être exprimée en fonction de l'activité a_i du constituant i . Cette activité est liée à la fraction molaire x_i par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i suivant la relation $a_i = \gamma_i x_i$. C'est ce coefficient d'activité qui traduit, en fait, l'écart à l'idéalité.

On a donc : $g_i^{\text{m}} = RT \ln a_i$

$$g_i^{\text{exc}} = g_i^{\text{m}} - g_i^{\text{m}}(\text{id}) = RT \ln a_i - RT \ln x_i$$

$$g_i^{\text{exc}} = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i$$

d'où l'entropie d'excès $s_i^{\text{exc}} = - \left(\frac{\partial g_i^{\text{exc}}}{\partial T} \right)_P = R \ln \gamma_i$

On a, de même, les volumes et enthalpies d'excès en fonction du coefficient d'activité :

$$v_i^{\text{exc}} = v_i^{\text{m}} = \left(\frac{\partial g_i^{\text{exc}}}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial RT \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i}$$

$$h_h^{\text{exc}} = h_i^{\text{m}} = \left[\frac{\partial \left(\frac{g_i^{\text{exc}}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i} = R \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_i}$$

3 Relation de Gibbs-Duhem (GD)

Les grandeurs molaires partielles des constituants d'une solution ne sont pas toujours mesurables, mais la compréhension d'un système nécessite néanmoins la connaissance de leurs valeurs. Ces grandeurs sont reliées entre elles, en particulier par la relation de Gibbs-Duhem.

L'expression (5.18 bis) appliquée à l'enthalpie libre et utilisée à T et P constantes s'écrit :

$$G(T, P, n_i) = \sum n_i \mu_i$$

d'où, en différentiant à T et P constantes :

$$dG(n_i) = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (5.29)$$

Lorsque le système est à l'équilibre, la relation (5.12) devient :

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

si bien que l'on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\boxed{\sum n_i d\mu_i = 0} \quad (5.30)$$

Si l'on introduit la fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, la relation de Gibbs-Duhem est alors :

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$

Ce résultat peut être étendu à n'importe quelle grandeur thermodynamique, si bien que l'on a :

$$\sum n_i dz_i = 0 \text{ et } \sum x_i dz_i = 0$$

où z est une grandeur molaire partielle, de mélange ou d'excès.

On peut ainsi, dans un système binaire, calculer la grandeur de l'un des constituants en fonction de celle de l'autre constituant. De $x_1 dz_1 + x_2 dz_2 = 0$, on déduit :

$$dz_2 = -\frac{x_1}{x_2} dz_1$$

et en intégrant entre $x_1 = 0$ (2 pur) et x_1 quelconque :

$$\int_{x_1=0}^{x_1} dz_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \left(\frac{x_1}{x_2} \right) dz_1 = z_2(x_1) - z_2(\text{pur}) \quad (5.31)$$

Cette relation peut être appliquée également aux grandeurs de mélange et d'excès.

4 Calcul des grandeurs molaires partielles. Méthode de Roozeboom

Il est utile de pouvoir calculer les grandeurs molaires partielles d'un constituant à partir des grandeurs de l'autre constituant si ces dernières sont aisées à déterminer (c'est le cas de l'oxygène dans les oxydes). Si l'on considère un système binaire, on obtient l'expression de z_2 à partir de la relation d'Euler :

$$z_2 = \frac{z - x_1 z_1}{x_2} \quad (5.32)$$

d'autre part, en différentiant z :

$$dz = (x_1 dz_1 + x_2 dz_2) + (z_1 dx_1 + z_2 dx_2) \quad (5.33)$$

Le premier terme entre parenthèses est nul d'après GD. En portant l'expression de z_2 (5.32) dans (5.33), il vient : $dz = \left(z_1 - \frac{z - x_1 z_1}{x_2} \right) dx_1$

et en se rappelant que $x_1 + x_2 = 1$, soit $dx_1 + dx_2 = 0$, on a :

$$z_1 = z + x_2 \frac{dz}{dx_1} = z + (1 - x_1) \frac{dz}{dx_1} \quad (5.34)$$

On obtient, de la même façon :

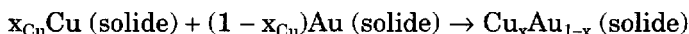
$$z_2 = z + x_1 \frac{dz}{dx_2} = z + (1 - x_2) \frac{dz}{dx_2} \quad (5.34 \text{ bis})$$

La méthode de Roozeboom dérive de cette relation et consiste à tracer, par exemple, la courbe donnant la variation d'une grandeur

thermodynamique intégrale molaire $z = f(x_2)$ (cf. figure 5.9). Si l'on trace, en un point A de la courbe, la tangente à cette courbe, l'extrapolation de cette tangente en $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ (point D) permet d'avoir les grandeurs molaires partielles correspondantes. En effet, considérons le segment BD, on peut écrire :

$$\overline{BD} = \overline{BC} + \overline{CD} = z + (1 - x_2) \left(\frac{\overline{CD}}{1 - x_2} \right)$$

On voit que cette tangente coupe les axes des ordonnées en $z = z_2$ pour $x_2 = 1$ et $z = z_1$ pour $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$). Considérons, par exemple, la variation d'enthalpie libre g (souvent représentée par ΔG) correspondant à la formation d'une mole de solution de Au-Cu suivant la réaction :



représentée sur la figure 5.10. Calculons les enthalpies libres molaires partielles de Cu (g_{Cu}) et Au (g_{Au}) pour $x_{\text{Cu}} = 0,4$. Pour cela, on trace la tangente à la courbe pour cette valeur de x_{Cu} . Cette droite coupe les axes des ordonnées aux points $g = g_{\text{Au}} = -1\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-4\,180 \text{ J.mol}^{-1}$) pour $x_{\text{Cu}} = 0$, et $g = g_{\text{Cu}} = -3\,600 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-15\,050 \text{ J.mol}^{-1}$) pour $x_{\text{Cu}} = 1$.

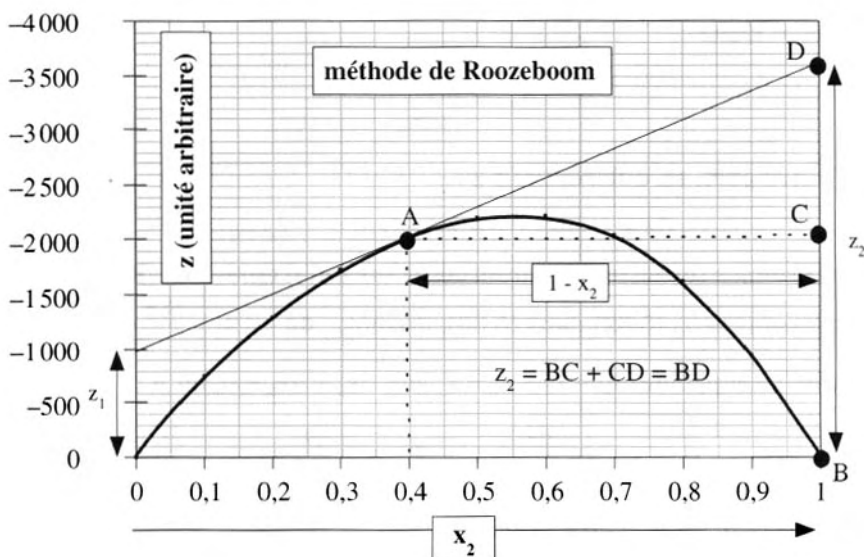


FIG. 5.9 - Grandeurs molaires partielles z_1 et z_2 pour une valeur x_2 de la fraction molaire du composant 2. On trace la tangente à la courbe pour cette valeur de x_2 . Cette tangente coupe les axes des z pour la valeur z_1 en $x_2 = 0$ et z_2 en $x_2 = 1$.

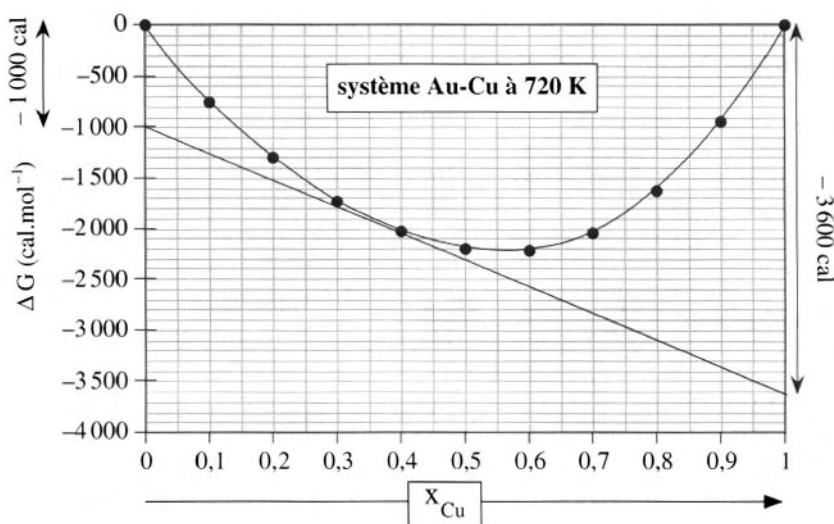


FIG. 5.10 - Enthalpie libre molaire g (ou ΔG) du système Au-Cu à 720 K. L'extrapolation de la tangente aux deux extrémités du diagramme permet d'avoir les grandeurs molaires partielles du Cu pour $x_{\text{Cu}} = 1$ et de Au pour $x_{\text{Cu}} = 0$. On vérifie que l'on a bien : $g = x_{\text{Cu}}g_{\text{Cu}} + (1 - x_{\text{Cu}})g_{\text{Au}}$, soit ici ($x_{\text{Cu}} = 0,4$), $g = (0,4 \times -3\,600) + (0,6 \times -1\,000) = -2\,040 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($8\,530 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

5.4 Energie d'interaction. Solutions régulières

La plupart des solutions ne sont pas idéales, mais leur entropie de mélange est la même que celle des solutions idéales. Par contre, en raison des interactions entre les composants de la solution, il apparaît un effet thermique lors de la formation de celle-ci. De telles solutions sont appelées **solutions régulières**. Considérons un solide formé par une solution d'atomes A et B, avec N_A atomes de A et N_B atomes de B, dans lequel il y a p_{AA} liaisons A-A, p_{BB} liaisons B-B et p_{AB} liaisons A-B. L'enthalpie de la solution solide est :

$$H = p_{AA} H_{AA} + p_{BB} H_{BB} + p_{AB} H_{AB}$$

où les H_{ij} sont les enthalpies de liaisons correspondantes définies à partir de



Chaque liaison A-B contient un atome A et un atome B, tandis qu'une liaison A-A contient deux atomes A. Le cristal contient N_A atomes ayant

chacun z liaisons, z étant le nombre de coordination. Le nombre d'atomes A impliqués dans une liaison A-B est $\frac{p_{AB}}{z}$ et dans une liaison A-A, $\frac{2p_{AA}}{z}$ d'où :

$$N_A = \frac{p_{AB}}{z} + \frac{2p_{AA}}{z}$$

On a de même : $N_B = \frac{p_{AB}}{z} + \frac{2p_{BB}}{z}$

Donc :

$$zN_A = p_{AB} + 2 p_{AA}$$

et

$$zN_B = p_{AB} + 2 p_{BB}$$

L'expression de l'enthalpie H devient alors :

$$H = 1/2 zN_A H_{AA} + 1/2 zN_B H_{BB} + p_{AB} [\mathbf{H_{AB}} - 1/2 (\mathbf{H_{AA}} + \mathbf{H_{BB}})] \quad (5.35)$$

Le terme entre crochets écrit en gras, multiplié par p_{AB} , est l'enthalpie de mélange ΔH^m . On y reconnaît également la définition de la différence d'électronégativité de Pauling. Donc :

L'enthalpie de mélange dépend de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les éléments A et B

Quant à p_{AB} , il peut être estimé à partir de simples considérations statistiques. Soit $N_0 = N_A + N_B$ le nombre total de sites occupés. Les fractions de sites occupés sont alors $x_A = N_A/N_0$ et $x_B = N_B/N_0$. Or x_A représente la probabilité pour qu'un atome A occupe un site particulier, x_B représente la probabilité pour qu'un atome B occupe un site plus proche voisin, tandis que la probabilité pour que les deux atomes soient simultanément sur leurs sites respectifs est $x_A x_B$. De même, la probabilité pour qu'un atome B soit sur le premier site est x_B et qu'un atome A soit sur le deuxième site est x_A . La probabilité pour qu'ils soient sur leurs sites respectifs est encore $x_A x_B$. Il en résulte que la probabilité

pour que deux sites voisins soient occupés par deux atomes différents est $2 x_A x_B$. Le nombre total de liaisons dans le cristal est $1/2 z N_0$, donc le nombre de liaisons A-B est le nombre total de liaisons multiplié par la probabilité pour qu'une liaison soit de type A-B. Soit :

$$p_{AB} = 2 x_A x_B \cdot 1/2 z N_0 = z x_A x_B N_0$$

En portant cette expression dans la formule donnant ΔH^m , il vient, si l'on reporte à une mole de solution :

$$h^m = \Delta H^m = x_A x_B z N_0 [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})]$$

On définit l'énergie d'interaction :

$$\Omega = z N_0 [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})] \quad (5.36)$$

L'enthalpie de mélange devient :

$$h^m = \Delta H^m = x_A x_B \Omega \quad (5.37)$$

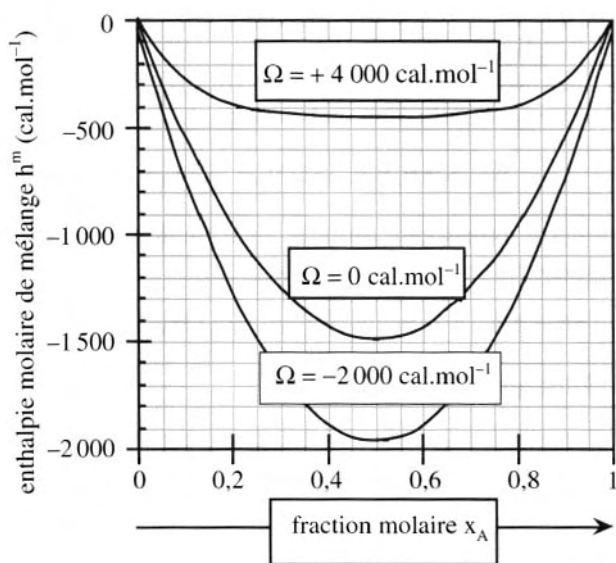
- ♦ S'il y a une interaction attractive entre atomes de natures différentes A et B en raison d'une grande différence d'électronégativité, les liaisons A-B seront plus stables que les liaisons A-A et B-B et Ω sera négatif, d'où une valeur négative de la chaleur de mélange. L'activité présentera des écarts négatifs par rapport à la loi de Raoult.

S'il existe une forte interaction entre atomes différents, le nombre de liaisons p_{AB} sera plus élevé que s'il y avait une simple distribution aléatoire et la valeur de l'enthalpie de mélange sera plus négative. Par contre l'entropie de mélange molaire s^m diminue, si bien qu'il peut y avoir compensation entre le terme enthalpique et le terme entropique de l'enthalpie libre :

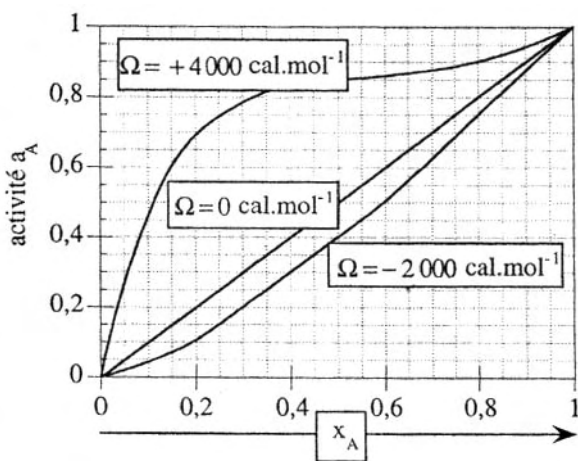
$$g^m = h^m - T s^m$$

Dans ces conditions, il y a apparition d'un **ordre à courte distance**.

- ♦ Si, au contraire, l'interaction est répulsive, Ω et h^m seront positives et l'activité présentera des écarts positifs par rapport à la loi de Raoult, conduisant à la dismutation de la solution et à la séparation en deux phases. On a reporté sur la figure 5.11.a l'enthalpie molaire de mélange de trois solutions A-B correspondant à $\Omega = -2\,000$,



a) Enthalpie molaire de mélange dans les solutions régulières.



b) Activité de l'un des composants d'une solution régulière, fonction de l'énergie d'interaction.

FIG. 5.11 – a) Enthalpie molaire de mélange en fonction de la composition pour des solutions régulières possédant différents paramètres d'interaction Ω . Pour $\Omega = -2\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$, la solution est stable. Pour $\Omega = 0 \text{ cal.mol}^{-1}$, on a une pseudo solution idéale et pour $\Omega = 4\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$, la solution devient instable. Les activités correspondantes sont représentées sur la figure b). Les valeurs positives de Ω indiquent une tendance à la dismutation de la solution.

0 et +4 000 cal.mol⁻¹, en fonction de la fraction molaire de l'un des constituants, ainsi que l'activité de ce constituant. On voit que les courbes correspondent toutes à des valeurs négatives de h^m . Par contre, si l'on porte l'activité de l'un des constituants (A) en fonction de la composition pour ces trois valeurs de Ω (cf. figure 5.11b), on voit que pour :

$\Omega = -2\,000$ cal.mol⁻¹ : l'activité présente des écarts négatifs, mais pas trop élevés, par rapport à la loi de Raoult. La solution solide existe. C'est le cas du système Al-Zn qui présente un large domaine d'homogénéité ;

$\Omega = 0$ cal.mol⁻¹ : l'activité a les mêmes valeurs que la fraction molaire, bien que la solution ne soit pas idéale. On est dans les conditions optimum d'ordre à courte distance ;

$\Omega = +4\,000$ cal.mol⁻¹ : l'activité tend vers une valeur constante et proche de l'unité pour un large domaine de composition indiquant une tendance à la dismutation de la solution.

Caractéristique des solutions régulières Dans les solutions A-B, l'enthalpie molaire partielle de mélange h^m de l'un des constituants peut se mettre sous la forme (5.34) :

$$h_B = h + (1 - x_B) \frac{dh}{dx_B} \quad (5.38)$$

avec l'enthalpie molaire totale :

$$h = x_A h_A + x_B h_B$$

l'enthalpie molaire de mélange étant :

$$h^m = h - x_A h_A^{\text{pur}} + x_B h_B^{\text{pur}}$$

Si l'on déduit de cette dernière relation l'expression de h et qu'on la porte dans h_B (5.38) il vient :

$$h_B = h^m + x_A h_A^{\text{pur}} + x_B h_B^{\text{pur}} + (1 - x_B) \frac{d(h^m + x_A h_A^{\text{pur}} + x_B h_B^{\text{pur}})}{dx_B}$$

et finalement, on obtient l'enthalpie molaire partielle de mélange de B :

$$h_B - h_B^{\text{pur}} = h_B^m = (1 - x_B)^2 \Omega$$

de même pour A :

$$h_A - h_A^{\text{pur}} = h_A^m = (1 - x_A)^2 \Omega$$

Quant aux entropies, elles sont, par définition, des solutions régulières, identiques à celles des solutions idéales.

$$s_A - s_A^{\text{pur}} = s_A^m = -R \ln x_A$$

et

$$s_B - s_B^{\text{pur}} = s_B^m = -R \ln x_B$$

d'où l'expression des enthalpies libres molaires partielles de mélange :

$$g_A^m = (1 - x_A)^2 \Omega + RT \ln x_A$$

et

$$g_B^m = (1 - x_B)^2 \Omega + RT \ln x_B$$

Comme

$$g_i^m = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

en identifiant les expressions de g_i^m avec $i = A$ et B , il vient :

$$\boxed{\ln \gamma_A = (1 - x_A)^2 \frac{\Omega}{RT}} \quad (5.39)$$

et

$$\boxed{\ln \gamma_B = \frac{(1 - x_B)^2}{RT} \Omega} \quad (5.39 \text{ bis})$$

Pour déterminer l'énergie d'interaction Ω , il suffit de vérifier pour différentes compositions et à température constante, que :

$$\frac{RT \ln \gamma_B}{(1 - x_B)^2} = \text{constante} = \Omega$$

Exemples :

- a) C'est le cas des solutions solides Mg-Cd qui ont un comportement de solution régulière à 543 K pour $0,5 \geq x_{\text{cd}} \geq 0$. On a reporté, sur la figure 5.12, les valeurs de $A = \ln \gamma_{\text{cd}} / (1 - x_{\text{cd}})^2 =$ à 543 K. On obtient une valeur moyenne de $-4,3$ d'où :

$$\Omega = -4,3 \times 543 \times 2 \text{ cal.mol}^{-1} = -4\,700 \text{ cal.mol}^{-1} (-19\,650 \text{ J.mol}^{-1}).$$

- b) On peut calculer aussi Ω pour le système Si-C par la relation (5.36)

$$\Omega = zN_0 \left[H_{\text{Si-C}} - \frac{1}{2} (H_{\text{C-C}} + H_{\text{Si-Si}}) \right]$$

Le silicium et le carbone possèdent un environnement tétraédrique avec $z = 4$. $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ et les énergies de liaisons sont :

- Si-C = $-69\,300 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-289\,675 \text{ J.mol}^{-1}$) ;
- C-C = $-83\,100 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-347\,360 \text{ J.mol}^{-1}$) ;
- Si-Si = $-42\,200 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-176\,400 \text{ J.mol}^{-1}$).

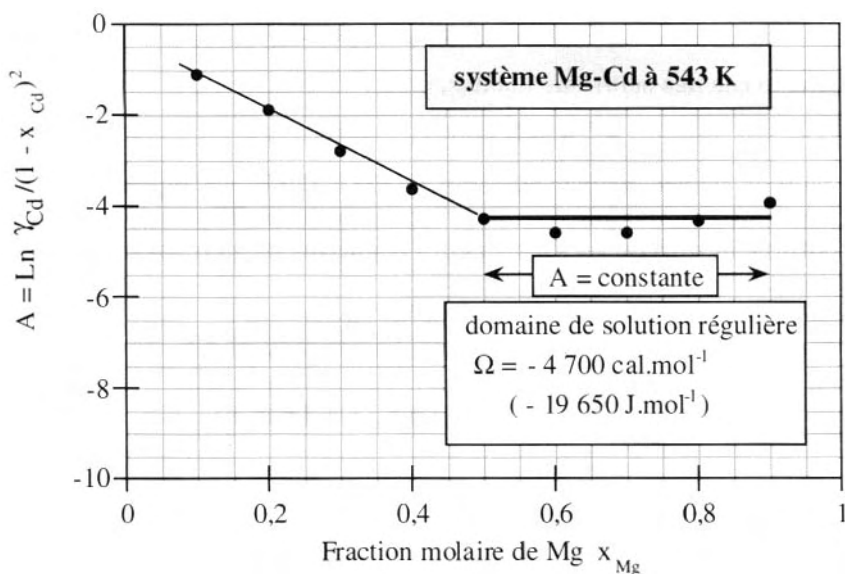


FIG. 5.12 – Solutions Mg-Cd à 543 K. Ces solutions présentent un comportement de solutions régulières pour $1 \geq x_{\text{Mg}} \geq 0,5$ avec $A = \text{constante}$. A partir de cette valeur, on obtient l'énergie d'interaction $\Omega = -4700 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-19650 \text{ J.mol}^{-1}$).

Ces valeurs donnent $\Omega = -26900 \text{ cal.mol}^{-1}$ ($-112440 \text{ J.mol}^{-1}$). Cette énergie est trop élevée pour former des solutions solides et il y a apparition d'un composé défini, le carbure de silicium SiC. On retrouve la remarque antérieure selon laquelle la grande différence d'électronégativité entre les deux éléments favorise le composé défini au détriment de la solution solide.

5.5 Enthalpie libre des systèmes binaires.

Diagrammes de phases

Nous allons examiner les courbes d'enthalpie libre G de systèmes binaires en fonction de la composition (à température constante) de manière à établir les domaines d'équilibre entre phases (solides-liquides-composés définis et solutions solides). Il est commode de représenter l'enthalpie libre molaire de mélange g^m d'une solution, définie, comme on l'a vu, par :

$$g^m = g - x_1 g_1^{\text{pur}} - x_2 g_2^{\text{pur}}$$

avec
$$g = x_1 g_1^{\text{pur}} + x_2 g_2^{\text{pur}} + RT(x_1 \text{Ln } a_1 + x_2 \text{Ln } a_2)$$

d'où
$$g^m = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$$

Dans le cas des solutions idéales, on a :

$$g^m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Une telle courbe, pour le système Au-Cu à 720 K, est représentée sur la figure 5.13. On constate que, pour cette solution solide totale, la courbe est continue et dirigée vers les valeurs négatives de g en passant par un minimum.

Que se passe-t-il au voisinage de x (x_1 ou x_2) $\rightarrow 0$?

Prenons, par exemple, x_2 . Dérivons g^m par rapport à x_2 . Il vient :

$$\frac{dg^m}{dx_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} [RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)]$$

ou
$$\frac{dg^m}{dx_2} = RT \left[\frac{x_1}{a_1} \frac{da_1}{dx_2} - \ln a_1 + \frac{x_2}{a_2} \frac{da_2}{dx_2} + \ln a_2 \right]$$

Si $x_2 \rightarrow 0$, $a_2 \rightarrow kx_2$ (loi de Henry)

et $x_1 \rightarrow 1$, $a_1 \rightarrow x_1$ (loi de Raoult)

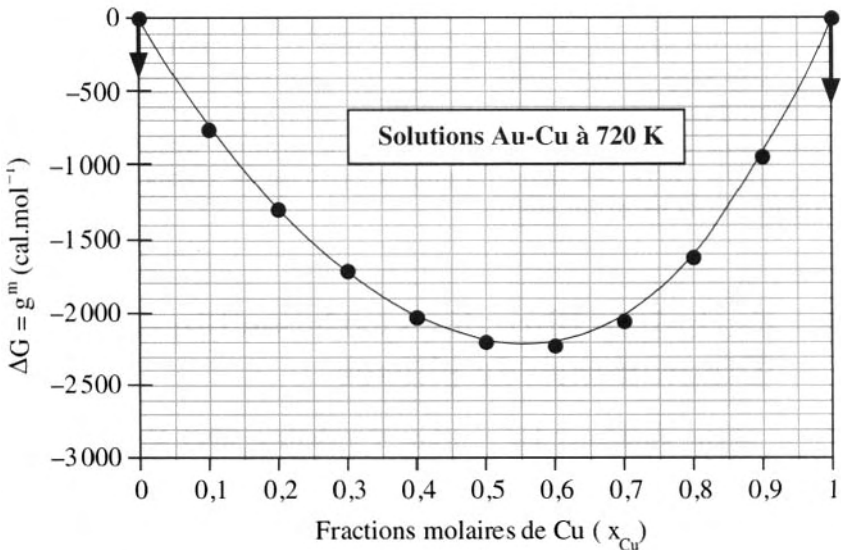


FIG. 5.13 – Courbe d'enthalpie libre de mélange $g^m = \Delta G$ des solutions Au-Cu à 720 K. Les tangentes à la courbe en $x = 0$ et $x = 1$ sont verticales et dirigées vers les valeurs négatives.

on obtient :

$$\frac{dg^m}{dx_2} \rightarrow RT \left[\underset{\downarrow}{\text{Ln } \frac{x_2}{x_1}} + \underset{\downarrow}{\text{Ln } k} \right]$$

- ∞ constante

La courbe d'enthalpie libre d'une solution solide de deux composants totalement miscibles présente une tangente verticale au voisinage de $x_1 (x_2) = 0$ et dirigée vers $-\infty$.

Ce résultat est très important puisqu'il signifie que, quel que soit le système binaire, au voisinage de $x_2 = 0$ (et $x_1 = 0$), la présence nécessaire d'une tangente verticale dirigée vers les valeurs négatives impose l'existence de petits domaines où g^m doit être négatif. Ceci implique l'existence de petits domaines de solubilité réciproque. C'est la raison pour laquelle il n'existe pas de composés naturels rigoureusement purs. De même, lorsque l'on met en contact, à haute température, un composé et un creuset qui le contient, il y a toujours un risque de contamination mutuelle et la purification des matériaux, en particulier pour l'électronique, nécessite des conditions spéciales pour éviter de telles pollutions.

Considérons maintenant deux solutions solides représentées par les points A et B sur la courbe $g^m(x_2)$ de la figure 5.14. L'enthalpie libre molaire de mélange moyenne de ces deux solutions est représentée par le point C. Elle correspond à un mélange mécanique (2 phases). Si maintenant on effectue le mélange A + B et que l'on forme une solution solide unique, celle-ci est représentée par le point D. La solution monophasée D est plus stable que A et B non solubilisées l'une dans l'autre puisque son enthalpie libre est plus basse.

La courbe g^m présentant l'état le plus stable possède une concavité dirigée vers le haut.

1 Lacune de solubilité

Considérons une série de solutions hypothétiques de deux composants 1 et 2 dont la courbe d'enthalpie libre de mélange g^m en fonction de la fraction molaire x_2 est représentée sur la figure 5.15. On voit que cette courbe d'enthalpie libre de mélange présente deux minima

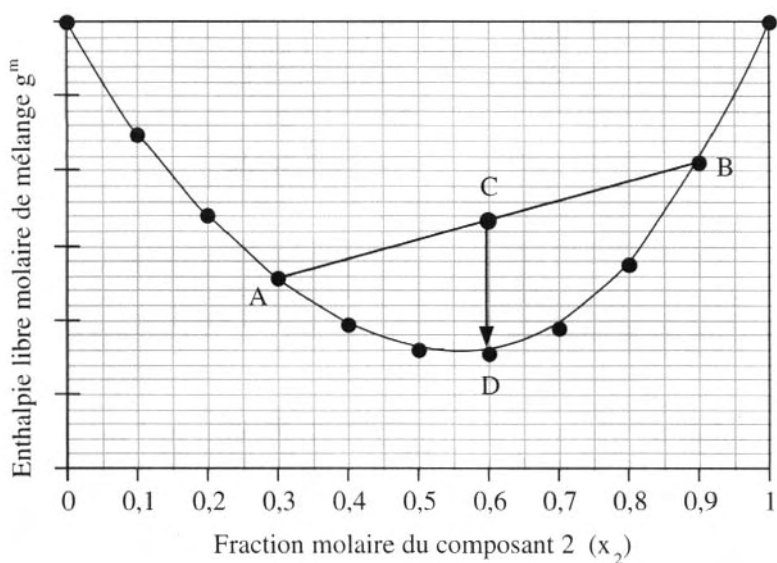


FIG. 5.14 - Diagramme schématisant une solution homogène D stable par rapport à un mélange mécanique C de même composition globale et montrant la concavité de la courbe d'enthalpie libre molaire de mélange dirigée vers le haut.

(points E d'abscisse y et F d'abscisse z) par lesquels on peut faire passer une tangente commune. Considérons alors l'intervalle EF dans lequel on peut prendre une solution homogène représentée par le point A (d'abscisse x). Cette solution peut être considérée comme un mélange de deux autres solutions, B et C. La valeur moyenne de g^m , pour le mélange de ces deux solutions, est représentée par le point D ; elle est inférieure à l'énergie du point A. Il correspond à un état plus stable. En fait, le point B tend vers le point E, tandis que le point C évolue vers le point F. Cette configuration de composition globale x , dont l'enthalpie libre de mélange est la plus basse, est le point G situé sur la tangente commune EF. Cette configuration stable correspond aux deux solutions de compositions y et z provenant de la décomposition du système monophasé. Il y a apparition d'une lacune de miscibilité. Le bilan des phases stables est alors le suivant :

- $0 \leq x_2 \leq y$: une seule phase solution solide ;
- $y \leq x_2 \leq z$: deux solutions solides de composition y et z ;
- $z \leq x_2 \leq 1$: une seule phase solution solide.

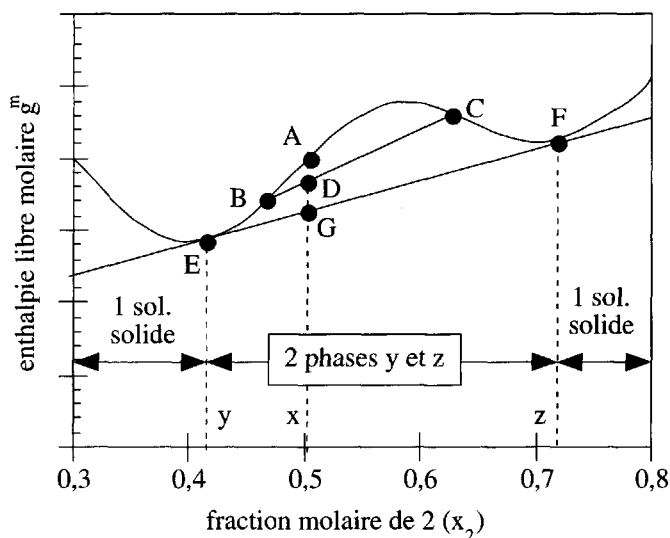


FIG. 5.15 - Enthalpie libre molaire de mélange montrant les conditions d'apparition d'une lacune de miscibilité. Pour les compositions comprises entre y (point E) et z (point F), le système est constitué de 2 solutions solides de compositions x et y.

Toutes les solutions correspondant à un domaine monophasé entre $x_2 = y$ et $x_2 = z$ sont métastables par rapport aux mêmes systèmes biphasés. Ce comportement est typique d'un système binaire présentant une lacune de miscibilité. Si maintenant on associe à la courbe g^m le comportement de l'activité de ce même composant 2 (cf. figure 5.16), l'état stable correspond à la tangente commune qui représente l'enthalpie libre molaire partielle de mélange du composant 2. Cette tangente, extrapolée à $x_B = 1$, donne la valeur constante de $g_2^m = RT \ln a_2 = \mu_2 - \mu_2^\circ$ pour tout le domaine $y \leq x_2 \leq z$. Il y a un palier (ou plateau) de potentiel chimique, ce qui caractérise un système biphasé.

2 Formation de phases intermédiaires

On a représenté, sur la figure 5.17, l'enthalpie libre de mélange d'un système binaire A-B en fonction de la fraction molaire x_B du constituant B. L'examen de ce diagramme de phases permet de tirer les conclusions suivantes :

- il existe 3 courbes caractéristiques de 3 phases α , β et γ ;

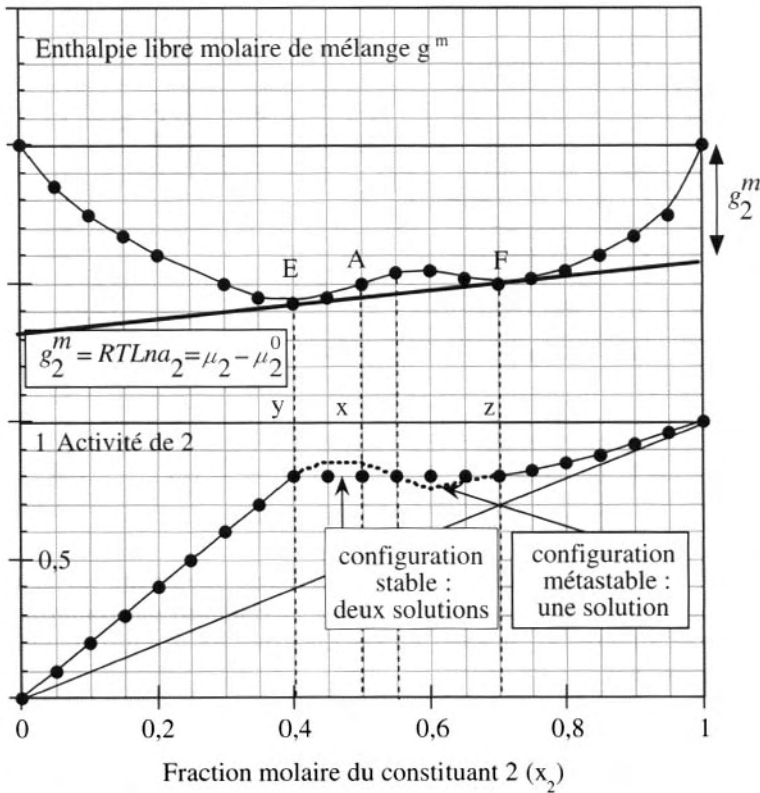


FIG. 5.16 – Comportement de l'activité de l'un des constituants de la solution de la figure 15 présentant une lacune de miscibilité. La courbe en pointillés caractérise une solution métastable avec tendance à la décomposition en deux phases de composition y et z . La configuration stable est caractérisée par une tangente commune en E et F sur la courbe g^m qui représente le potentiel chimique de mélange du constituant 2.

- chacune de ces courbes présente un minimum et l'on peut tracer une tangente commune à deux courbes adjacentes. Chaque tangente caractérise le potentiel chimique de B et signifie qu'il est le même en M (phase α) et N (phase β) d'une part, et le même en P (phase β) et Q (phase γ) d'autre part ;
- chaque phase possède un domaine d'homogénéité à l'intérieur duquel l'activité de chacun des constituants varie. Par contre, l'activité des composants est constante dans chaque domaine biphasé. Cette

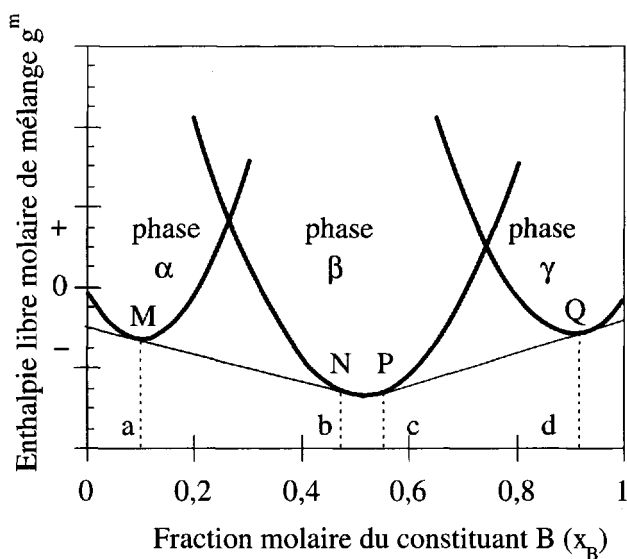


FIG. 5.17 – Enthalpie libre molaire de mélange d'un système A-B montrant l'existence de trois phases stables α , β et γ .

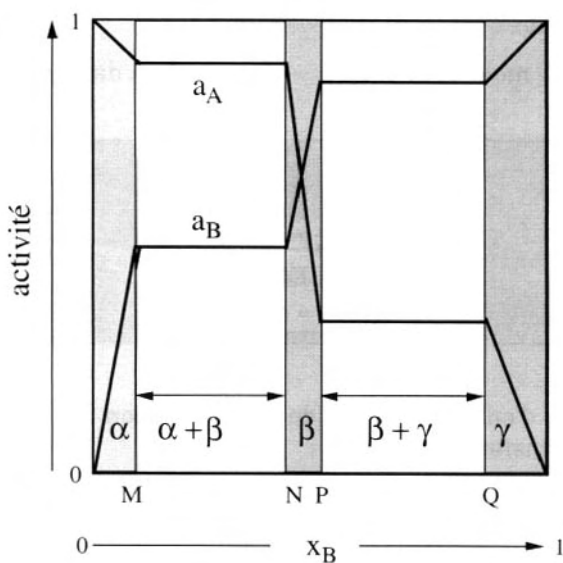


FIG. 5.18 – On a représenté, sur cette figure, l'activité des composants A et B en fonction de la composition. Dans chacun des domaines monophasés, l'activité de A et de B varie, tandis qu'elle reste constante dans les domaines biphasés.

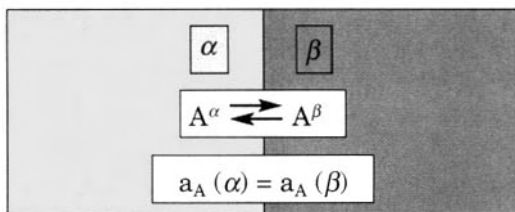
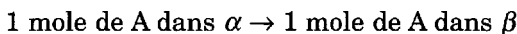
évolution est schématisée sur la figure 5.18. Les domaines sont résumés comme il suit :

$0 < x_B < x_{B(\text{sat})}^\alpha$ (point M)	domaine de stabilité de la phase α
$x_{B(\text{sat})}^\alpha < x_B < N$	coexistence des phases α et β
$N < x_B < P$	domaine de stabilité de la phase β
$P < x_B < x_{B(\text{sat})}^\gamma$ (point Q)	coexistence des phases β et γ
$x_{B(\text{sat})}^\gamma < x_B < 1$	domaine d'existence de la phase γ

$x_{B(\text{sat})}^\alpha$ représente la limite supérieure de la phase α , solution solide de B dans A, saturée en B. $x_{B(\text{sat})}^\gamma$ représente la limite inférieure de la phase γ , solution solide de A dans B, saturée en A.

5.6 Equilibres entre phases de compositions variables

Considérons une quantité très grande de deux phases α et β contenant un même élément A. Supposons que ce système soit en équilibre par rapport au transfert de A, ce qui signifie que le passage d'une mole de A de la phase α dans la phase β s'effectue dans des conditions d'équilibre. Ce qui s'écrit :



La variation d'enthalpie libre de cette réaction ΔG est nulle. On a donc, pour le transfert d'une mole :

$$\Delta G = \mu_A^\beta - \mu_A^\alpha = 0$$

avec $\mu_A^a = \mu_A^\circ + RT \ln a_A^\alpha$ et $\mu_A^b = \mu_A^\circ + RT \ln a_A^\beta$

d'où $\Delta G = RT \ln \frac{a_A^\beta}{a_A^\alpha}$ et par conséquent : $a_A^\beta = a_A^\alpha$

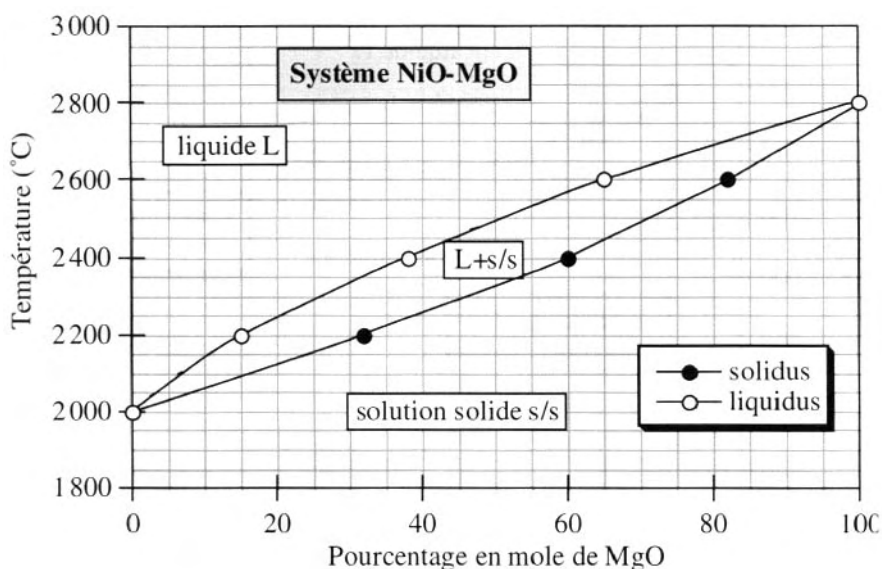


FIG. 5.19 – Diagramme de phase NiO-MgO montrant une solubilité totale des deux constituants l'un dans l'autre, à l'état liquide et à l'état solide.

Deux phases contenant le même élément sont en équilibre si l'activité de cet élément est la même dans les deux phases.

Nous allons maintenant considérer les différents cas de solubilité mutuelle de deux constituants l'un dans l'autre.

1 Solubilité totale des constituants l'un dans l'autre

Les diagrammes de phases obtenus peuvent être de deux sortes : soit des diagrammes en fuseau, comme dans le cas du système NiO-MgO représenté sur la figure 5.19, soit des diagrammes à extremum, comme le système Au-Cu qui présente un minimum pour lequel le liquide et le solide en équilibre ont la même composition (cf. figure 5.20). Sur chacun de ces diagrammes, la courbe donnant la composition de la phase liquide est le **liquidus**, et la courbe donnant la composition du solide est le **solidus**.

2 B est partiellement soluble dans A, mais A est insoluble dans B

Considérons le cas le plus simple où B est partiellement soluble dans A en formant une solution solide limitée α . Par contre, A est

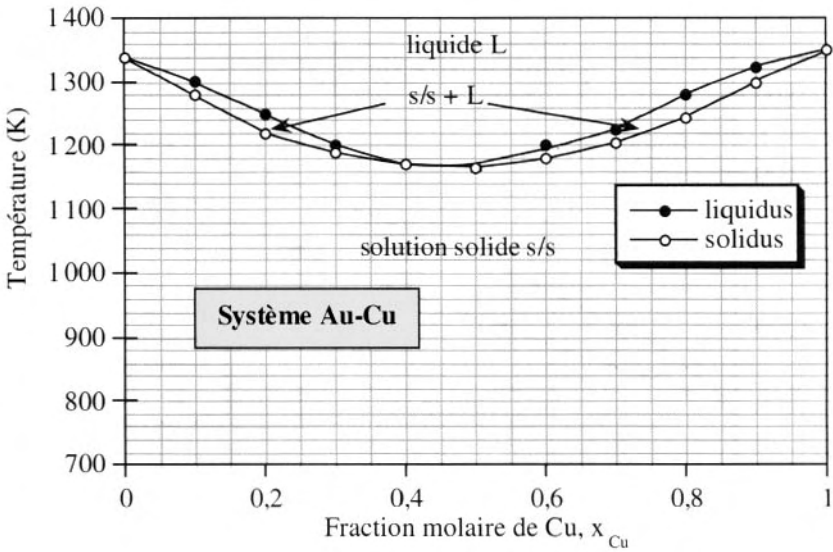


FIG. 5.20 – Diagramme de phase Au-Cu montrant une solubilité totale de l'or et du cuivre l'un dans l'autre, avec un solide et un liquide de même composition en équilibre à 1 165°C pour une fraction molaire de Cu égale à 0,45.

insoluble dans B, ce qui signifie qu'aucune solubilité mesurable ne peut être mise en évidence. Un tel diagramme est représenté sur la figure 5.21. Ce diagramme présente un point eutectique correspondant à un équilibre entre la phase liquide et deux solides pour une fraction molaire de B égale à 0,4 et une température $T_E = 1\,045\text{ °C}$. L'un des solides est B, solide pur, et l'autre est une solution solide (α) de composition $x_B = 0,13$. On remarquera que c'est à la température eutectique que la solubilité de B dans A est maximale. C'est une règle générale. La solubilité limite de B dans A est atteinte pour la composition $x_{B(\text{sat})}^\alpha$. A est donc le solvant et B le soluté dans le domaine de composition $0 \leq x_B \leq x_{B(\text{sat})}^\alpha$. Dans le domaine $x_{B(\text{sat})}^\alpha \leq x_B \leq 1$, B solide pur (s.p.) est en équilibre avec la solution solide saturée de B dans A.

$$B(s.p.) = B(x_{B(\text{sat})}^\alpha)$$

d'où

$$\mu_B^\circ = \mu_{B(\text{sat})}^\alpha = \mu_B^\circ + RT \ln a_{B(\text{sat})}^\alpha$$

Si l'état standard choisi pour définir l'activité de B est B (s.p.), on a

$$a_{B(\text{sat})}^\alpha = \gamma_B^\circ x_{B(\text{sat})}^\alpha = 1$$

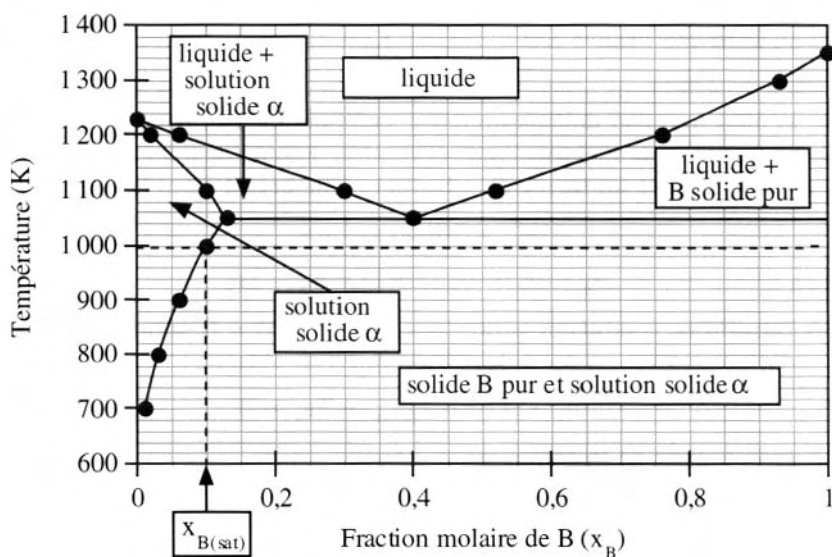


FIG. 5.21 – Système binaire A-B à eutectique montrant une solubilité de B dans A mais pratiquement pas de solubilité de A dans B. C'est le cas des systèmes Ag-Bi, Ag-In ou Ag-Pb.

Dans ce faible domaine de solubilité, B suit la loi de Henry et le coefficient d'activité γ_B° est constant.

$$\gamma_B^\circ = \frac{1}{x_{B(sat)}^\alpha}$$

3 Détermination de la solubilité limite de B dans A

Sur le diagramme de phase mettant en évidence la solution solide α , on voit que, pour les températures inférieures à T_E , la solubilité limite de B augmente avec la température. Pour expliquer ce comportement, considérons le transfert d'une mole de B du solide pur vers la solution solide. La variation d'enthalpie libre est :

$$\mu_B - \mu_B^\circ = \mu_B^m = h_B^m - Ts_B^m$$

Or, contrairement à un liquide idéal où la variation d'entropie se limite à l'apparition d'une entropie de configuration ou entropie de mélange,

$$s^m = -R[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

d'où le terme propre à B : $s_B^m = -R \ln x_B$

dans un solide, les atomes vibrent sur leur site avec une fréquence aléatoire si bien que l'on doit ajouter une entropie de vibration s_v . L'entropie molaire partielle de mélange de B devient la somme de 2 termes, un terme de configuration et un terme de vibration. Elle prend alors la forme :

$$s_B^m = -R[\ln x_B] + s_v$$

et l'on a $\mu_B - \mu_B^\circ = h_B^m + RT \ln x_B - Ts_v$

A l'équilibre « solution solide α saturée en B = B solide pur », on a $\mu_B = \mu_B^\circ$ pour $x_{B(sat)}^\alpha \leq x_B \leq 1$, si bien que l'on obtient :

$$h_B^m + RT \ln x_{B(sat)}^\alpha - Ts_v = 0$$

d'où la valeur de la composition limite :

$$\ln x_{B(sat)}^\alpha = \frac{s_v}{R} - \frac{h_B^m}{RT}$$

La relation précédente est valable pour les faibles solubilités ne dépassant pas 1 %, c'est-à-dire dans les conditions où la loi de Henry est plausible. Pour les solubilités plus élevées, la relation suivante est mieux adaptée :

$$\frac{\ln x_{B(sat)}^\alpha}{1 - 2x_{B(sat)}^\alpha} = \frac{s_v}{R} - \frac{h_B^m}{RT}$$

A et B sont partiellement miscibles l'un dans l'autre.

Le diagramme de phases correspondant à ce comportement est reproduit sur la figure 5.22 où l'on a représenté le système Ag-Cu. On voit que B est soluble dans A en formant une solution solide limitée α pour une composition $0 \leq x_B \leq x_{B(sat)}^\alpha$. De même, A est partiellement soluble dans B en formant une solution solide limitée β pour $(1 - x_{A(sat)}^\beta) \leq x_B \leq 1$. Dans le domaine $x_{B(sat)}^\alpha \leq x_B \leq (1 - x_{A(sat)}^\beta)$, les deux solutions solides limites sont en équilibre. Les solutions α et β sont des solutions diluées, si bien que le solvant suit la loi de Raoult ($a \approx x$) et le soluté suit la loi de Henry ($a = \gamma^\circ \cdot x$). Dans le domaine solide biphasé, on a $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ et $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$. Considérons le cas du composant B qui est le solvant dans la phase β . Son potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_B^\beta = \mu_B^\circ + RT \ln a_B^\beta = \mu_B^\circ + RT \ln x_B^\beta$$

puisque'il suit la loi de Raoult ($\gamma_B = 1$).

Par contre, B est soluté dans la solution α et son potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\circ + RT \ln a_B^\alpha = \mu_B^\circ + RT \ln x_B^\beta + RT \ln \gamma_B^\circ$$

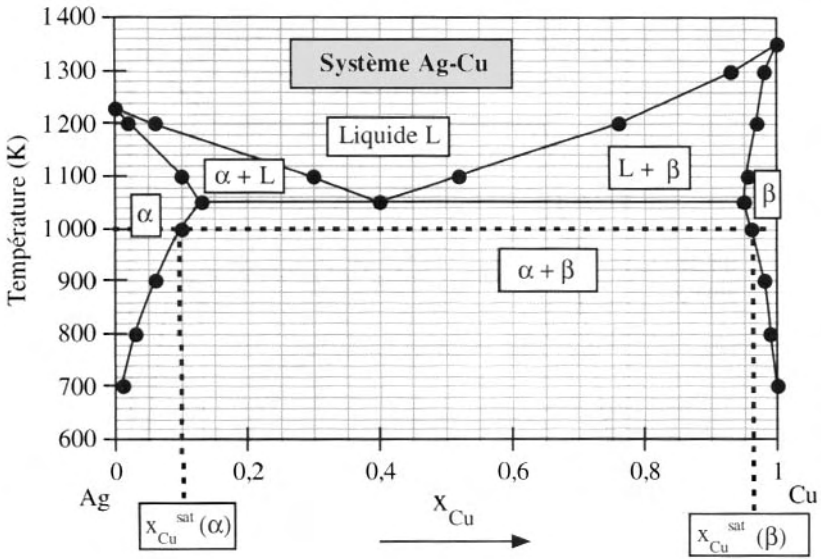


FIG. 5.22 – Système Ag (A)-Cu (B) à eutectique montrant la présence de deux solutions solides limitées α et β . A 1 000 K, la solubilité limite de Cu dans la phase α est de 10 % en mole et la solubilité limite de Ag dans la phase β est de 4 % en mole.

puisqu'il suit la loi de Henry.

Considérons alors, à la température $T_1 = 1\,000\text{ K}$, sur le diagramme de phases, le domaine biphasé compris entre les limites de solubilité de B dans A, $x_{B(\text{sat})}^\alpha$ et de solubilité de A dans B que nous désignerons par analogie $x_{B(\text{sat})}^\beta (\equiv 1 - x_{A(\text{sat})}^\beta)$. Dans ce domaine, le potentiel chimique de B est constant et l'on a :

$$\mu_{B(\text{sat})}^\alpha = \mu_{B(\text{sat})}^\beta$$

Si l'on prend le même état standard, à savoir le constituant B, solide pur, on obtient :

$$RT \ln x_{B(\text{sat})}^\alpha + RT \ln \gamma_B^\circ = RT \ln x_{B(\text{sat})}^\beta$$

d'où la valeur constante du coefficient d'activité de B dans le domaine α :

$$\gamma_B^\circ = \frac{x_{B(\text{sat})}^\beta}{x_{B(\text{sat})}^\alpha}$$

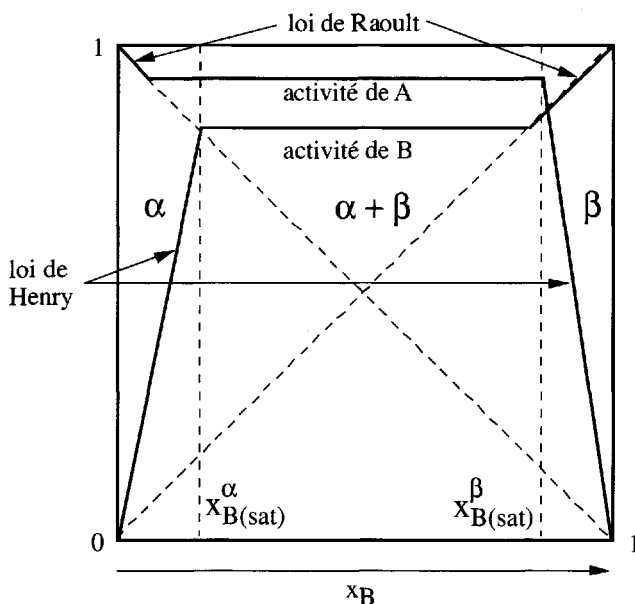


FIG. 5.23 – Comportement de l'activité de chacun des constituants A (Ag) et B (Cu) de la figure 5.22 à température constante.

On obtient les mêmes résultats avec le constituant A.

On peut calculer le coefficient d'activité des solutés à partir du diagramme de phases. Le comportement d'un tel système est reporté sur la figure 5.23.

5.7 Grandeurs molaires partielles dans les oxydes. Exemples

1 Non-stœchiométrie et activité de l'oxygène

Le schéma précédent peut être appliqué à un système métal(A)–oxygène(B) représenté sur la figure 5.24. La phase α correspond à une solution solide métal-oxygène. Cette solution solide, même peu importante, est une nécessité thermodynamique. On a vu, § 5.5, que le constituant A doit incorporer du constituant B, même en très faible quantité. La phase β représente par exemple le monoxyde MO. L'existence d'un domaine d'homogénéité caractérise un oxyde non-stœchiométrique représenté par

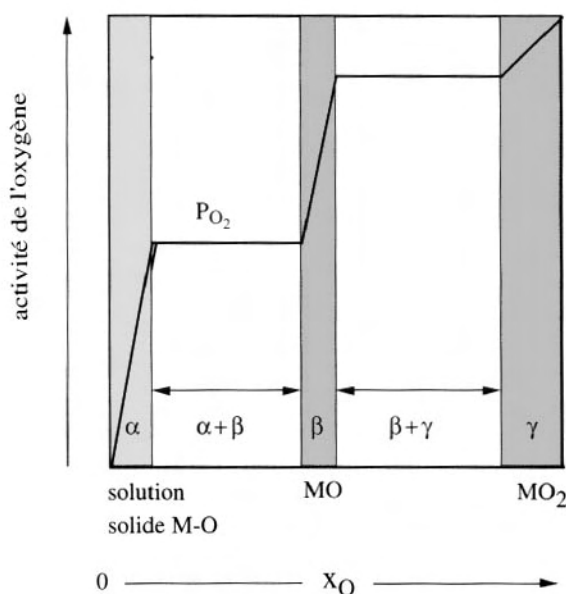


FIG. 5.24 – Equivalence de la figure 5.23 transposée à un système métal-oxygène où l'activité de l'oxygène joue le même rôle que sa pression partielle. Chacun de ces systèmes forme une solution solide, c'est-à-dire un composé non-stœchiométrique.

MO_{1±x}. Enfin, la phase γ peut représenter un oxyde du type MO₂ ou M₂O₃ ou encore M₃O₄. Là aussi, on a un oxyde non-stœchiométrique. Si l'on veut représenter ce système en fonction de la pression d'oxygène (constituant B), il est nécessaire de considérer l'équilibre :



Pour chaque point d'équilibre du diagramme, on a donc :

$$\mu_{O_2} (\text{gaz}) = 2\mu_O (\text{solide})$$

$$\mu_{O_2}^\circ + RT \ln P_{O_2} = 2(\mu_O' + RT \ln a_O)$$

Les potentiels standard de l'oxygène gazeux $\mu_{O_2}^\circ$ et de l'oxygène dans le solide μ_O' sont des constantes, à température constante, d'où :

$$a_O (\text{dans le solide}) \propto P_{O_2}$$

Le schéma de la figure 5.24 représente alors l'activité de l'oxygène remplacée par sa pression partielle en fonction de sa fraction molaire dans la phase solide, sans aller jusqu'à $x_O = 1$ (oxygène solide pur !). On voit que chaque domaine biphasé correspond à un palier de pression d'oxygène. C'est ce qui est observé expérimentalement lorsqu'on effectue l'analyse de tout système à base d'oxydes.

2 Volume molaire partiel de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium UO_{2+x}

Dans le cas des solides, un exemple intéressant est celui des oxydes auxquels on ajoute de l'oxygène. Ainsi, dans le cas du dioxyde d'uranium UO_{2+x} , il y a diminution du paramètre cristallin, ce qui caractérise une variation de volume plus faible que prévu. Ce comportement peut être interprété de la manière suivante : l'incorporation d'oxygène supplémentaire se traduit par le passage de certains atomes d'uranium de la valence 4 à la valence 6 ; ils possèdent un rayon ionique plus faible et une charge plus élevée que dans le dioxyde stœchiométrique et, par conséquent, une interaction électrostatique plus forte entre ions uranium et ions oxygène apparaît. Ce dioxyde est l'un des combustibles potentiels des centrales nucléaires et ce comportement a été soigneusement étudié. Sur la figure 5.25, on a porté la valeur du volume molaire d'une solution solide UO_2 (constituant 1) en fonction du nombre de mole x du constituant 2 qui est l'*oxygène additionnel*, le nombre de mole du constituant 1 étant supposé constant et égal à 1, ainsi que la température et la pression. Pour chaque valeur de la composition, le volume molaire partiel du constituant 2 peut être obtenu à partir de la pente de la tangente à la courbe pour cette composition, ici $n_2 = x = 0,12$.

De même, dans le cas des supraconducteurs à haute température critique à base de mercure ou de bismuth, l'adjonction d'oxygène se traduit également par une diminution des paramètres cristallins, c'est-à-dire une contraction du réseau cristallin.

3 Enthalpie et enthalpie libre molaires partielles de mélange de l'oxygène dans le système $NbO_2-Nb_2O_5$

Pratiquement, ce sont les grandeurs relatives à l'oxygène qui sont prises en compte, à savoir l'enthalpie libre molaire partielle de mélange $g_{O_2}^m = \mu_{O_2}^m = RT \ln P_{O_2}$ et l'enthalpie molaire partielle de mélange $h_{O_2}^m$. La première se mesure directement à l'aide de dispositifs permettant de fixer la pression partielle d'oxygène P_{O_2} , soit directement avec de

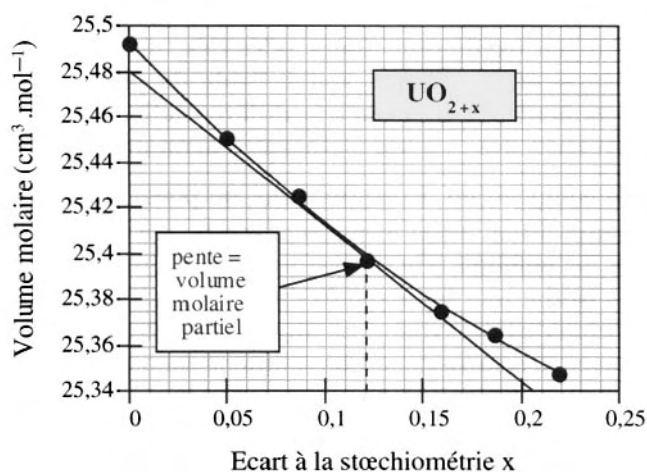


FIG. 5.25 – Variation du volume molaire de l'oxyde non-stœchiométrique UO_{2+x} , considéré comme une solution solide de UO_2 (1) et d'oxygène additionnel (2). Le volume molaire partiel de l'oxygène est obtenu, pour une composition quelconque x , en traçant la tangente à la courbe pour cette composition x .

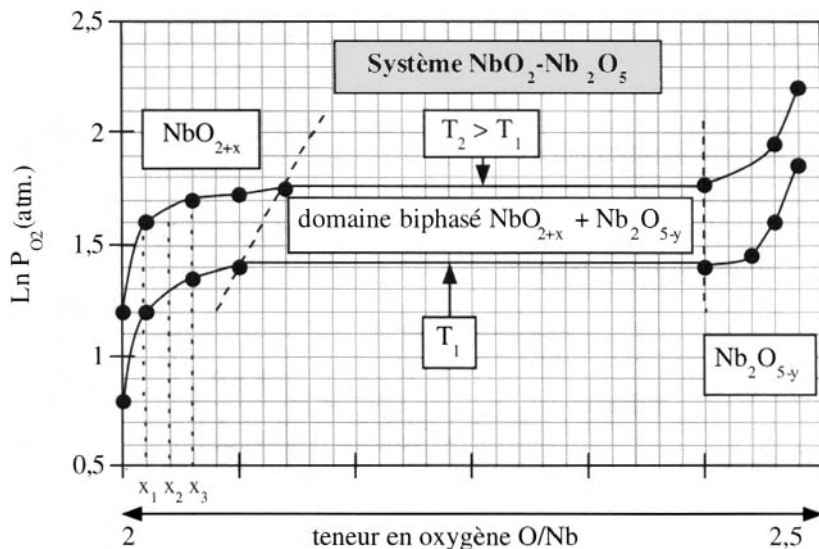


FIG. 5.26 – Courbes donnant $\text{Ln } P_{\text{O}_2} = \frac{g_{\text{O}_2}^m}{RT}$ en fonction de la teneur en oxygène dans le système $\text{NbO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Chacun de ces oxydes constitue une phase non-stœchiométrique. La première contient un excès d'oxygène NbO_{2+x} tandis que la seconde contient un déficit d'oxygène $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$.

l'oxygène pur ou des mélanges oxygène-gaz inerte (azote ou argon), soit à l'aide de mélanges oxydo-réducteurs ($\text{CO}-\text{CO}_2$ ou $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$). Cette grandeur peut aussi être mesurée, soit à l'aide de piles à électrolyte solide, soit directement par calorimétrie différentielle, ou bien encore, calculée par dérivation des courbes isothermes donnant $g_{\text{O}_2}^m = RT \ln P_{\text{O}_2}$ en fonction de la composition. Pratiquement, on porte $\ln P_{\text{O}_2} = \frac{g_{\text{O}_2}^m}{RT}$ en fonction de la composition. Nous avons représenté, sur la figure 5.26, le système dioxyde de niobium NbO_2 - pentaoxyde de niobium Nb_2O_5 sous forme de courbes isothermes $\log P_{\text{O}_2} = f(\text{O}/\text{Nb})$. Ce système possède deux domaines de solutions solides NbO_{2+x} et $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ dans lesquels la pression d'oxygène varie avec la composition. Ces solutions solides sont des oxydes non-stoechiométriques. Entre ces deux domaines monophasés se trouve un palier (plateau) de pression d'oxygène P_{O_2} correspondant à un système biphasé. Ce diagramme permet de caractériser les principales grandeurs thermodynamiques de mélange de l'oxygène dans le système :

- ♦ l'enthalpie libre molaire partielle de mélange de l'oxygène, mesurée directement à partir de la pression partielle d'oxygène :

$$g_{\text{O}_2}^m = \mu_{\text{O}_2}^m = RT \log P_{\text{O}_2}$$

(Cette grandeur est parfois représentée par $\overline{\Delta G}(\text{O}_2)$ dans la littérature)

- ♦ l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène $h_{\text{O}_2}^m$ s'obtient selon deux méthodes :

- a) par dérivation de $\mu_{\text{O}_2}^m = RT \ln P_{\text{O}_2}$ exprimée en fonction de $1/T$ à composition constante

$$\text{puisque } h_{\text{O}_2}^m = \left[\frac{\partial \left(\frac{g_{\text{O}_2}^m}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_x = R \left[\frac{\partial \ln P_{\text{O}_2}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_x$$

Pour cela, à partir du réseau d'isothermes $\ln P_{\text{O}_2} = f(x)$, où x est la teneur en oxygène du MO_x , on trace les courbes $R \ln P_{\text{O}_2}$ en fonction de $1/T$ aux compositions constantes $x_1, x_2, x_3 \dots$

La pente de la tangente en tout point de la courbe permet d'obtenir $h_{\text{O}_2}^m$ pour chaque composition à chaque température, comme on l'a

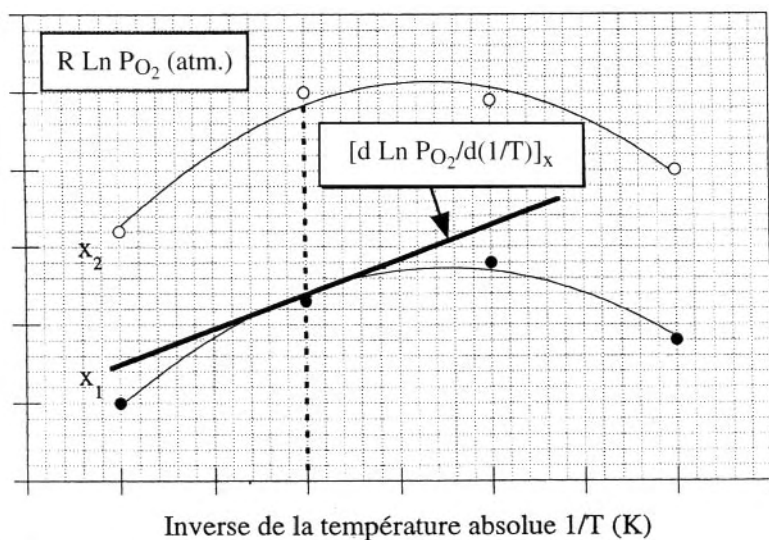


FIG. 5.27 – On a porté $R \ln P_{O_2}$ en fonction de $1/T$ pour deux valeurs x_1 et x_2 de l'écart à la stœchiométrie dans le cas du dioxyde de niobium NbO_{2+x} présenté figure 5.26. La valeur de la pente de la tangente à la courbe donne l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène.

représenté sur la figure 5.27. On peut alors tracer $h_{O_2}^m$ en fonction de x pour les différentes températures étudiées,

- b) par mesure directe, grâce à la calorimétrie à haute température. Pour cela, on place dans une enceinte calorimétrique fermée dans laquelle on a fait le vide, une petite quantité (quelques grammes) d'un composé tel qu'un oxyde stœchiométrique (par exemple NbO_2). Puis, on introduit successivement de petites quantités d'oxygène δn_{O_2} de manière à décrire le domaine de composition. A chaque introduction d'oxygène, il se produit un dégagement de chaleur δq que l'on mesure. Si la quantité d'oxygène introduite à chaque fois est de l'ordre de $2 \text{ à } 10 \cdot 10^{-6}$ mole pour une quantité d'oxyde qui varie de $2 \text{ à } 10 \cdot 10^{-2}$ mole, le dégagement de chaleur varie de 0,5 à 2 calories. Ces mesures liées à de très faibles quantités de chaleur sont effectuées dans un microcalorimètre. On peut montrer que $h_{O_2}^m \approx \frac{\delta q}{\delta n_{O_2}}$.

Les résultats obtenus par l'une et l'autre méthode peuvent être schématisés sur la figure 5.28.

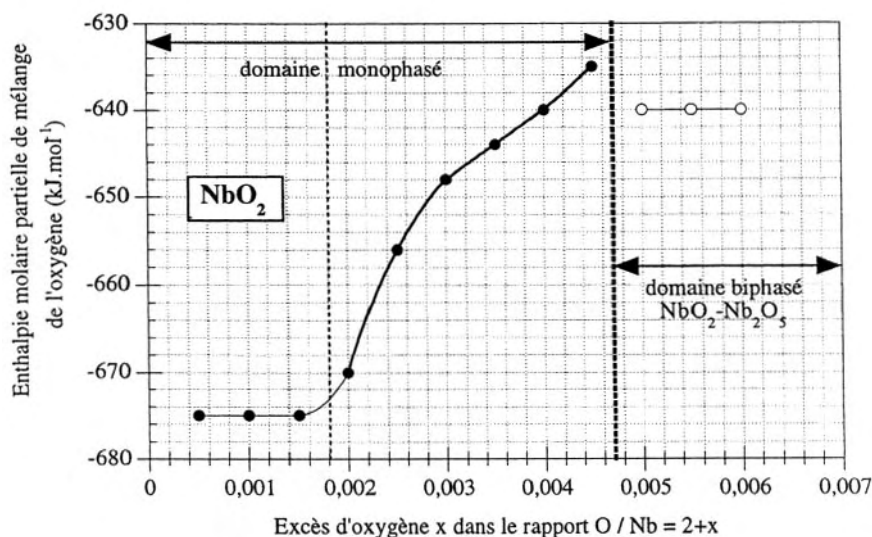


FIG. 5.28 – Enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans le dioxyde de niobium NbO_{2+x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x . On observe un premier domaine (A) où la valeur de l'enthalpie est constante : l'oxygène additionnel suit la loi de Henry. Puis, dans un deuxième domaine (B), on observe une valeur qui évolue avec x , indiquant une interaction entre ces oxygènes excédentaires. Lorsque le domaine biphasé apparaît, on observe à nouveau un plateau.

Analysons ces résultats. Pour cela, considérons que le système est caractérisé par un solide qui est, par exemple, NbO_2 stœchiométrique dans lequel on ajoute de l'oxygène, formant ainsi un oxyde non-stœchiométrique NbO_{2+x} . Le système est donc formé de 2 constituants, NbO_2 et l'oxygène additionnel. Pour les faibles valeurs de x , on a un domaine monophasé, puis il apparaît une deuxième phase (Nb_2O_5). Le domaine monophasé peut être décomposé en deux sous-domaines A et B.

- Dans le domaine A, les atomes d'oxygène additionnel sont en solution diluée et sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir entre eux. Ils interagissent uniquement avec le réseau du dioxyde stœchiométrique. Ils suivent la loi de Henry. L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène est une constante.
- Dans le domaine B, les atomes d'oxygène supplémentaires deviennent suffisamment nombreux pour interagir et $h_{O_2}^m$ varie avec la composition.
- Puis, une deuxième phase (Nb_2O_5) apparaît et $h_{O_2}^m$ redevient constant.

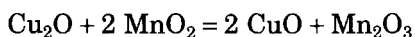
Exercices

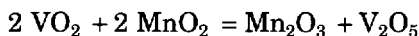
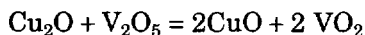
Exercice 5.1

- 1°) Les enthalpies libres standard de formation des oxydes supérieurs de vanadium, de manganèse et de cuivre sont réunies dans le tableau suivant. En déduire les valeurs de $\Delta G(\text{O}_2) = RT \ln P_{\text{O}_2} = g^{\text{m}}(\text{O}_2)$ pour les couples $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$ et $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$. Tracer le diagramme d'Ellingham pour ces trois couples.

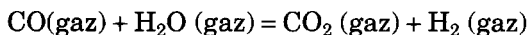
Tempé- rature (K)	ΔG_f° (VO_2) (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (V_2O_5) (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (Mn_2O_3) (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (MnO_2) (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (Cu_2O) (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (CuO) (kJ.mol ⁻¹)
300	-158	-341	-210	-111	-36	-32
400	-153,5	-331	-204	-107	-34	-29
500	-150	-320	-198	-102	-33	-27
600	-145,5	-310	-192	-98	-31	-25
700	-142	-300	-185	-94	-29	-23
800	-138	-290	-180	-89	-27	-20
900	-134	-280	-174	-85	-25	-18
1000	-130,5	-272	-167	-81	-23	-16
1100	-127	-264	-161	-77	-21	-14
1200	-123	-256	-155	-73	-19	-12
1300	-119,5	-248	-148	-68	-18	-10
1400	-116	-240	-142	-64	-16	-8

- 2°) Déterminer à quelle température ces équilibres sont observés dans l'air et l'argon industriel [$P(\text{O}_2) \approx 10^{-5}$ atm].
- 3°) On voudrait préparer la pérovskite triple $\text{A}_3\text{MnVCuO}_9$. Pour cela, on dispose d'oxydes de manganèse (Mn_2O_3 et MnO_2), de vanadium (VO_2 et V_2O_5) et de cuivre (Cu_2O et CuO) d'une part, et d'oxydes de strontium SrO et de lanthane La_2O_3 , d'autre part, pour jouer le rôle de l'élément A. On rappelle que les valences de Sr(II) et La(III) sont fixes. Discuter les conditions de température, le choix de l'élément A et la pression d'oxygène pour fabriquer ces pérovskites. On choisira l'air et l'argon industriel comme atmosphères de synthèse.
- 4°) Prévoir le sens des réactions effectuées en tubes scellés :



**Exercice 5.2**

Calculer la constante de la loi d'action des masses à 800 K pour la réaction :



Données :

	ΔH°_{298} (J.mol ⁻¹)	S°_{298} (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO ₂	-393 436	213,4
H ₂	0	130,4
H ₂ O	-241 595	171,8
CO	-110 417	197,7

On comparera avec la valeur calculée en tenant compte des C_p (K = 4,07) pour $\Delta G^\circ_{800} = -9343,9 \text{ J.mol}^{-1}$.

Exercice 5.3

- 1°) Peut-on fondre sans risque du calcium, du lithium dans une nacelle de magnésie MgO ?
- 2°) L'oxyde de titane TiO₂ peut-il être réduit par le carbone à 1 200 °C ? Si oui, dans quelles conditions ?
- 3°) Quelles proportions relatives d'hydrogène et de vapeur d'eau faudra-t-il utiliser pour obtenir une pression partielle d'oxygène égale à celle déterminée en 2°) ?

Exercice 5.4

- 1°) Déterminer et représenter graphiquement, en fonction de la température, l'enthalpie libre ΔG_d de dismutation de FeO en Fe et Fe₃O₄. On négligera les écarts à la stœchiométrie et les chaleurs spécifiques. Données à 1 000 K, en J.mol⁻¹ :

	$\Delta H^\circ_{f 1 000}$	$\Delta G^\circ_{f 1 000}$
FeO	-262 504	-198 760
Fe ₃ O ₄	-1 085 546	-789 602

2°) On donne les enthalpies standard de formation des oxydes suivants à 298 et 1 200 K en J.mol⁻¹ :

	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
298 K	-243 070	-1 011 560	-739 024
1000 K	-185 800	-729 830	-510 800

- Tracer le diagramme d'Ellingham relatif aux équilibres entre ces oxydes. Pourquoi les droites relatives aux équilibres Fe/FeO et FeO/Fe₃O₄ se coupent-elles ? A quoi correspond la température de leur intersection ?
- Calculer les pressions d'oxygène P_{O₂} en équilibre avec les systèmes Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄ et Fe₂O₃ à 1 200 K.

Tracer l'isotherme P_{O₂} = f(composition O/Fe).

- A l'aide des abaques de l'annexe 5.2, où sont portées P_{O₂} = constante tracées sur le graphe T(°C) = f(log₁₀ P_{CO₂}/P_{CO}), situer sur l'isotherme à 1 200 K, les horizontales correspondant aux rapports P_{CO₂}/P_{CO} = 1/100, 1 et 100. Dire si ces mélanges gazeux sont oxydants ou réducteurs pour les oxydes précédents.

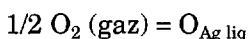
Exercice 5.6

On veut utiliser une masse d'argent comme point fixe pour étalonner un thermocouple. La solubilité de l'oxygène dans l'argent a été déterminée expérimentalement à 962 °C. Pour 100 g d'argent, on obtient les résultats suivants :

pression d'O ₂ en mm de Hg	128	488	760	1203
oxygène dissous en cm ₃	93,5	180,3	222	284,1

- Montrer que la dissolution de l'oxygène dans l'argent vérifie la loi de Sievert P_{O₂} = k(x_O)² dans le domaine des faibles concentrations.
- Déduire des résultats précédents l'erreur que l'on peut faire, dans l'étalonnage d'un thermocouple, en déterminant le point de fusion de l'argent à l'air libre. On donne :
 - température de fusion de l'argent pur : 960,8 °C ;
 - enthalpie de fusion de l'argent pur : 11 255 J.mol⁻¹.

On écrira le processus de dissolution de l'oxygène dans l'argent liquide :



Exercice 5.7

Considérons le système Mg-Cd pour lequel on donne les grandeurs thermodynamiques exprimées en calories.mol⁻¹.

x_{Mg}	$\Delta H = h^m$	$\Delta H_{\text{Cd}} = h^m_{\text{Cd}}$	$\Delta H_{\text{Mg}} = h^m_{\text{Mg}}$
0	0	0	-2200
0,1	-300	55	-3515
0,2	-655	35	-3415
0,3	-975	-135	-2935
0,4	-1200	-530	-2210
0,5	-1300	-1190	-1410
0,6	-1245	-2010	-730
0,7	-1055	-2800	-305
0,8	-760	-3410	-100
0,9	-400	-3860	-18
1	0	-4130	0

- 1°) Calculer la chaleur échangée avec le milieu extérieur lorsque l'on synthétise la solution solide contenant 1 mole de Cd et 4 moles de Mg.
- 2°) On donne les activités et les coefficients d'activité des deux constituants. Dire si ces solutions forment des solutions régulières. Si oui, dans quel domaine de compositions ?
- 3°) Donner l'expression du logarithme du coefficient d'activité de Cd dans le domaine où la solution est régulière. En déduire celle du logarithme du coefficient d'activité de Mg et calculer l'énergie d'interaction.

x_{Mg}	γ_{Mg}	γ_{Cd}	a_{Mg}	a_{Cd}
0	0,345	1.00	0.00	1.00
0,1	0.044	0.989	0.0044	0.890
0,2	0.0625	0.927	0.0125	0.7415
0,3	0.1035	0.779	0.0310	0.5455
0,4	0.1905	0.559	0.0762	0.335
0,5	0.346	0.343	0.173	0.1715
0,6	0.5555	0.193	0.3332	0.0770
0,7	0.771	0.105	0.5395	0.0315
0,8	0.914	0.063	0.7310	0.0125
0,9	0.983	0.042	0.885	0.0042
1	1.000	0.032	1.000	0.000

Exercice 5.8

On veut éliminer l'oxygène dissous dans le nickel pour obtenir un métal ultra pur. Pour cela, on fait circuler, sous la pression atmosphérique, un courant d'hydrogène sur le métal chauffé à 800 °C. Au préalable, le courant gazeux passe sur des copeaux de zirconium chauffés à la même température. La solubilité de l'oxygène dans le nickel en équilibre avec l'oxyde NiO, à cette température, est de 0,019% en masse. En supposant que la concentration de l'oxygène dissous dans le nickel suit la loi de Henry, calculer le % d'oxygène résiduel après balayage par l'hydrogène en supposant que l'équilibre est atteint.

Données :

$$\Delta G_f^\circ(\text{ZrO}_2 \text{ solide}) = -1\,087\,600 - 7,868\,T \ln T + 247,35\,T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

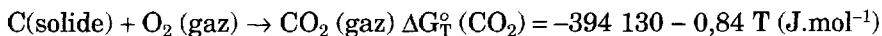
$$\Delta G_f^\circ(\text{NiO solide}) = -244\,550 + 98,533\,T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Exercice 5.9

Le pourcentage de carbone dissous dans le fer peut être fixé par des mélanges gazeux CO_2 -CO. On a ainsi obtenu à 1 000 °C, sous une pression de une atmosphère, les résultats suivants :

% en masse de C	0,13	0,45	0,74	0,96	1,23	1,4
Pression de CO(atm)	0,891	0,966	0,9807	0,9862	0,9902	0,9919

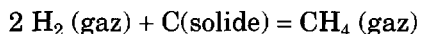
- 1°) Calculer l'activité a_C du carbone dans les différentes solutions solides en prenant comme état standard le graphite solide pur. On donne les expressions des ΔG_T° de réactions :



Ainsi que : C = 12 et Fe = 56

- 2°) Calculer la fraction molaire x_C du carbone pour chacune de ces compositions. Tracer la courbe $a_C = f(x_C)$. En déduire la solubilité maximum dans la solution solide fer-carbone appelée austénite. Tracer la courbe donnant le coefficient d'activité γ_C du carbone.
- 3°) Exprimer la relation entre a_C , γ_C , a'_C et γ'_C où a'_C et γ'_C sont l'activité et le coefficient d'activité du carbone quand on prend comme état standard le carbone en solution infiniment diluée (graphite pur dans une solution hypothétique qui suivrait la loi de Henry). Vers quelle valeur tend γ_C quand x_C tend vers 0 ? En déduire les valeurs de a'_C et tracer $a'_C = f(x_C)$.

4°) La constante d'équilibre pour le couple de transformations :



a pour valeur, à 1 000°C, $K = 9,6 \cdot 10^{-3}$.

- Calculer la fraction molaire et le pourcentage en masse du carbone dans un échantillon d'austénite en équilibre à 1 000 °C avec un mélange gazeux contenant 99,5 % en mole d'hydrogène, sous une pression de 1 atmosphère.
 - Une austénite à 0,4 % en masse de carbone (acier) est soumise à un mélange gazeux contenant 99,5 % en mole d'hydrogène, sous une pression de 2 atmosphères. Cet acier sera-t-il carburé ou décarburé ?
- 5°) L'étude de l'équilibre de l'austénite avec des mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ donne des résultats qui peuvent être représentés à toutes températures, avec une bonne précision, par la relation :

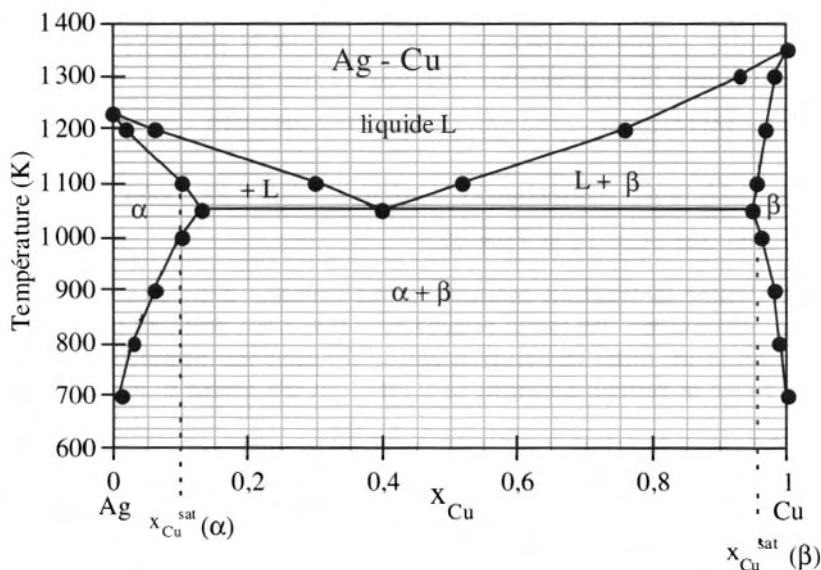
$$\ln a_c = \ln (x_c/x_{\text{Fe}}) + 6,6(x_c/x_{\text{Fe}})$$

où a_c est l'activité du carbone et x_c et x_{Fe} respectivement les fractions molaires du carbone et du fer.

En déduire l'expression de l'activité du fer.

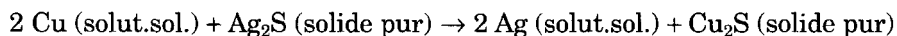
Exercice 5.10

1°) Considérons le diagramme de phases du système binaire Ag-Cu établi à pression constante :



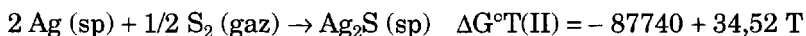
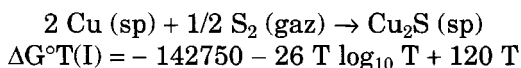
- a) On refroidit un liquide de composition $x_{\text{Cu}} = 0,2$. Décrire ce qui se passe lors du refroidissement ; donner, en particulier, l'allure du thermogramme et préciser la variance du système. Donner la composition des phases en présence à 1 000 K ainsi que leurs pourcentages respectifs.
- b) En supposant que la solubilité du cuivre dans l'argent (phase α) dépend linéairement de la fraction molaire, quelle est la teneur en cuivre dans la solution solide à 1 150 K ?
- c) On prend un barreau d'argent contenant 10 % en mole de cuivre. Ce barreau est porté à 1 150 K. Le liquide et le solide sont alors séparés. Quel est le pourcentage de cuivre restant ? Le barreau est alors refondu à 1 300 K. Lors du refroidissement, à quelle température la nouvelle phase solide apparaîtra ? Quelle sera sa composition ? Ce processus de purification est appliqué dans la fusion de zone.
- d) Donner l'expression du coefficient d'activité du cuivre dans la phase α , à 1 000 K. On précisera l'état standard choisi pour définir cette activité du cuivre. Quelle est sa valeur au maximum de solubilité ? En déduire celle de l'argent. Tracer le diagramme activité = f(composition).

2°) A 700 K, la solubilité maximale du cuivre dans l'argent en solution solide est $x_{\text{Cu}}^{\text{max}} = 10^{-2}$ où x_{Cu} est la fraction molaire du cuivre dans la solution. On suppose que, dans le domaine de composition $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 10^{-2}$, le cuivre suit la loi de Henry. Dans un processus de purification de l'argent obtenu à partir de minerais cuprifères, on extrait le cuivre par action du sulfure d'argent Ag_2S qui se transforme en sulfure de cuivre Cu_2S suivant la réaction :



Cette réaction est effectuée en atmosphère inerte (azote ou argon). Que devient la solubilité maxima du cuivre dans l'argent en présence des deux sulfures ?

On donne les enthalpies libres standard des réactions en J.mol^{-1} :



- 3°) Un expérimentateur veut déterminer la température de fusion de l'argent et il utilise un métal contenant du cuivre dont la teneur

est $x_{\text{Cu}} = 10^{-2}$. Quelle erreur va-t-il commettre ? On supposera que le solide qui se dépose est Ag(sp). La température réelle de fusion de l'argent est 961 °C et l'enthalpie de fusion est $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}) = 11\,244 \text{ J.mol}^{-1}$. On rappelle la relation fondamentale de la cryoscopie :

$$\ln a_{\text{Ag}}^R \approx \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T_f^\circ} - \frac{1}{T_f} \right]$$

où T_f est la température de solidification commençante de la solution et T_f° la température de solidification de Ag liquide pur.

En réalité, le solide qui se dépose est une solution solide riche en Ag. Le résultat du calcul précédent donne-t-il une valeur plus faible ou plus forte que le ΔT expérimental ? Expliquez par un raisonnement simple sans faire de calcul.

4°) On donne les grandeurs thermodynamiques standard à 298 K :

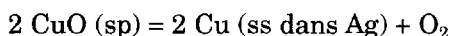
	O ₂ gaz	Cu solide	Cu ₂ O solide	Ag solide	Ag ₂ O solide	CuO solide
$\Delta H_{f298}^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$			-163 000		-30 500	-154 660
$S_{f298}^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	205	33,4	93,6	42,6	125	42,6

On donne également l'enthalpie de fusion du cuivre 12 960 J.mol⁻¹ à sa température de fusion (1 083 °C).

On enferme, dans un réacteur vidé de son air, une quantité suffisante d'oxyde cuivrique CuO en excès que l'on porte à 1 100 K. Quelles sont les valeurs des pressions partielles d'oxygène P_{O_2} correspondant aux divers équilibres que l'on peut envisager ? Lorsque la quantité de CuO de départ est suffisante, quelles sont les phases solides en présence et quelle est la P_{O_2} à l'équilibre ?

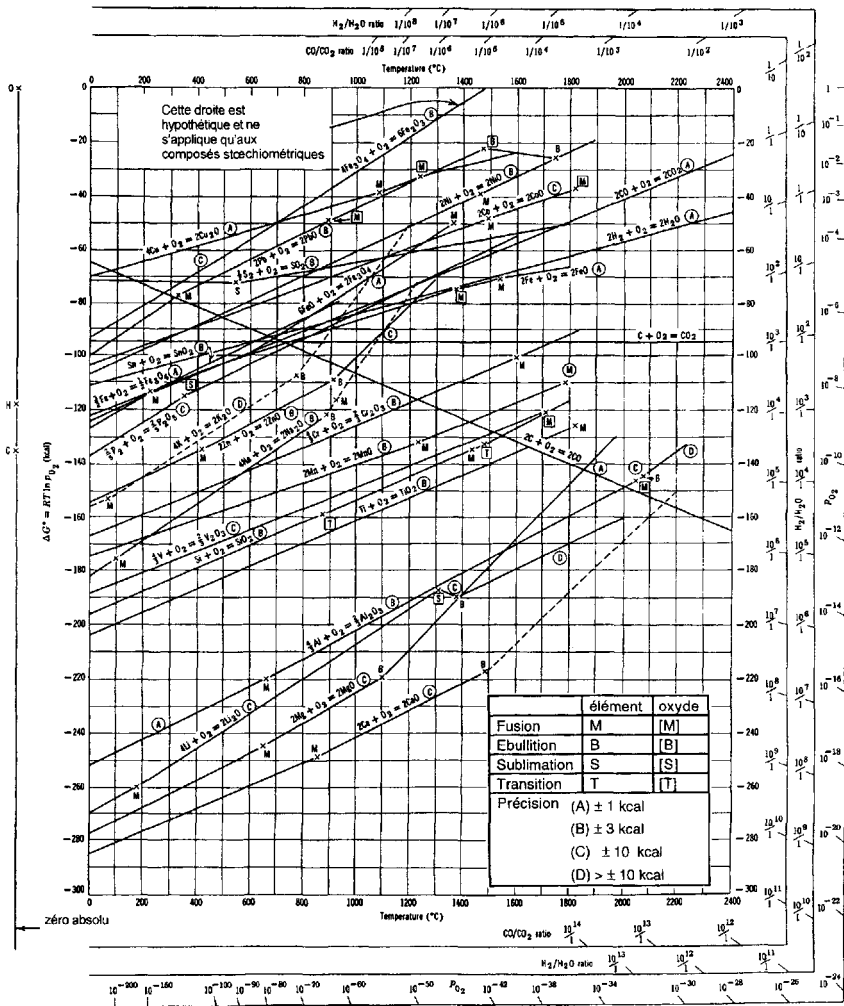
On refait l'expérience précédente en plaçant l'oxyde CuO en excès dans une nacelle d'argent.

- L'argent est-il oxydé ?
- Montrer que la présence d'Ag peut permettre à l'équilibre :

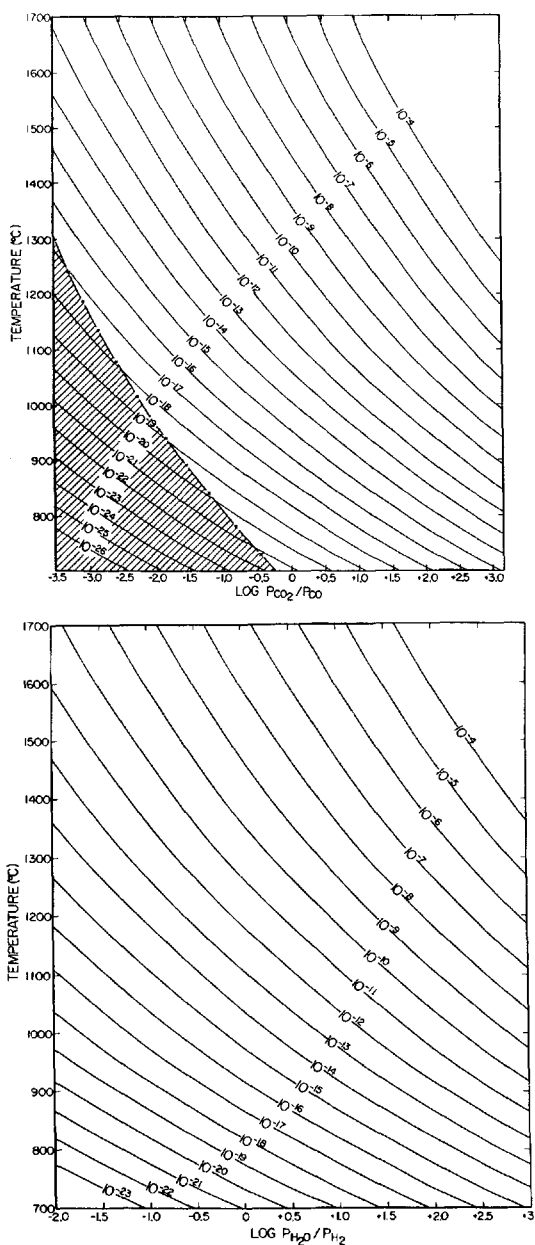


de se produire.

- Pour quelle valeur de l'activité de Cu la coexistence des trois phases solides Cu, Cu₂O et CuO peut-elle être observée ?



ANNEXE 5.1 - Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de quelques oxydes en fonction de la température. Les valeurs de ΔG° sont exprimées en kcal.mol⁻¹. D'après F.-D. Richardson et J.-H.-E. Jeffes, *Journal of Iron Steele Institution*, **160**, 261 (1948).



ANNEXE 5.2 - Abaques Températures-logarithmes des rapports $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ou $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$. Les courbes indiquent les valeurs de $P_{\text{O}_2} = \text{constante}$. La partie grisée de la figure supérieure correspond à de fortes concentrations en monoxyde de carbone conduisant à la décomposition de Boudouard : $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

Chapitre 6

Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques

L'EXISTENCE d'un arrangement ordonné des atomes dans un solide avait été pressentie, dès le XVIII^e siècle, par les minéralogistes tels que Haüy pour expliquer la morphologie régulière des cristaux. Cette hypothèse fut confirmée par les premières expériences effectuées par Laue (1912) consécutives à la découverte des rayons X.

En fait, cet état parfaitement ordonné n'existe qu'à zéro kelvin car il représente l'état de plus basse énergie. Si la température s'élève, les atomes, soumis à l'agitation thermique, peuvent se déplacer et un certain degré de désordre apparaît. En principe, tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut. Les défauts créés dans un solide supposé idéalement pur au point de vue chimique sont appelés **intrinsèques**. Par contre, un élément étranger apparaissant comme impureté dans la matrice d'un constituant majoritaire sera un défaut **extrinsèque**. Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont **ponctuels**, par opposition aux défauts **ordonnés** formant des défauts **étendus** (plans de cisaillement cristallographiques).

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

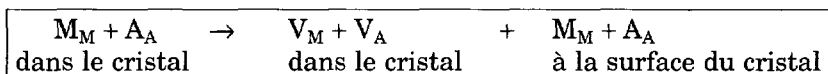
Le formalisme de ces défauts a été développé par Schottky et Wagner dès 1930, suivis par un certain nombre de chercheurs qui ont apporté chacun leur représentation. Actuellement, c'est le formalisme de **Kroger et Vink** qui est utilisé en Chimie et que nous utiliserons. On considère le cristal comme constitué d'atomes ordonnés sans faire d'hypothèse sur

le type de liaisons entre ces atomes. En effet, dans les composés que nous étudierons, la liaison peut évoluer, de la nature purement covalente à la nature fortement ionique, avec une infinité d'intermédiaires. Aussi, on simplifie le problème en considérant que chaque élément du cristal est une entité électriquement neutre, l'état de référence étant le cristal parfait, ce qui peut s'imaginer en choisissant une limite convenable entre les éléments constitutifs du cristal. Cette manière de procéder a l'avantage de rendre la discussion indépendante du type de liaison et de traiter des cristaux tels que Si ou Ge aussi bien que NaCl ou Cu₂O. 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, ...) et n = 1.

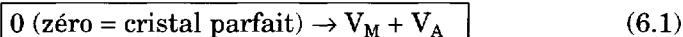
6.1 Défauts intrinsèques

1 Désordre de Schottky-Wagner. Lacunes

Ces défauts correspondent à des sites qui, occupés dans le cristal parfait, deviennent inoccupés dans le cristal réel. Ce sont des **lacunes**, représentées par V (anglais : *vacancy*). Dans un cristal stœchiométrique MA, la formation des lacunes anioniques et cationiques est simultanée. Elle correspond au départ vers la surface des atomes correspondants. Ce processus, schématisé sur la figure 6.1, s'écrit de la manière suivante :



Un anion A et un cation M du cristal migrent à la surface laissant leurs sites vides symbolisés par V_A et V_M. Les indices correspondent à l'entité qui occupe le site dans le cristal parfait. On peut remarquer que la formation des lacunes correspond à une augmentation du nombre des sites cristallins. En éliminant, de part et d'autre du signe égal, M_M et A_A, puisqu'ils appartiennent au même cristal, la réaction de formation de ces défauts peut s'écrire :



Ce type de défauts est observé dans NaCl, TiO, BeO, CaO, SrO, CsCl (I, Br).

2 Désordre de Frenkel. Interstitiels

Nous avons vu que, 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

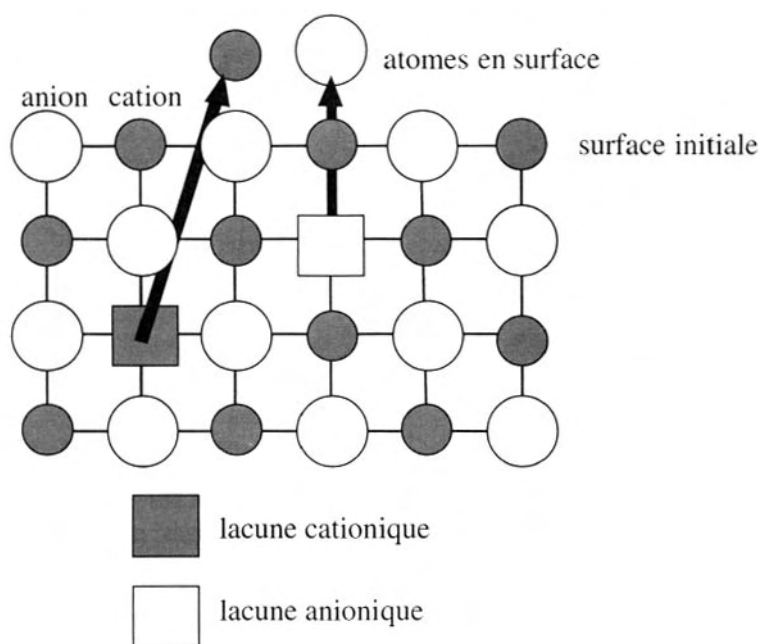
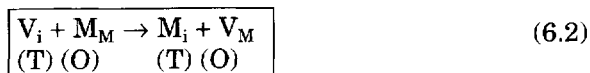


FIG. 6.1 – Processus de formation d'une paire de lacunes anionique et cationique par départ d'un anion et d'un cation à la surface du solide.

s'élève, les cations se déplacent et peuvent venir occuper les sites tétraédriques vides, considérés comme des sites interstitiels par rapport au cristal parfait. La réaction de passage d'un cation d'un site normal sur un site interstitiel vide symbolisé par V_i (schématisé sur la figure 6.2) s'accompagne de la formation simultanée d'une lacune cationique et s'écrit :



On a observé des interstitiels :

- anioniques dans CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , UO_2 , ZnO , CeO_2 , ThO_2 ;
- cationiques dans AgCl , AgBr , NaNO_3 , KNO_3 .

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

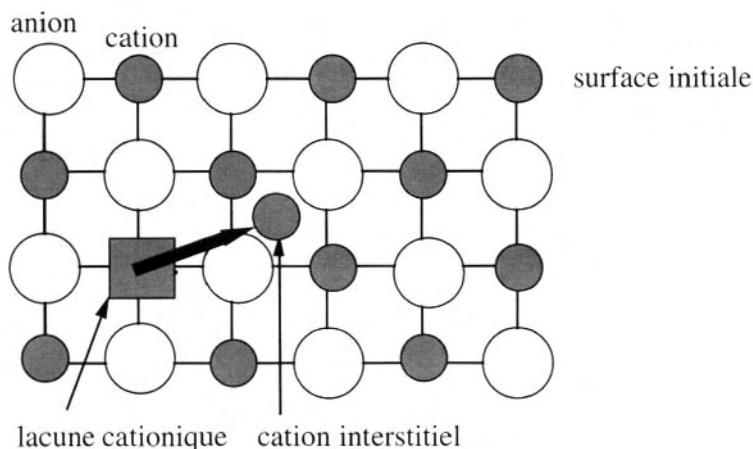


FIG. 6.2 – Processus de formation d'un cation interstitiel par départ de ce cation du site cristallographique qu'il occupe dans le cristal parfait pour aller se placer sur un site interstitiel. Le site qu'il occupait initialement est devenu lacunaire.

cas d'un interstitiel anionique, le défaut est quelquefois appelé **anti-Frenkel** (cas de LaH_2 , CeH_2 ...).

3 Désordre d'antistrukture

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



Dans chacun de ces types de défauts, les entités formées peuvent être réparties au hasard dans le cristal ou associées sur deux sites adjacents par effet électrostatique.

Toutes les entités qui viennent d'être considérées, cations, anions, lacunes et interstitiels, constituent des **éléments de structure**.

4 Défauts électroniques

Les composés ioniques isolants, où un métal électropositif est combiné à un non-métal très électronégatif, peuvent être étudiés dans un modèle de bandes (cf. chapitre 3) que nous détaillerons plus loin pour

les composés ioniques (cf. chapitre 9). Dans ce cas, à zéro kelvin, la dernière bande totalement occupée, d'énergie la plus élevée, est la bande de valence (B.V.) qui appartient à l'anion et qui est la bande $\sigma_p + \pi_p$ de l'oxygène ou de l'halogène dans le cas des oxydes et des halogénures. La bande suivante, totalement vide, est la bande de conduction (B.C.) ; elle est formée à partir des orbitales vides du métal et correspond à la bande σ_s dans le cas des éléments non de transition (alcalins, alcalino-terreux) ou à la bande t_{2g} (éléments d^0) dans le cas des éléments de transition. Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite de largeur énergétique E_g . Dans les composés isolants purs et stoechiométriques, 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.

Comment les électrons peuvent-ils être considérés comme des défauts ? Nous avons vu que la B.V. était totalement pleine et la B.C. totalement vide, mais ceci n'est valable qu'au zéro absolu. Comme dans le cas des atomes, l'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés situés dans la bande de conduction. Là, un grand nombre d'états vides peuvent accueillir ces électrons qui, soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la B.V. vidés de leurs électrons participent à la conduction en tant que trous (représentés par « h » = *hole*). La réaction de formation de ces paires électrons-trous, par agitation thermique ou à partir d'une excitation optique $h\nu > E_g$, s'écrit :



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

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

- atomes étrangers au cristal (impuretés) ;
- phonons ou vibrations du réseau ;
- associations phonon + électron appelées polarons, qui assurent la conductivité électrique de la plupart des composés ioniques, en particulier des oxydes.

6.2 Défauts neutres et chargés.

Charge effective

En réalité, le site M est occupé par un métal qui se trouve sous la forme d'un cation, tandis que A est un anion. On supposera, pour simplifier, que le composé est totalement ionique, ce qui est une approximation pratique pour les composés que nous étudierons. On parlera alors de charge formelle entière. Ces charges sont admises depuis longtemps (+1 pour Li, Na, K ; +2 pour Mg, Ca, Sr, Ba ; -1 pour F, Cl, I, Br ; -2 pour O, S, etc.). Mais, nous avons dit, dans l'introduction, que les entités qui constituent le cristal étaient électriquement neutres dans le cristal parfait. Pour formuler cette approche, on définit la charge de l'entité occupant un site par rapport à la charge **formelle** de l'élément occupant ce site et correspondant à la structure parfaite.

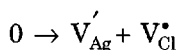
On appelle **charge effective** la différence entre la charge de l'entité occupant le site dans le cristal réel et la charge formelle de l'entité occupant le site dans le cristal parfait.

On note par prime (') les charges effectives négatives et par des points (•) les charges effectives positives. Ainsi, dans un cristal parfait, les atomes M sur les sites M et les atomes A sur les sites A, que nous qualifierons de « normaux », ont des charges effectives nulles représentées par (x). On écrira donc M_M^x et A_A^x , sans se préoccuper de la charge réelle des atomes ionisés, partiellement ou non. La réaction de formation des lacunes (6.2) s'écrit alors :



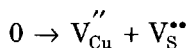
Toutes les entités seront, par la suite, affectées de leur charge effective. Exemples :

- a) 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.

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_2 , Na^+ vient remplacer Ca^{2+} d'où Na'_{Ca} ;
- de valence supérieure : CaCl_2 dans NaCl d'où $\text{Ca}^{\bullet}_{\text{Na}}$.

c) Impuretés anioniques :

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

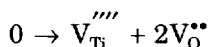
6.3 Règles pour écrire les réactions de défauts

1 Conservation des sites

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

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

Ainsi, dans TiO_2 , la création de défauts de Schottky conduit à la réaction :



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

2 Conservation de la masse

Bien connue depuis Lavoisier, à cela près qu'il est nécessaire de considérer les lacunes qui ont une masse nulle et les défauts électroniques qui n'affectent pas sensiblement la masse des atomes qu'ils quittent ou sur lesquels ils sont piégés. Dans la réaction de formation des lacunes intrinsèques de TiO_2 , ci-dessus, on a bien :

masse nulle (= 0) à gauche = masses des lacunes (= 0) à droite

3 Conservation de la charge. Electroneutralité

Comme en électrochimie réelle, dans une réaction où sont impliqués des défauts, la somme des charges effectives < produit > est égale à la somme des charges effectives < réactant >. Dans la réaction précédente, la condition de neutralité électrique (électroneutralité) s'écrit :

$$2[V_{\text{Ti}}'] = [V_{\text{O}}'']$$

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

6.4 Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts

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

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

ou

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

où G est l'enthalpie libre du cristal à la température T , G^* est l'enthalpie libre du cristal parfait, n_D est le nombre de défauts, ΔH_D est

l'enthalpie de formation d'un défaut, ΔS_v est la variation d'entropie lors de la création d'un défaut et ΔS_c est l'entropie de configuration (ou entropie de mélange). Cette entropie de configuration est l'équivalent de l'entropie de mélange d'une solution binaire AB, en considérant le cristal comme une solution solide de sites occupés A et de sites vides B. Le comportement des différentes grandeurs considérées, en fonction du nombre de défauts, est donné sur la figure 6.3. On constate que 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 $(n_D)_{eq}$ pour laquelle le cristal est en équilibre. On voit donc qu'un cristal parfait à une température $T > 0$ ne peut exister et que les défauts sont une nécessité pour que le cristal soit en équilibre.

Considérons maintenant la formation d'une paire de défauts de Schottky dans un composé binaire MA :

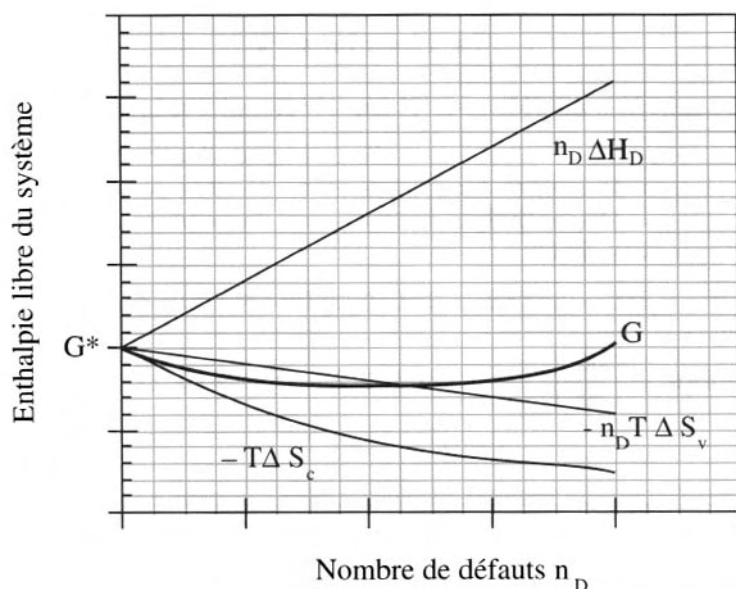
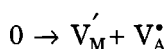


FIG. 6.3 - Variation de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre d'un système en fonction de la concentration en défauts ponctuels. Le minimum de l'enthalpie libre montre que, pour être en équilibre, le système doit contenir des défauts.

Il apparaît n lacunes métalliques et n lacunes anioniques, chacun des sous-réseaux contenant initialement N sites M et N sites A. A l'équilibre, il y a $N + n$ sites M et $N + n$ sites A. En négligeant les termes dépendant de la pression et les termes électroniques, l'énergie libre du cristal réel est :

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

ΔH_{VM} et ΔH_{VA} sont les enthalpies de formation de chaque type de lacune rapportées à une lacune. L'entropie de configuration peut être décomposée en deux termes dépendant chacun des lacunes métalliques ou des lacunes anioniques, $\Delta S_C(M) + \Delta S_C(A)$, avec $\Delta S_C = k \ln W$, où W est la probabilité thermodynamique. C'est le nombre de manières différentes de répartir les n lacunes sur les $N + n$ sites tant anioniques que cationiques. Dans notre exemple, les sous-réseaux sont identiques et l'expression de chacune des entropies de configuration est donnée par la thermodynamique statistique :

$$\Delta S_C(M) = \Delta S_C(A) = k \ln [(N+n)! / (n! N!)]$$

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

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

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

Cette expression n'est rien d'autre que l'entropie de mélange d'une solution de n sites lacunaires et de N sites occupés. En posant $\Delta H_{VM} + \Delta H_{VA} = \Delta H_V$ enthalpie de formation d'une paire de lacunes, on a alors l'expression de G :

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

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

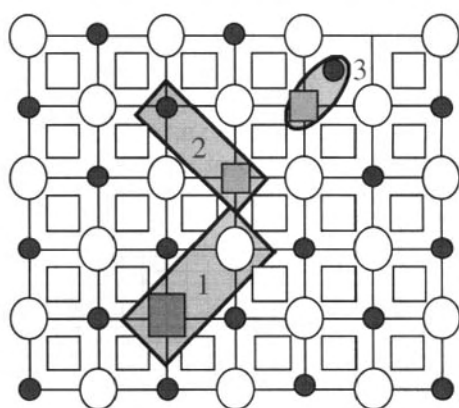
d'où

$$(n / (N + n))^2 = \exp (2\Delta S_V / k) \cdot \exp (-\Delta H_V / kT) \text{ pour } n = (n_D)_{eq} \quad (6.5)$$

$n / (N + n)$ est la fraction molaire de chaque type de lacunes ; la formule ci-dessus n'est que l'expression de la loi d'action des masses appliquée à une solution suffisamment diluée pour que les défauts soient sans action entre eux et que leur activité soit proportionnelle à leur fraction molaire (Loi de Henry).

6.5 Potentiel chimique des défauts et loi d'action des masses. Unités de construction

Les réactions de défauts sont traitées comme des réactions chimiques et les constantes d'équilibre sont exprimées en fractions molaires, en fractions de sites (que nous définirons plus loin) ou en fonction des concentrations (exprimées en nombre de particules par cm^3). Dans ces conditions, la définition du potentiel chimique d'une entité i , $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$, qui est la variation d'enthalpie libre du système lorsqu'on fait varier le nombre de moles d'une quantité infiniment petite δn_i , devient délicate à appliquer. En effet, rappelons que l'on doit conserver constant le nombre de moles n_j de toutes les autres espèces du système, en



● cation



anion

lacune
cationiquelacune
anionique

site interstitiel vide

- 1 unité de construction anion-lacune anionique
- 2 unité de construction cation-lacune cationique
- 3 unité de construction cation interstitiel-lacune cationique

FIG. 6.4 – Unités de construction de Schottky.

l'occurrence les autres éléments de structure. Ceci est incompatible avec la formation simultanée et donc avec l'augmentation du nombre des deux types de lacunes. Pour pallier cette difficulté, Schottky a introduit la notion d'**unité de construction** (U.C.). Une UC est une association judicieuse d'éléments de structure qui permet d'assurer la conservation du rapport du nombre des sites anioniques et cationiques du cristal lors de l'addition (ou de la suppression) d'UC au cristal. Ces unités de construction, représentées sur la figure 6.4, sont les suivantes :

molécule MA du réseau	M-A
anion-lacune anionique	A-V _A
lacune cationique-cation interstitiel	V _M -M _i
cation-lacune cationique	M-V _M

Kröger a montré que l'on peut définir un **potentiel chimique virtuel** χ assimilable à un potentiel chimique habituel. Comme tout potentiel chimique, celui-ci peut s'exprimer en fonction de l'activité a_i de l'entité i sous la forme :

$$\chi_i = \chi_i^0 + RT \ln a_i$$

Cette activité peut elle-même s'écrire : $a_i = \gamma_i x_i$, où γ_i est le coefficient d'activité et x_i la concentration du défaut exprimée en fraction molaire,

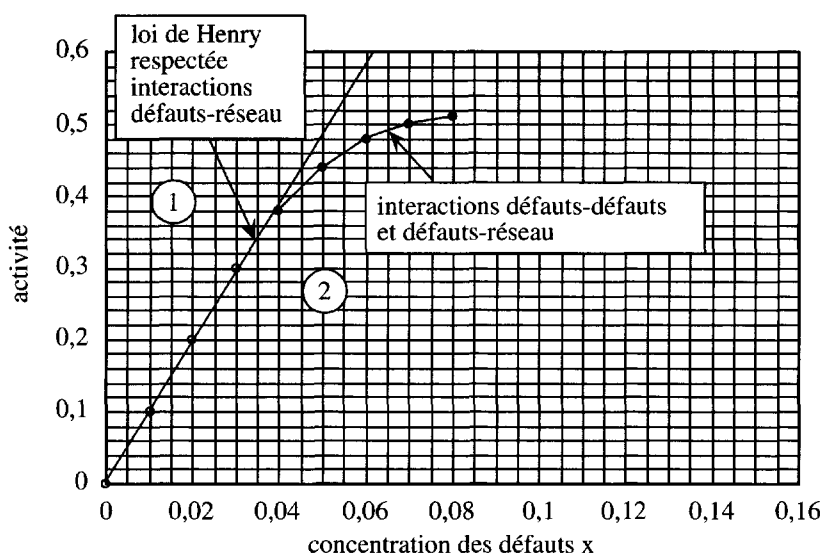


FIG. 6.5 - On a représenté l'activité des défauts avec un coefficient d'activité arbitraire $\gamma \approx 10$ pour les faibles concentrations où la loi de Henry est vérifiée.

fraction de site ou en toute autre unité de concentration. Lorsque la concentration en défauts devient relativement importante, ces défauts peuvent interagir entre eux comme les ions dans un liquide. On a représenté, sur la figure 6.5, le comportement de l'activité des défauts, considérés comme soluté dans un solvant qui est le cristal, formant une solution solide avec les ions normaux. Sur la figure, on voit que pour les très faibles concentrations, les défauts, considérés comme des éléments de structure chargés, sont suffisamment éloignés les uns des autres pour s'ignorer et n'interagir qu'avec les ions les plus proches. Ils suivent donc la loi de Henry. On a représenté la courbe avec $\gamma \approx 10$, c'est le domaine (1). Puis, lorsque la concentration augmente, les défauts interagissent aussi entre eux, c'est le domaine (2). Le coefficient d'activité n'est plus constant et la loi de Henry n'est plus respectée. L'hypothèse de ces interactions électrostatiques a donné l'idée à Lidiard de traiter les défauts comme des ions dans un liquide et de leur appliquer le traitement de Debye-Hückel. Le solvant est ici le solide de constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ à fréquence nulle et le soluté est constitué des défauts. Le potentiel chimique prend la forme :

$$\chi_i = \chi^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (6.6)$$

Le coefficient d'activité traduit l'écart de la solution à l'idéalité. La variation du potentiel chimique $\Delta\chi_i$ entre le cas idéal et le cas réel peut alors s'exprimer en fonction du potentiel électrostatique moyen Ψ_i auquel est soumis un ion ou un défaut, potentiel analogue à celui de Madelung :

$$\Delta\chi_i = 1/2 N_A z_i e \Psi_i$$

$z_i e$ étant la charge de l'entité et N_A le nombre d'Avogadro. On déduit des relations précédentes :

$$RT \ln \gamma_i = 1/2 N_A z_i e \Psi_i$$

Debye a alors introduit une longueur caractéristique λ telle que :

$$\lambda^2 = \frac{1}{\epsilon(0) kT} \sum_j n_j (z_j e)^2$$

Cette longueur caractéristique est reliée à la distance minimale « a » entre deux charges opposées du réseau, c'est-à-dire un anion et un cation plus proches voisins, si bien que l'on obtient l'expression générale du coefficient d'activité d'une entité i :

$$\ln \gamma_i = - \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon(0) kT} \frac{\lambda}{1 + \lambda a}$$

On utilise également, comme dans les solutions aqueuses, le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} défini par :

$$\text{Ln } \gamma_{\pm} = - \frac{(z_+ z_-) e^2}{8\pi\epsilon(0) kT} \frac{\lambda}{1 + \lambda a}$$

Cette expression est remplacée par la forme pratique :

$$\text{Ln } \gamma_{\pm} = - \frac{Az_+ z_- I^2}{1 + aBI^{1/2}}$$

où I est la force ionique :

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad A = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \left(\frac{e^2}{\epsilon(0) kT} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad B = \left(\frac{2e^2}{\epsilon(0) kT} \right)^{1/2}$$

Concrètement, cela signifie que, pour les très faibles concentrations x_i en défauts, γ est une constante et l'on peut appliquer la loi d'action des masses. En général, ceci est vrai 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 (plusieurs %). Nous verrons qu'il n'en est plus de même lorsque le composé devient non-stœchiométrique. Si la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ est faible, le coefficient d'activité varie avec l'écart à la stœchiométrie et la loi d'action des masses habituelle n'est plus valable. Par contre, si cette constante est élevée ($\epsilon > 50-100$), la loi d'action des masses peut s'appliquer. Les composés pour lesquels cela est vérifié sont en grisé dans le tableau 6.1 où l'on a réuni, pour différents composés, les valeurs de $\epsilon(0)$ et $\epsilon(\infty)$, constante diélectrique pour les très

TAB. 6.1 – Constantes diélectriques pour différents composés.

Composé	$\epsilon(\infty)$	$\epsilon(0)$	Composé	$\epsilon(\infty)$	$\epsilon(0)$
NaCl	2,3	5,6	TiO ₂ (//a)	6,8	86
CuBr	4	7	TiO ₂ (//c)	8,4	170
MgO		8	SnO ₂		15
ZnSe	5,4	9,2	WO ₃	5	300
GaAs	10,6	11,3	MoO ₃	5	20
CdS	5,2	8,7	Nb ₂ O ₅		150
PbTe	32	800	SrTiO ₃ (0 K)	6	30 000
SiO ₂		3,7	CaTiO ₃	6	180
Al ₂ O ₃		7,7	CaZrO ₃		25
FeO, CoO		10	PbTiO ₃	7	9 000 (500 K)
BaO		34	KTaO ₃ (0 K)		4 000

hautes fréquences. Ces composés, dont la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ est supérieure à 50, sont de bons candidats pour :

- avoir une concentration importante en défauts intrinsèques ;
- présenter un domaine de non-stœchiométrie ;
- observer la validité de la loi d'action des masses pour des écarts à la stœchiométrie importants ($x \geq 5 \cdot 10^{-4}$).

En raison de la très faible concentration en défauts, l'expression de la loi d'action des masses, dans le cas des désordres intrinsèques, peut s'appliquer dans les exemples suivants :

Désordre de Schottky Cas de NaCl : $0 = V'_{Na} + V_{Cl}^{\bullet}$

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

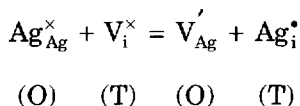
La constante d'équilibre s'écrit : $K_V = a_{V_{Na}} \cdot a_{V_{Cl}} \propto [V'_{Na}] [V_{Cl}^{\bullet}]$

En effet, les lacunes sont en très faible quantité, donc suivent la loi de Henry et leur activité est proportionnelle à leur concentration. On peut donc écrire une constante de Schottky pour les lacunes intrinsèques :

$$K_S = [V'_{Na}] [V_{Cl}^{\bullet}] = \exp\left(\frac{2\Delta S_V}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_V}{RT}\right) \quad (6.7)$$

Les termes enthalpique et entropique sont alors les grandeurs standard. Dans certains cas exceptionnels, il peut y avoir une forte concentration de lacunes intrinsèques, comme dans $TiO_{1,000}$ où il existe 15 % de défauts.

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 : $[V'_{Ag}] = [Ag_i^{\bullet}] = [N_i]$. Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut écrire une constante d'équilibre :

$$K_i = \frac{a_{Ag_i^{\bullet}} \cdot a_{V'_{Ag}}}{a_{Ag_{Ag}^{\times}} \cdot a_{V_i^{\times}}}$$

et la variation d'enthalpie libre standard correspondante est : $\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i$

Dans ce cas, les activités des éléments de structure majoritaires Ag_{Ag}^\times et V_i^\times sont assimilables à leur concentration car ce sont les éléments solvants et ils suivent la loi de Raoult. On peut donc écrire une constante de Frenkel en fonction des concentrations :

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

Si N est le nombre de sites O dans le cristal parfait et N_i le nombre de sites T occupés, on a $N_i = [V_{Ag}'] = [A^\bullet g_i]$ d'où $[Ag_{Ag}^\times] = N - N_i$. D'une manière générale, il y a α sites T par unité formulaire (ici 2), si bien que $[V_i] = \alpha N$. La constante devient :

$$K_F = \frac{N_i^2}{\alpha N(N - N_i)} \quad \text{avec } N_i \ll N \text{ d'où } K_F \approx \frac{N_i^2}{\alpha N^2}$$

En introduisant l'enthalpie libre, on a :

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

$$\text{d'où} \quad K_F = \exp - \Delta G_i^0 = \exp - \left(\frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} \right)$$

En négligeant le terme entropique comme précédemment, on obtient :

$$K_F \approx \frac{N_i^2}{\alpha N^2} \approx \exp \left(- \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right)$$

Connaissant l'enthalpie de formation de ces interstitiels, 1,35 eV (130 kJ/mole), on peut alors estimer la concentration des défauts à l'équilibre thermodynamique. On trouve ainsi une concentration en interstitiels

$$[N_i] = \frac{N_i}{N} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ à } 1000 \text{ K} \text{ alors qu'à } 300 \text{ K, elle n'est que de } 10^{-12}.$$

La constante de Frenkel peut alors être exprimée à partir des concentrations :

$$K_F = [V_{Ag}'][Ag_i^\bullet] = [N_i]^2$$

ainsi qu'en fonction de l'entropie et de l'enthalpie de formation des interstitiels :

$$K_F = [Ag_i^\bullet][V_{Ag}'] = \exp \left(\frac{\Delta S_i}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{RT} \right) \quad (6.8)$$

Les termes entropique et enthalpique, comme dans le cas des lacunes, sont aussi des grandeurs standard.

On voit que la concentration des éléments de structure que sont les ions normaux, selon la définition ci-dessus, a disparu. En effet, d'une manière générale, la concentration de ces entités suivant la loi de Raoult varie très peu avec l'apparition des défauts, si bien que l'on a :

$$a_{\text{Ag}^{\times}} \cong a_{\text{V}_i^{\times}} \cong 1$$

L'activité des éléments de structure normaux du **réseau** (ions constitutifs du cristal et sites interstitiels inoccupés dans le cristal parfait) est toujours très voisine de l'unité.

A partir de ces relations, connaissant les grandeurs thermodynamiques déterminées à partir des mesures de conduction ionique, on peut estimer les concentrations des défauts à l'équilibre. Ainsi, dans le cas de NaCl, on peut calculer la concentration à partir de la relation 6.5. L'énergie de formation d'une paire de lacunes est estimée à 2 eV. La masse molaire de NaCl est 58.45 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 ΔS_V^0 est nulle, le terme entropique est égal à 1 et seule l'enthalpie doit être prise en compte. 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 ⁻³)
298	$4 \cdot 10^{-17}$	$6,4 \cdot 10^5$
1073	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{17}$

On a négligé le facteur ΔS_V^0 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 ν_0 dans le cristal parfait, elle devient ν au voisinage de la lacune. Il a été proposé la relation suivante :

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

où α représente le nombre de plus proches voisins dont la fréquence de vibration est modifiée par la présence de la lacune. Si l'on applique

cette approximation à NaCl, on obtient pour le facteur entropique préexponentiel :

$$K_0 = \exp \frac{2\Delta S_v^0}{R} = \left(\frac{v_0}{v'} \right)^\alpha \left(\frac{v_0}{v''} \right)^\beta$$

Dans la structure NaCl(cfc), on a $\alpha = \beta = 6$ et, si l'on prend le rapport $\left(\frac{v_0}{v'} \right) = \left(\frac{v_0}{v''} \right) = 2$, cela revient à modifier d'un facteur 10 à 100 la concentration en défauts calculée. Des approches semi-empiriques ont donné des valeurs de ΔS_v^0 voisines de 1 à 4 R pour les métaux et les composés ioniques, et de 8 à 16 R pour les semi-conducteurs.

6.6 Potentiel chimique et activité des électrons

Les solides iono-covalents sont isolants ou semi-conducteurs. Ce sont les composés qui possèdent une bande de valence totalement occupée et une bande de conduction vide à $T = 0$, séparées par une bande interdite de largeur E_g ou énergie de gap (« saut » en anglais). À $T > 0$, des électrons de la bande de valence (B.V.) sont excités et vont occuper les niveaux inférieurs de la bande de conduction (B.C.). Ces électrons laissent des niveaux inoccupés dans B.V.; ce processus est schématisé sur la figure 6.6. C'est l'ionisation intrinsèque décrite au § 6.1.4. Elle est d'autant plus importante que E_g a une valeur plus faible. Ainsi, pour les solides ayant une valeur de $E_g < 2$ eV, on parlera de **semi-conducteur intrinsèque**, tandis que pour $E_g > 4$ eV, les composés sont isolants car le gap est trop important. À 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. On rappelle que l'énergie lumineuse visible est comprise entre 1 eV (rouge) et 3 eV (violet). La lumière visible ne peut donc exciter que les composés dont le gap est inférieur à 3 eV.

On peut, comme pour les défauts atomiques, exprimer une loi d'action des masses. Pour cela, il faut exprimer le potentiel chimique des électrons de la même manière que pour les atomes ou les défauts ponctuels :

$$\mu_e = \mu_e^0 + kT \ln a_e$$

On rapporte le potentiel chimique à un électron, ce qui revient à dire que le potentiel chimique électronique est la variation d'enthalpie libre quand on ajoute un électron au système, d'où l'utilisation de la

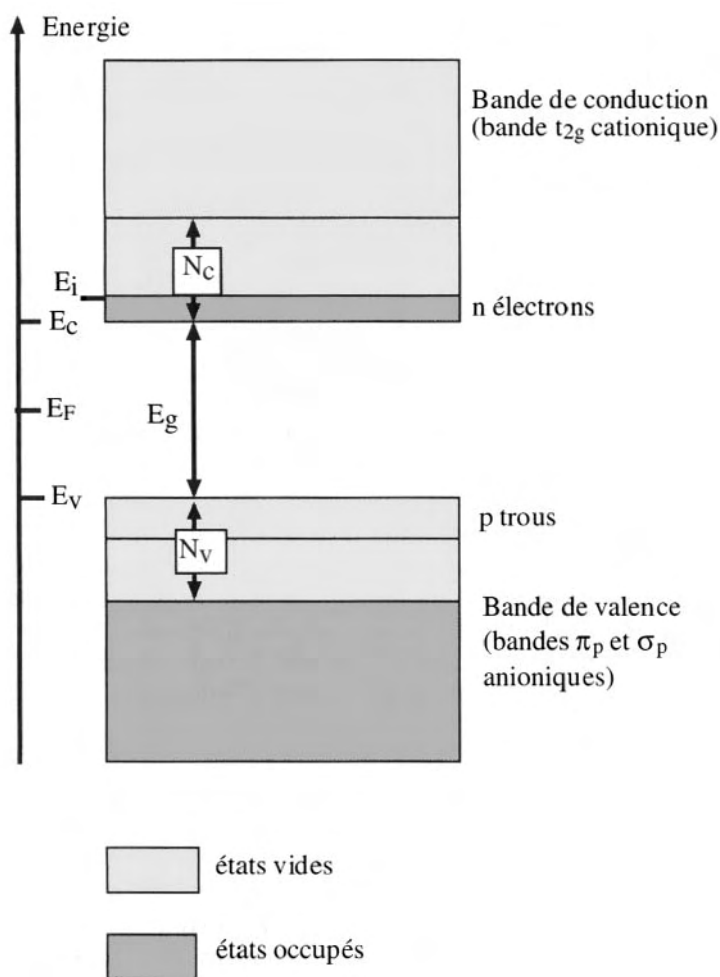


FIG. 6.6 – On a représenté la bande de valence et la bande de conduction d'un composé semi-conducteur. Le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite à zéro kelvin. Les états de la bande de valence susceptibles de perdre des électrons sont au nombre de N_V . Ces électrons vont aller occuper des états de la bande de conduction. Il y a N_C états de la bande de conduction susceptibles d'accueillir les électrons.

constante de Boltzmann k à la place de la constante R , employée dans le cas d'une mole d'entités. L'activité des électrons va dépendre directement du taux d'occupation de la bande et l'on peut, comme pour les défauts atomiques, exprimer l'activité sous la forme :

$$a_e = \gamma_e x_e$$

La « fraction molaire » des électrons peut alors être définie d'une manière analogue à celle utilisée pour les défauts atomiques, où l'on considère le nombre de défauts par rapport au nombre de sites potentiels susceptibles d'être occupés par ces défauts. Dans le cas des n électrons, on écrit :

$$\mu_e = \mu_e^0 + kT \ln \frac{n}{N_c} \quad (6.9)$$

μ_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.

D'autre part, l'approche statistique des électrons dans une bande permet de relier le potentiel chimique aux grandeurs physiques habituellement utilisées. Pour cela, 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 E_i . 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. D'une manière générale, n_i électrons peuvent occuper g_i états d'énergie E_i (eV). D'où l'expression :

$$n_i = g_i \left[\frac{1}{1 + \exp \frac{E_i - E_F}{kT}} \right] \quad (6.10)$$

Dans cette relation, E_F représente le niveau de Fermi. Or, si 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, on montre que le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite, tout au moins à 0 kelvin. D'autre part, pour simplifier, on admet que tous les niveaux d'énergie E_i possèdent la même énergie E_c qui est celle du bas de la bande de conduction. Dans ce cas, il suffit de considérer l'ensemble des niveaux concernés, c'est-à-dire N_c . On peut donc exprimer le nombre d'électrons n dans la bande de conduction :

$$n = N_c \left[\frac{1}{1 + \exp \frac{E_c - E_F}{kT}} \right] \quad (6.11)$$

Cette relation peut encore être simplifiée en remarquant que, dans les oxydes semi-conducteurs, $E_C - E_F \gg 1$, si bien que l'on peut écrire :

$$n = N_C \exp - \left(\frac{E_C - E_F}{kT} \right) \quad (6.12)$$

D'où l'on en déduit :

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C} \quad (6.13)$$

En comparant les relations (6.13) et (6.9), on obtient les équivalences :

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

Par la suite, on prendra $E_C = 0$ comme zéro des énergies. Rappelons qu'au chapitre 1, on a vu que le potentiel chimique électronique d'un atome était équivalent à l'électronégativité de cet atome. Donc par extension de l'égalisation des électronégativités de Sanderson dans une molécule, on peut dire que le contact entre 2 solides impose l'égalisation des niveaux de Fermi. Pour calculer N_C , on suppose que les électrons occupent une bande étroite d'énergie proche de E_C , ce qui entraîne une relation parabolique entre N_C et l'énergie E . On obtient alors :

$$N_C = 2 \left[\frac{2\pi m_e^*}{h^2} kT \right]^{3/2} \quad (6.14)$$

h est la constante de Planck, le facteur 2 rappelle qu'il peut y avoir 2 électrons par niveau d'énergie et m_e^* représente la masse effective des électrons. C'est la masse des électrons que l'on peut estimer dans les mesures physiques : elle est un multiple de la masse des électrons libres ($m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg). Dans TiO_2 , on trouve une valeur de m_e^* comprise entre 3 et $30 m_0$. N_C s'exprime en nombre d'états par cm^3 ou par m^3 .

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 :

$$N_V = 2 \left[\frac{2\pi m_h^*}{h} kT \right]^{3/2} \quad (6.15)$$

où m_h^* est la masse effective des trous dans la bande de valence.

Le nombre de trous p caractérisant le départ d'électrons est alors donné par :

$$p = N_V \exp - \left(\frac{E_F - E_v}{kT} \right) \quad (6.16)$$

où E_v est l'énergie du haut de la bande de valence.

La constante d'ionisation intrinsèque correspondant à l'équilibre :

$$0 = e' + h^{\bullet}$$

a pour expression :

$$K_i = [e'] [h^{\bullet}] = n.p \quad (6.17)$$

On a $n = p$ et, si l'on fait l'hypothèse, souvent vérifiée, que $N_C \approx N_V$, on obtient une relation approchée en remplaçant n et p par leur expression dans (6.12) et (6.16) :

$$K_i = n^2 = N_C^2 \exp - \frac{(E_C - E_v)}{kT} \quad (6.18)$$

En remarquant que $E_C - E_v = E_g$ largeur de la bande interdite, on obtient :

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

ou

$$n = p = N_C \exp - \left(\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (6.19)$$

Cette relation fondamentale montre bien que, pour une température donnée, le nombre de paires électrons-trous est d'autant plus élevé que E_g est plus faible. Pour un gap donné, ces paires sont d'autant plus nombreuses que la température est plus élevée. C'est un processus thermiquement activé. Un isolant devient faiblement conducteur à température élevée. On peut ainsi déterminer le gap à partir de mesures de conductivité. On a réuni, dans le tableau 6.2, quelques valeurs de concentrations de porteurs ($n = p$) dans quelques semi-conducteurs et isolants, comparées au gap. Les relations que nous venons d'établir sont valables pour des semi-conducteurs et des isolants. Dans le cas des composés ayant beaucoup d'électrons libres, il est nécessaire d'utiliser la fonction de Fermi. Pour caractériser la frontière des domaines d'utilisation, il est utile de tracer la courbe donnant le coefficient d'activité des électrons en fonction du rapport n/N_C .

TAB. 6.2 – Valeurs du gap et de la concentration en porteurs $n = p$ pour quelques composés.

composé	E_g (eV)	densité de porteurs par cm^3	composé	E_g (eV)	densité de porteurs par cm^3
Ge	0,7	10^{13} (300 K)	Si	1,1–1,2	10^9 (300 K)
AsGa	1,5	10^7 (300 K)	InSb	0,2	10^{17} (300 K)
Cu		$\approx 10^{23}$ (300 K)	AgCl	3,2	10^{14} (300 K)
TiO ₂	3,05	$5 \cdot 10^9$ (773 K)	ThO ₂	5,75	8 (773 K)
		$8 \cdot 10^{13}$ (1 273 K)	$\approx \text{ZrO}_2$		10^8 (1 273 K)
		$5 \cdot 10^{15}$ (1 473 K)			10^{12} (1 473 K)
Fe ₂ O ₃	2,3	10^{12} (773 K)	Al ₂ O ₃	9,5	10 (1 273 K)
		$3 \cdot 10^{15}$ (1 273 K)			$5 \cdot 10^6$ (1 473 K)
		$8 \cdot 10^{16}$ (1 473 K)			
BeO	10,5	$2 \cdot 10^5$ (1 473 K)			

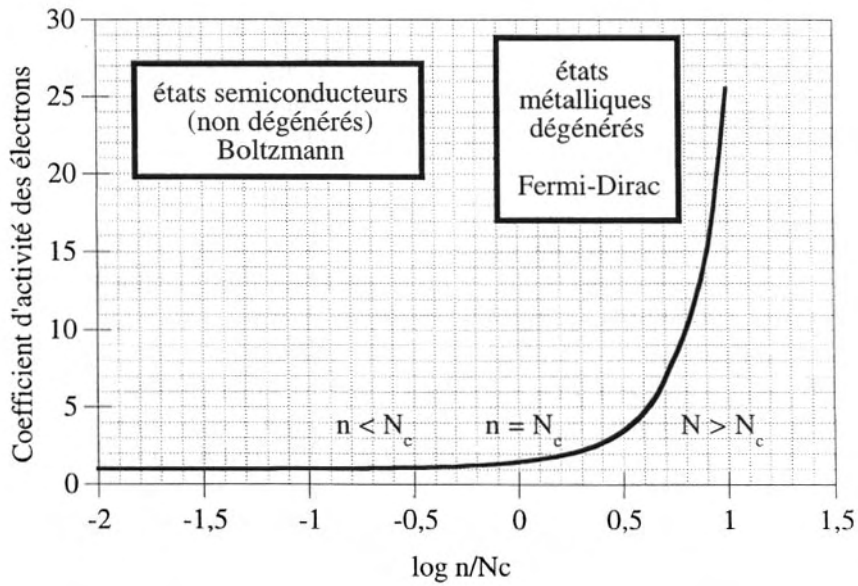


FIG. 6.7 – Activité des électrons dans un solide. Si $n < N_c$, le nombre d'électrons libres n dans la bande de conduction est beaucoup plus faible que le nombre d'états N_c pouvant les accueillir. On dit que le système est non dégénéré et les électrons obéissent à la statistique de Boltzmann. Si $n \geq N_c$, on dit que le système est dégénéré : le nombre d'états occupés est plus grand que N_c . Le système devient métallique et il obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

Cette courbe est portée sur la figure 6.7. On peut y distinguer deux domaines :

- pour les valeurs de $n / N_c < 0,1$, le coefficient d'activité est constant et égal à 1. Cela signifie que les électrons sont en « solution suffisamment diluée » pour que l'on puisse utiliser les relations 6.12, 6.13 et 6.19. On dit que le système est **non dégénéré** et obéit à la **statistique de Boltzmann** ;
- pour les valeurs supérieures, le système devient **dégénéré** ; il obéit à la **statistique de Fermi-Dirac** et il devient beaucoup plus difficile à décrire.

Exercices

Exercice 6.1

Considérons un cristal élémentaire, c'est-à-dire constitué d'une seule espèce d'atomes A. Ecrire les réactions de formation des lacunes et des interstitiels. On prendra en compte le fait qu'il y a α sites interstitiels par site normal du réseau.

Exercice 6.2

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

Exercice 6.3

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, 1 200 et 1 400 K, en négligeant le terme entropique. En déduire la concentration en lacunes à ces températures. Donnée : volume molaire de $\text{ZrO}_2 = 22,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6.4

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

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

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

$$u_e = \frac{6115}{T(K)} \exp\left[-\frac{0,55(\text{eV})}{kT}\right] \quad u_h = \frac{1,9 \cdot 10^5}{T(K)} \exp\left[-\frac{1,4(\text{eV})}{kT}\right]$$

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

- 3°) La conductivité ionique est due à la présence des défauts atomiques intrinsèques. Si l'on admet que les lacunes d'oxygène sont les plus mobiles et 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, cf. chapitre 13) a pour expression :

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

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

This page intentionally left blank

Chapitre 7

Défauts ponctuels dans les solides non-stœchiométriques

7.1 Composés non-stœchiométriques

LES LOIS DE PROUST (loi des proportions définies, 1799), de Dalton (loi des proportions multiples) et de Richter (loi des nombres proportionnels) ont été à la base du développement de la Chimie, en particulier pour établir la formule des molécules et des composés. Les proportions atomiques dans lesquelles s'unissent les atomes qui constituent un composé doivent être entre elles dans le rapport de nombres entiers petits ou coefficient stœchiométrique (par exemple $3/2$ ou $7/4$). De tels composés ont été qualifiés de « daltonides ». Si cela est vrai pour une molécule, les substances moléculaires et les solides organiques, il en va tout autrement pour un solide iono-covalent. Un exemple typique est celui du monoxyde de fer qui, d'après les lois précédentes, devrait avoir pour formule FeO mais qui s'est révélé être un composé déficitaire en fer avec une teneur variable en oxygène ; le composé qui se rapproche le plus de la formule théorique est $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$. Dès 1803, Claude-Louis Berthollet (1748-1822), dans son ouvrage *Essai sur la statique chimique*, avait émis de vives réserves sur les lois de Proust et de Dalton affirmant que la composition d'un solide dépendait de la façon dont on l'avait préparé. Proust défendit sa loi en démontrant que les produits cités par Berthollet (oxydes de plomb, sels de mercure) étaient en réalité des mélanges. Néanmoins, rapidement, il a été montré que des composés de métaux entre eux, ou de métaux et de métalloïdes, pouvaient présenter une composition variable. Ainsi, le sulfure de fer divalent FeS , appelé pyrrhotite, avait un excès de soufre et répondait

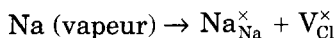
approximativement à la formule Fe_5S_6 . De même, la phase γ du laiton, dont la composition idéale est Cu_5Zn_8 (62 % en poids de Zn), présente des pourcentages de Zn variant de 59 à 67 %. Ces composés furent appelés « berthollides ».

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

Du point de vue thermodynamique, la présence de défauts ponctuels implique une inhomogénéité du solide à l'échelle microscopique avec, néanmoins, le maintien d'un sous-réseau anionique ou cationique. L'évolution des techniques d'analyse, en particulier l'invention de la microscopie à haute résolution, permettant l'observation des cristaux avec une résolution de 200–300 pm, a conduit les cristallographes à mettre en évidence des micro-domaines de compositions différentes, séparés par des plans de cisaillement. Ces structures peuvent être observées dans le cas des oxydes de tungstène, de titane et de niobium. Ces phases sont appelées, respectivement, du nom de leur découvreur, phases de Magnéli, Wadsley et Anderson.

Expérience simple de préparation d'un composé non-stœchiométrique :

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



Une lacune de chlore neutre correspond à une lacune ayant piégé un électron, qui est celui fourni par l'atome de sodium ionisé en Na^+ . En fait, cet électron est délocalisé sur les cations qui entourent la lacune, comme on peut le représenter sur la figure 7.1. Un tel défaut s'appelle un centre F.

Préparation de composés non-stœchiométriques :

D'une manière générale, on observe qu'à température suffisamment élevée (à partir de 300–500 °C), un composé peut réagir avec

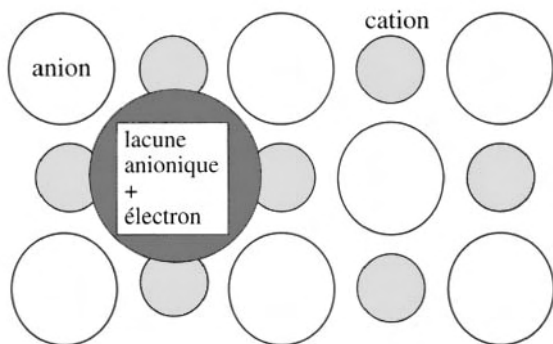


FIG. 7.1 – Un centre F est constitué de l'association d'une lacune anionique et d'un électron partiellement délocalisé sur les cations plus proches voisins de la lacune.

l'atmosphère qui l'entoure. En particulier, un composé binaire MA, constitué d'un métal M et d'un non-métal A, 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 comme on l'a vu dans le chapitre 5. Ainsi, dans le cas particulier des oxydes, on peut fixer directement des pressions comprises entre 1 et 10^{-4} – 10^{-6} atm avec le gaz pur ou dilué dans un gaz inerte (argon ou azote), mais on peut aussi 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 ΔG_T° 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 ; les mélanges les plus courants sont :

Mélanges gazeux	activité de l'espèce considérée dans le solide
H_2 / H_2O	a_O dans les oxydes
CO / CO_2	idem
H_2 / NH_3	a_N dans les nitrures
H_2 / H_2S	a_S dans les sulfures
H_2 / CH_4	a_C dans les carbures

Exceptionnellement, on peut faire varier la pression d'un métal à forte tension de vapeur en faisant varier la température ou en le faisant entrer en solution avec un autre métal à faible tension de vapeur. La pression de vapeur peut atteindre une atmosphère pour les métaux suivants :

Sodium	Potassium	Zinc	Cadmium
730 K	630 K	1 186 K	1 043 K

A titre de comparaison, l'équilibre entre le fer, le monoxyde de fer FeO et l'oxygène est étudié à l'aide de mélanges oxydo-réducteurs $CO-CO_2$. Ainsi, à 1 075 °C, on obtient une pression partielle d'oxygène $P_{O_2} = 2,2 \cdot 10^{-14}$ atmosphère avec un mélange $CO-CO_2$ tel que $[P(CO_2)/PCO] = 0,37$. On peut préparer facilement cette composition avec des pompes doseuses ou des débitmètres massiques.

Les composés non-stœchiométriques peuvent être mis en évidence dans un diagramme enthalpie libre-composition, comme on l'a vu dans le chapitre 5. Dans le cas des oxydes, par exemple, on montre que le système peut se décomposer en plusieurs domaines de stabilité dans lesquels l'enthalpie libre passe par un minimum ; chacun de ces domaines correspond à une phase stable. Nous avons représenté, sur la figure 5.17, un système hypothétique correspondant à trois phases α , β et γ . Un tel diagramme peut être transposé à un système métal-oxygène, comme on l'a reporté sur la figure 5.24. Pour ces phases, l'enthalpie libre varie peu avec la teneur en oxygène, ce qui donne des courbes assez larges, caractéristiques de composés non-stœchiométriques. Entre chacune de ces phases, on peut tracer une tangente commune, de pente :

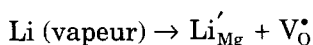
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{O_2}} \right)_{T,P,n_M}$$

Ceci caractérise un potentiel chimique de l'oxygène $\mu(O_2) = \mu^\circ(O_2) + RT \ln P_{O_2}$ constant entre chacun des domaines de stabilité des phases

α , β et γ . A l'intérieur de chacun de ces domaines, la pression d'oxygène varie de manière continue : la variation de composition qui lui correspond se traduit par l'apparition de défauts ponctuels. Nous allons donc considérer, en prenant l'exemple des oxydes, les différents cas de figure qui peuvent se présenter.

1 Composés déficitaires en anions. Centres F

Nous venons de voir que du 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 (de l'allemand *farbe* = couleur). 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 :



Le matériau obtenu est utilisé pour faire des lasers dits « à centre F » et il existe actuellement un grand nombre de composés alcalins et alcalino-terreux présentant ces propriétés.

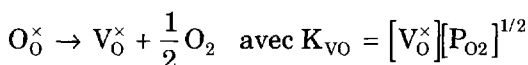
La formation des composés non-stœchiométriques déficitaires en anions relève de deux possibilités :

- 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.

a) Lacunes anioniques prépondérantes

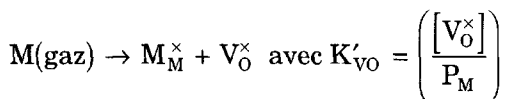
C'est le cas des oxydes binaires pour lesquels le cation est dans son état de valence maximum (TiO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CeO_2 ...). C'est aussi le cas d'oxydes ternaires comme les pérovskites dérivées de ces oxydes (SrTiO_{3-x} , BaTiO_{3-x} ou KTAO_{3-x}), ou d'oxydes plus complexes, comme les composés supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, dérivant d'une pérovskite triple. Pour décrire le mécanisme de formation de ces défauts, prenons le cas simple d'un oxyde MO_{1-x} . On peut imaginer deux processus :

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



Une lacune d'oxygène neutre $[V_O^{\bullet\bullet}]$ possède 2 électrons piégés sur son site puisque, initialement, le site était occupé par un ion 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 ;

– processus avec création de sites, donc dépendant de la structure :



donc $[V_O^{\times}]$ augmente si la pression d'oxygène diminue ou si la pression de vapeur du métal augmente. Ce dernier processus est très rarement possible et peu pris en considération ; attachons-nous donc au premier processus.

La formation d'une lacune d'oxygène neutre correspond à une charge effective nulle, c'est-à-dire à deux électrons piégés sur ce site. Au point de vue physico-chimique, cela est difficilement concevable à haute température et, en réalité, ces électrons sont des électrons susceptibles de se déplacer dans la bande de conduction. Nous parlerons donc d'**ionisation des lacunes** ; les réactions correspondantes sont :

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

L'activité des atomes d'oxygène est prise égale à l'unité car leur concentration est peu modifiée par la formation des lacunes (faibles écarts à la stœchiométrie). Les K sont les différentes constantes liées aux équilibres considérés.

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

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

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

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

La condition d'électroneutralité s'écrit :

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

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

Considérons un oxyde $M_\alpha O_\beta$ stœchiométrique dans l'air ou l'oxygène pur. Sa largeur de bande interdite est suffisamment importante (>3 eV) pour qu'il n'y ait que très peu d'électrons dans sa bande de conduction et de trous dans la bande de valence. C'est le cas des oxydes supérieurs des premiers éléments de transition perdant tous leurs électrons d et se trouvant dans leur état d'oxydation maximum, tels que TiO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , CeO_2 , Ta_2O_5 ou ZrO_2 . Dans ces conditions $n \ll K_b$ et lorsqu'on diminue la pression d'oxygène, le processus de formation des lacunes se produit ; la condition d'électroneutralité se réduit alors à :

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

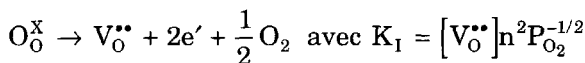
La concentration en électrons est :

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

Cette concentration, petite devant K_b , l'est aussi devant K_a , si bien que, dans l'expression de chacune des constantes K_a et K_b , les rapports $V_O^{\bullet\bullet}/V_O^\bullet$ et V_O^\bullet/V_O^\times peuvent être considérés comme grands. Dans ce domaine de pression d'oxygène, on a donc : $[V_O^{\bullet\bullet}] \gg [V_O^\bullet] \gg [V_O^\times]$.

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 : $x = [V_O^{\bullet\bullet}]$. La condition d'électroneutralité se réduit à $[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2}$ et l'on a, à la fois, l'écart à la stœchiométrie x et la concentration en électrons $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$. Puis, lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment basse, la quantité d'électrons produits est telle que leur concentration devient tout d'abord égale à K_b ,

puis beaucoup plus grande. Dans ce cas, la relation d'électroneutralité peut s'écrire :

$$n^2 = K_{VO} K_a P_{O_2}^{-1/2} = K_{II} P_{O_2}^{-1/2}$$

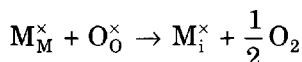
Il y a maintenant suffisamment d'électrons pour que le rapport $[V_O^{\bullet\bullet}]/[V_O^{\bullet}]$ soit petit, mais pas assez pour que le rapport $[V_O^{\bullet}]/[V_O^{\times}]$ le soit aussi. Dans ce domaine de pression d'oxygène, les lacunes, une fois ionisées, sont les défauts prépondérants.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

b) interstitiels cationiques prépondérants (cas d'un oxyde MO) :

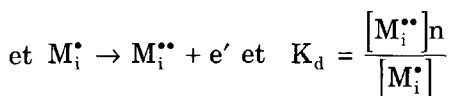
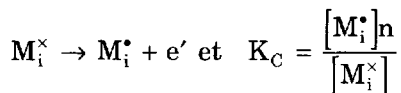
La réaction de formation d'un tel défaut s'écrit :



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

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

Un interstitiel neutre correspond à 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 :



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

Comme dans le cas des lacunes, on exprime la concentration de chacun des défauts en fonction de n , des constantes d'équilibre et de la pression d'oxygène :

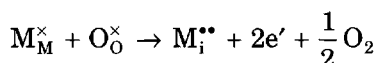
$$n = K_{MI} K_C \left[\frac{1}{n} + \frac{2K_d}{n^2} \right] P_{O_2}^{-1/2}$$

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

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 :

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

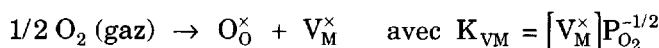
Puis, lorsque la pression d'oxygène diminue, l'écart à la stœchiométrie augmente et le degré d'ionisation des interstitiels doit diminuer.

La sous-stœchiométrie anionique se traduit, au voisinage de la stœchiométrie, par l'apparition de lacunes anioniques ou de cations interstitiels. Ces deux types de défauts apparaissent dans leur état d'ionisation maximum. Cela correspond au fait que les deux électrons de l'ion oxygène parti dans l'atmosphère sous forme de dioxygène gazeux sont restés dans le solide, mais délocalisés dans la bande de conduction, qui est la bande t_{2g} des cations de transition. En effet, ce processus se produit surtout avec ces éléments qui sont à valence mixte. La formation de ces défauts s'accompagne donc d'une diminution de la valence des cations.

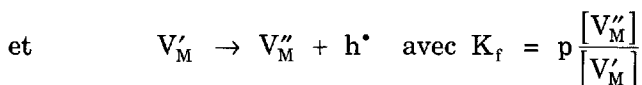
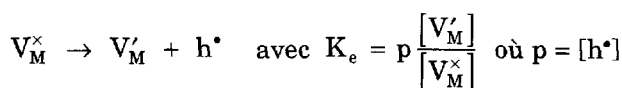
2 Composés déficitaires en cations

C'est le cas des oxydes tels que FeO, NiO ou CoO. Ce comportement s'interprète par 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. (On peut citer comme exception O_i^\cdot dans le cas du dioxyde d'uranium UO_{2+x} , et encore, sous forme de défaut complexe, cf. § 7.2.2.d).

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



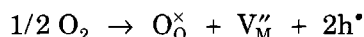
Le site M est occupé normalement par un cation qui possède deux charges positives réelles. L'absence, sur ce site, d'un atome avec une charge effective nulle correspond donc à deux charges positives à l'emplacement d'un vide. Il est alors plus réaliste d'introduire l'ionisation de ces lacunes, qui traduit le départ d'un ou deux électrons de la bande de valence, laissant dans celle-ci un ou deux trous h^\bullet . Les ionisations successives s'écrivent :



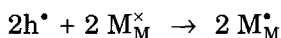
En opérant comme dans le cas des lacunes anioniques, on pose :

$$K_{\text{VM}} K_e K_f = K_{\text{V}''_\text{M}} = p^2 [\text{V}''_\text{M}] \text{P}_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

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



Au point de vue physico-chimique, 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 ainsi deux trous comme porteurs de charge, ces deux trous se localisant sur deux cations suivant la réaction :



On voit qu'un tel processus n'est concevable qu'avec des éléments de transition dont la valence peut varier, et à condition que leur degré d'oxydation puisse augmenter.

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

$$p = [\text{V}'_\text{M}] + 2[\text{V}''_\text{M}] \quad \text{et} \quad y = [\text{V}_\text{M}^\times] + [\text{V}'_\text{M}] + [\text{V}''_\text{M}]$$

On constate, en raisonnant comme pour les lacunes d'oxygène, qu'au voisinage de la stœchiométrie, ce sont les lacunes doublement ionisées

qui sont les défauts majoritaires. L'écart à la stœchiométrie y et la concentration en trous électroniques p ont alors des dépendances en p_{O_2} :

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

3 Expression des concentrations

Nous nous limiterons au cas des oxydes déficitaires en oxygène.

a) Cas des lacunes d'oxygène

Il faut trouver la relation entre la formule chimique du composé et la concentration des défauts utilisée en substitution des activités. Cette concentration peut être exprimée en fraction de sites ou en fraction molaire.

– Fraction de sites

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

Exemples : 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 :

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

or n_O est égal au nombre total de sites O diminué du nombre de lacunes ; d'où, en divisant par $N_O = 2 n_{Ti}$

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

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

$$\boxed{[V_O]_s = \frac{x}{2}}$$

– Fractions molaires

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

Un motif TiO_2 pouvant contenir ou non une lacune d'oxygène et $n_{TiO_2} = n_{Ti}$ car le nombre d'atomes de Ti ne change pas.

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

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

$$\boxed{[V_O]_m = x}$$

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.

- Enfin, pour la détermination des grandeurs physiques, il est nécessaire d'utiliser les concentrations exprimées en nombre d'entités par cm^3 .

b) Cas des cations interstitiels

– 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 : TiO_{2-x} . Ici $N_i = N_{Ti}$

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

$$2 - x = \frac{n_O}{n_{Ti} + n_i} = \frac{\frac{n_O}{N_{Ti}}}{\frac{n_{Ti}}{N_{Ti}} + \frac{n_i}{N_i}} = \frac{2}{1 + [Ti_i]}$$

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

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

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

- Fractions molaires

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

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

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

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

c) Espèces électroniques (électrons et trous)

Il n'y a pratiquement qu'une seule représentation dans le cas des composés stoechiométriques :

$$[e'] = n = \frac{n_e}{N_c}$$

où n_e est le nombre d'électrons dans la bande de conduction et N_c est la densité d'état effective dans cette même bande de conduction. Dans ce cas :

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

La valeur de N_c s'exprime en nombre d'états par cm^3 ou par m^3 . Dans le cas d'électrons localisés, ce qui correspond à une bande de conduction étroite, l'expression de N_c devient :

$$N_c \approx 2 N_M$$

où N_M est le nombre de sites cationiques occupés par les électrons. Pour appliquer la loi d'action des masses, il suffit, par exemple dans le cas de l'apparition de lacunes d'oxygène doublement ionisées, d'écrire que $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$.

4 Validité de la loi d'action des masses

Lorsque la concentration en défauts devient relativement importante, ces défauts peuvent interagir entre eux comme les ions dans un liquide. C'est ce que nous avons vu au § 6.5.

Mais, si la constante diélectrique statique du composé est élevée ($\geq 50-80$), la loi d'action des masses peut être appliquée pour des écarts à la stœchiométrie mesurables. On a reporté sur la figure 7.2, pour différentes valeurs de $\varepsilon(0)$, l'évolution du coefficient $d\ln x/d\ln P_{O_2}$ en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène. On voit effectivement que la valeur $-1/6$ n'est observée que pour les fortes valeurs de la constante diélectrique, donc dans le cas d'oxydes isolants à cations d^0 . Pour les autres, il est nécessaire de tenir compte de la valeur de $\varepsilon(0)$.

5 Comportement électronique des composés stœchiométriques en fonction de la nature des défauts intrinsèques

Nous avons vu qu'à la stœchiométrie, les défauts intrinsèques avaient leurs concentrations exprimées par la relation de Schottky ou par la relation de Frenkel. En continuant à raisonner sur les

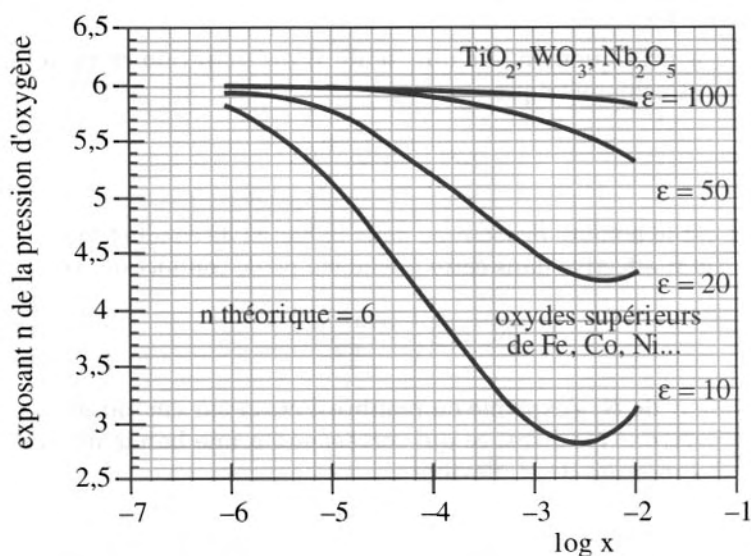


FIG. 7.2 - Evolution avec l'écart à la stœchiométrie x de l'exposant n de la relation $x \propto (P_{O_2})^{1/n}$. Pour les composés à constante diélectrique élevée, la relation $x \propto (P_{O_2})^{1/6}$ est valable jusqu'à $x \approx 10^{-3}-10^{-2}$.

lacunes, supposées totalement ionisées, on a, dans le cas d'un oxyde MO :

$$[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$$

Mais, si la largeur de bande interdite E_g est suffisamment faible, les défauts électroniques formés par ionisation intrinsèque peuvent devenir majoritaires. Il y a deux cas extrêmes à considérer :

a) Le désordre de Schottky prédomine :

Les lacunes atomiques intrinsèques sont en quantité beaucoup plus importante que les porteurs électroniques créés par ionisation intrinsèque. Ce sont, en général, des composés à dominante ionique :

$$[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] \gg n, p \text{ c'est-à-dire : } K_s \gg K_i$$

On a : $K_s = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] \text{ avec } K_s^{1/2} = [V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$

De $K_i = K_{VO} K_a K_b = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 (P_{O_2}^{1/2})$ on obtient :

$$n = K_i^{1/2} K_s^{-1/4} P_{O_2}^{-1/4}$$

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

on déduit : $p = K_{VM}^{1/2} K_s^{-1/4} P_{O_2}^{1/4}$

Le diagramme, donnant les valeurs des concentrations en fonction de la pression d'oxygène et correspondant à ce comportement, est reporté sur la figure 7.3. On voit qu'à la stœchiométrie, si la teneur en défauts atomiques est constante, il n'en est pas de même des porteurs de charges électroniques puisque $n \propto P_{O_2}^{-1/4}$ et $p \propto P_{O_2}^{1/4}$.

Ce comportement est typiquement celui des halogénures alcalins. Ainsi, par exemple pour KBr, on a $K_s = 8 \cdot 10^{-4}$, d'où $[V_K'] = [V_{Br}^{\bullet}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$ en fractions de sites, soit $1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Par contre, $K_i = 3 \cdot 10^{-35}$ d'où $n = p = 5,5 \cdot 10^{-18}$, soit $3,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ au point de rencontre des droites donnant n et p .

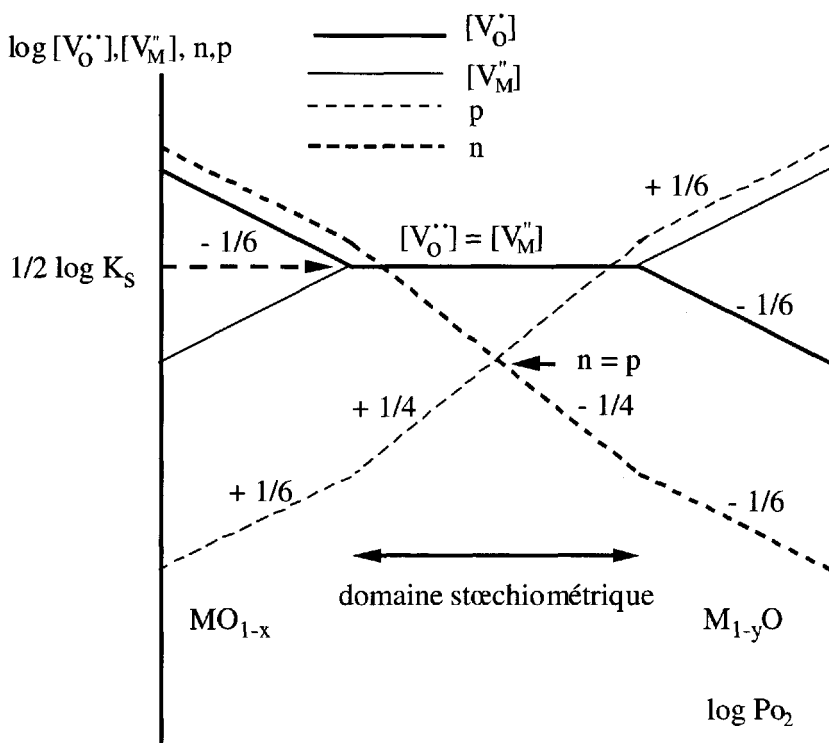


FIG. 7.3 – Diagramme de concentration des défauts atomiques et électroniques en fonction de la pression partielle d'oxygène lorsque le désordre de Schottky prédomine à la stœchiométrie.

b) Le désordre électronique prédomine :

C'est le cas des composés possédant une bande interdite inférieure à 2 eV, tels que les sulfures ou les sélénures qui, d'autre part, possèdent un caractère covalent important. C'est aussi le cas de ZnO. On a alors :

$$n = p \gg [V_M^{..}], [V_O^{..}] \text{ c'est-à-dire } K_i \gg K_S \quad n.p = K_i = n^2 = p^2$$

Les concentrations des défauts sont respectivement :

$$[V_O^{..}] = K_i n^2 P_{O_2}^{-1/2} = K_i K_i^{-1} P_{O_2}^{-1/2}$$

et $[V_M^{..}] = K_{V_M} p^{-2} P_{O_2}^{1/2} = K_{V_M} K_i^{-1} P_{O_2}^{1/2}$

On a maintenant une valeur constante $n = p$ pour un large domaine de pression d'oxygène. Dans ce domaine, $[V_M''] \propto P_{O_2}^{1/2}$ et $[V_O^{\bullet\bullet}] \propto P_{O_2}^{-1/2}$. L'évolution des différentes concentrations en fonction de la pression d'oxygène sont reportées sur la figure 7.4.

On remarquera que la composition stœchiométrique correspond à une seule valeur de la pression d'oxygène. Au voisinage de cette valeur, le matériau est un conducteur à prédominance électronique.

c) Exemple : ZrO_2

Un exemple particulièrement significatif du comportement électronique d'un oxyde est celui de la conductivité électrique de la zircone monoclinique, mesurée à 990 °C (elle devient quadratique à 1 000 °C).

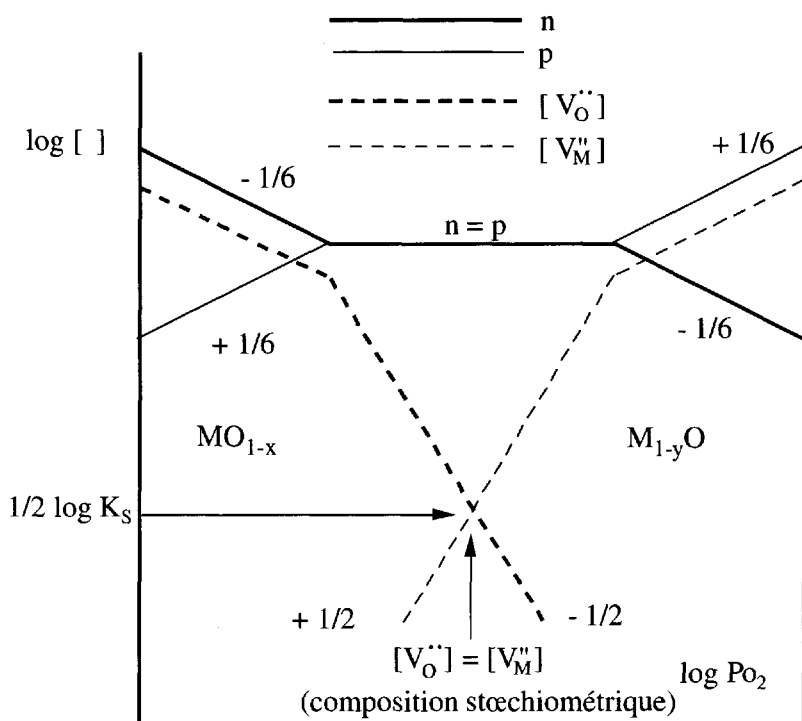


FIG. 7.4 - Diagramme de concentration des défauts atomiques et électroniques en fonction de la pression partielle d'oxygène lorsque le désordre électronique prédomine à la stœchiométrie.

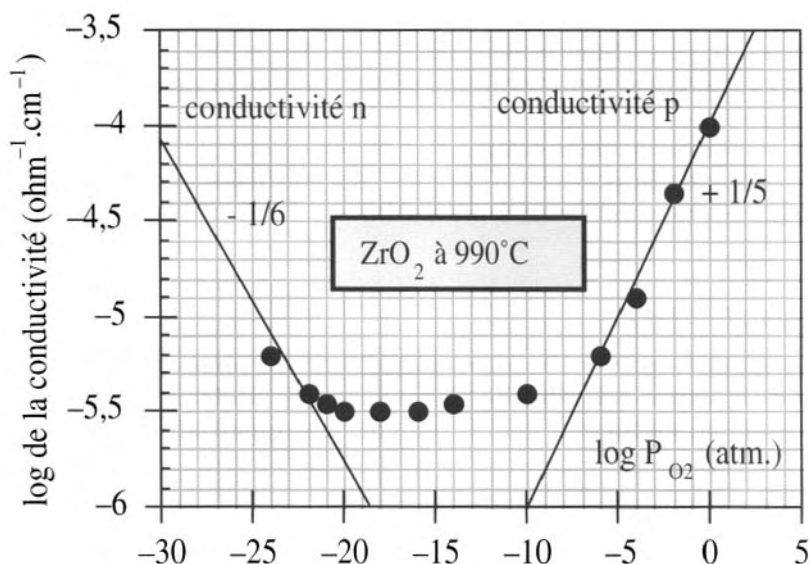


FIG. 7.5 – Variation de la conductivité électrique de la zircone monoclinique à 990°C en fonction de la pression partielle d'oxygène. Pour les pressions les plus élevées, on observe un comportement p qui devient n lorsque la pression diminue.

Les résultats sont reportés sur la figure 7.5. On observe, pour les faibles pressions d'oxygène, une dépendance en $-1/6$, caractérisant la présence de lacunes d'oxygène doublement ionisées, tandis que pour les pressions les plus élevées, la dépendance en $+1/5$ traduit la possibilité de lacunes cationiques quadruplement ionisées $V_{\text{Zr}}^{4'}$. Entre ces deux domaines, on observe une conductivité minimum et constante. Ce minimum montre que la concentration en porteurs de charges ne varie pas ; elle est liée à l'existence de la constante de Schottky.

7.2 Exemples d'oxydes non-stœchiométriques

1 Oxydes déficitaires en oxygène

Les oxydes considérés maintenant sont des oxydes isolants dont la bande 2p de l'oxygène est totalement pleine. La bande de conduction est la bande t_{2g} cationique et, bien qu'ils aient des structures différentes, leur gap est le même, de l'ordre de 3 eV.

a) Dioxyde de titane TiO_{2-x}

Le dioxyde de titane, sous sa forme rutil, a été très étudié. Il existe à l'état naturel sous forme microcristalline, mais en quantité insuffisante pour répondre au besoin de l'industrie, si bien que l'un des principaux minerais est l'ilménite FeTiO_3 . La production mondiale est passée de 5 000 tonnes en 1925 à 6 millions actuellement. En effet, en dehors de ses propriétés électroniques, il est surtout très utilisé dans le domaine de la peinture car c'est l'un des meilleurs pigments blancs que l'on connaisse. Récemment, une société marseillaise a conjugué ces propriétés pour fabriquer une peinture chauffante à partir de rutil dopé à l'oxyde d'antimoine. Ses propriétés optiques sont dues à son indice de réfraction très élevé puisqu'il est compris entre 2,610 et 2,90, à comparer avec celui du diamant (2,42) ou du quartz (1,55). Il commence à être utilisé pour fabriquer des vitres autonettoyantes.

TiO_2 est un oxyde à forte constante diélectrique statique, si bien que la loi d'action des masses s'applique à l'étude de ses défauts de non-stœchiométrie. On a reporté, sur la figure 7.6, les courbes isothermes donnant les pressions d'oxygène en équilibre avec les oxydes TiO_{2-x} à 900, 1 000 et 1 100 °C. On voit que, plus la température est élevée, plus la largeur du domaine de non-stœchiométrie est élevée.

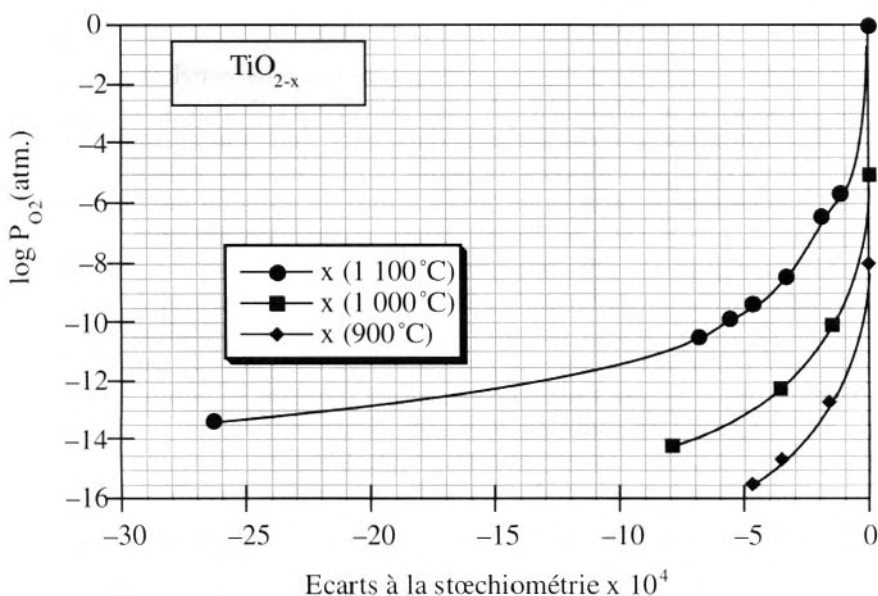


FIG. 7.6 – Courbes isothermes donnant l'écart à la stœchiométrie dans l'oxyde TiO_{2-x} en fonction de la pression partielle d'oxygène à 900, 1 000 et 1 100 °C.

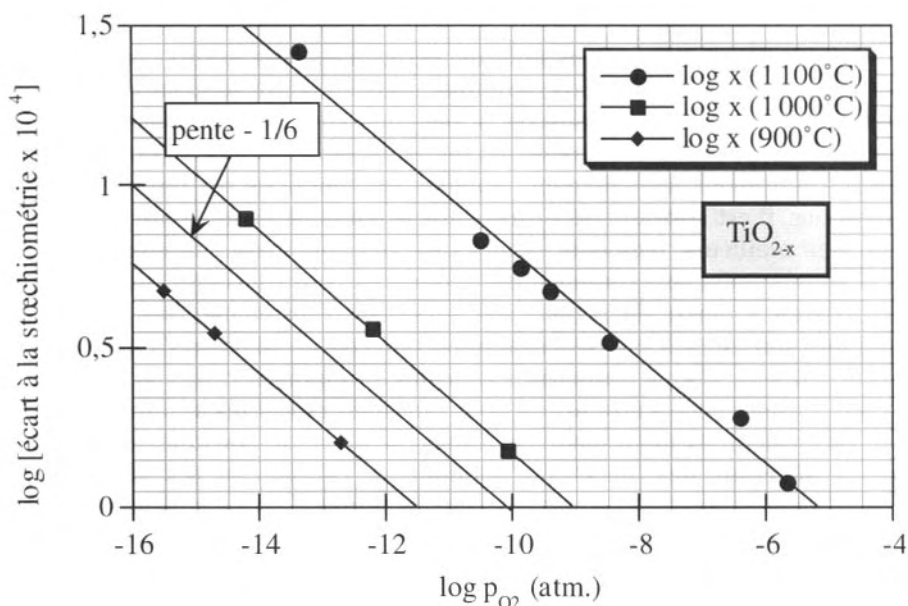


FIG. 7.7 – Dépendance en $(P_{O_2})^{-1/6}$ de l'écart à la stœchiométrie x du dioxyde de titane.

A partir de ces résultats expérimentaux, on trace les courbes $\log x = f(\log P_{O_2})$ portées sur la figure 7.7. Ce sont des droites dont la pente est égale à $-1/6$, caractéristique des lacunes d'oxygène doublement ionisées. Pour des valeurs de x plus élevées, la pente tend vers $-1/5$, valeur caractéristique des titanes interstitiels Ti^{4+} . Ce dernier type de défaut préfigure l'apparition de plans de cisaillement cristallographiques lorsque le départ d'oxygène est plus important (cf. WO_3 ci-après). Il apparaît alors des phases réduites de formule générale Ti_nO_{2n-1} (n variant de 4 à 10). Le dioxyde de titane réduit est un conducteur mixte à conduction électronique prédominante. Les valeurs obtenues à 1100 °C confirment les résultats obtenus par thermogravimétrie puisque la pente de la droite $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ est aussi égale à $-1/6$. Nous verrons que le dopage permet d'avoir un conducteur purement électronique. L'apparition d'électrons, en même temps que les lacunes, est rendue possible car le titane Ti^{4+} (d^0) est dans son état d'oxydation maximum ; il peut donc accepter un électron par atome pour devenir un ion Ti^{3+} (d^1).

b) Pentoxyde de niobium Nb_2O_{5-x}

Le pentoxyde de niobium est extrait d'un minéral contenant aussi de l'oxyde de tantale ; ce minéral est un oxyde mixte $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$.

Il est difficile de séparer le niobium du tantale, si bien que l'oxyde de niobium « pur » du commerce contient 50 ppm de Ta.

Cet oxyde possède plusieurs formes cristallines dont la plus courante possède une structure monoclinique de formule $\text{Nb}_{25}\text{O}_{70}$, comportant 24 Nb en position octaédrique et un cation en position tétraédrique. Ce sont des **structures en « blocs »**, associations de blocs de 4×6 octaèdres NbO_6 reliés par des atomes de Nb interstitiels.

L'examen des courbes isothermes $\log P_{\text{O}_2} = f(\text{O/Nb})$, comme par exemple la courbe obtenue à $1\,100\text{ °C}$ (cf. figure 7.8), semble montrer un large domaine monophasé, variant de Nb_2O_5 à $\text{NbO}_{2,42}$. En fait, si l'on trace la courbe $\log x$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$, on obtient deux droites de pentes $-1/6$ et $-1/4$, comme on peut le voir sur la figure 7.9. La droite de pente $-1/6$ traduit encore 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. En fait, ce dernier domaine correspond à un réarrangement des défauts avec apparition de cations interstitiels et de structures en blocs 3D de compositions variables, $(3 \times 4 \times \infty)$ ou $(3 \times 5 \times \infty)$. Là encore, le domaine monophasé s'interprète facilement car la constante diélectrique de l'oxyde est très élevée ($\varepsilon[0] = 150$), permettant d'appliquer et de vérifier la loi d'action des masses.

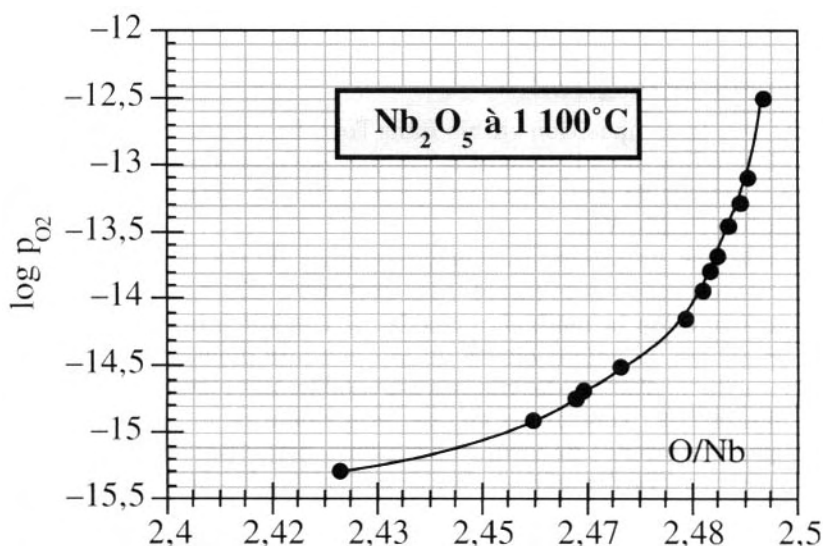


FIG. 7.8 - Courbe isotherme à $1\,100\text{ °C}$ donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction du rapport O/Nb pour le pentoxyde de niobium.

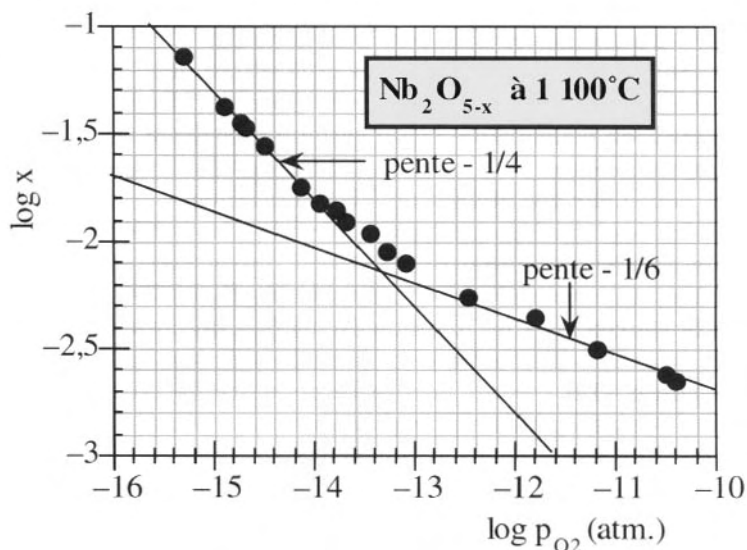
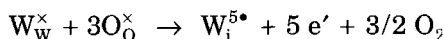


FIG. 7.9 – Logarithme de l'écart à la stœchiométrie x en fonction de la pression partielle d'oxygène pour le pentoxyde de niobium. La dépendance de x en $(p_{O_2})^{-1/6}$ implique des lacunes d'oxygène doublement ionisées tandis que la pente de $-1/4$ suggère des lacunes simplement ionisées.

c) Trioxyde de tungstène WO_{3-x}

WO_3 est la composition stable dans l'air. Sa structure est celle d'une pérovskite ABO_3 sans l'élément A, comme ReO_3 et MoO_3 (cf. chapitre 2). WO_3 est extrait de deux minerais principaux, la scheelite $CaWO_4$ et la wolframite $(Fe, Mn)WO_4$.

L'étude des propriétés thermodynamiques de cet oxyde conduit à la courbe représentée sur la figure 7.10, obtenue à $850^\circ C$. Le traitement de ces données, selon la méthode précédente, conduit à une droite de pente $-1/4$. Ici encore, la valeur élevée de la constante diélectrique (300) laisse penser que la loi d'action des masses est valable. Les résultats sont reportés sur la figure 7.11. Nous avons vu que cette valeur de la pente peut s'interpréter par la présence de lacunes d'oxygène simplement ionisées. En fait, cette pente peut également, et c'est ce qui est le plus probable, traduire la présence de cations interstitiels dont la réaction de formation s'écrit :



d'où la constante d'équilibre : $K_{W_i} = [W_i^{5\bullet}] n^5 P_{O_2}^{3/2}$

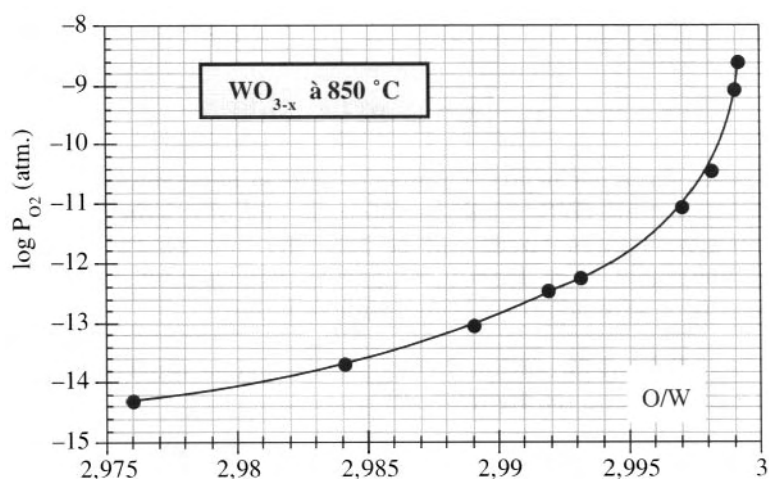


FIG. 7.10 – Logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction du rapport O/W pour le trioxyde de tungstène.

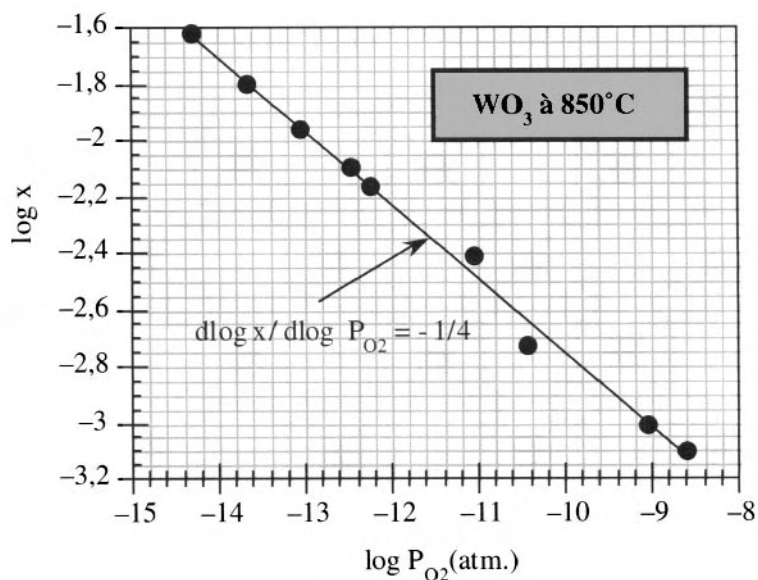


FIG. 7.11 – Logarithme de l'écart à la stœchiométrie x en fonction de $\log P_{O_2}$ pour le trioxyde de tungstène à 850 °C. La pente de $-1/4$ suggère des lacunes d'oxygène une fois ionisées mais traduit plus probablement la présence d'ions W^{5+} sur des sites interstitiels.

La condition d'électroneutralité est : $5[W_i^{5\bullet}] = n$

d'où
$$x \propto [W_i^{5\bullet}] \propto P_{O_2}^{3/2 \times 6} = P_{O_2}^{1/4}$$

En effet, dans cet oxyde, lorsque la sous-stœchiométrie en oxygène devient importante ($WO_{2,98}$), il y a apparition de **plans de cisaillement cristallographiques (pcc)** qui se forment lors de l'élimination de défauts ponctuels et se traduisent par le déplacement de cations. Le processus peut s'imaginer de la manière suivante :

- Il y a d'abord formation de lacunes d'oxygène réparties au hasard dans le réseau. (cf. figure 7.12).
- Puis ces lacunes se mettent en ordre suivant certains plans (cf. figure 7.13).
- Enfin, lorsque leur concentration devient trop importante, elles disparaissent, si bien que certains cations se trouvent alors en position interstitielle par rapport à la structure idéale. D'où la réorganisation :

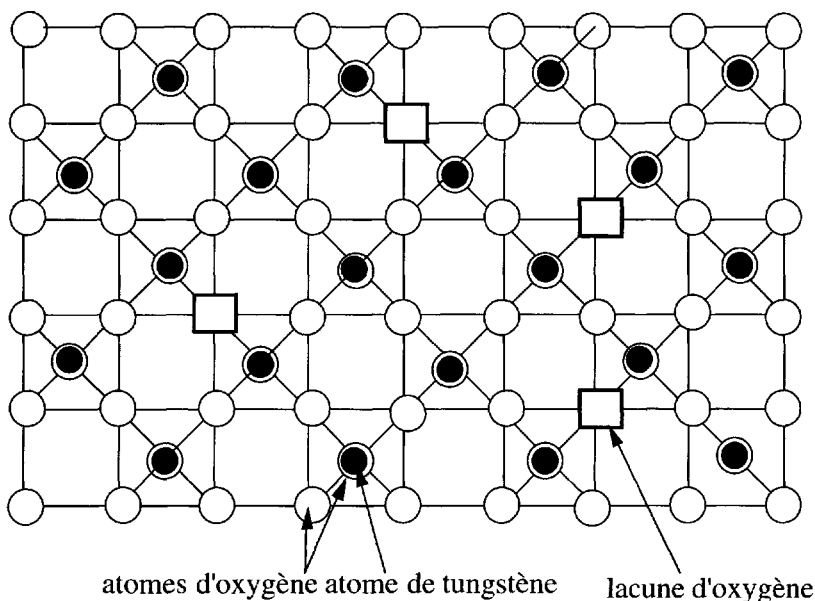
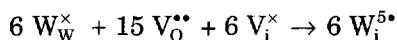


FIG. 7.12 - Réseau WO_{3-x} montrant les octaèdres WO_6 associés par des sommets et quelques lacunes d'oxygène réparties au hasard.

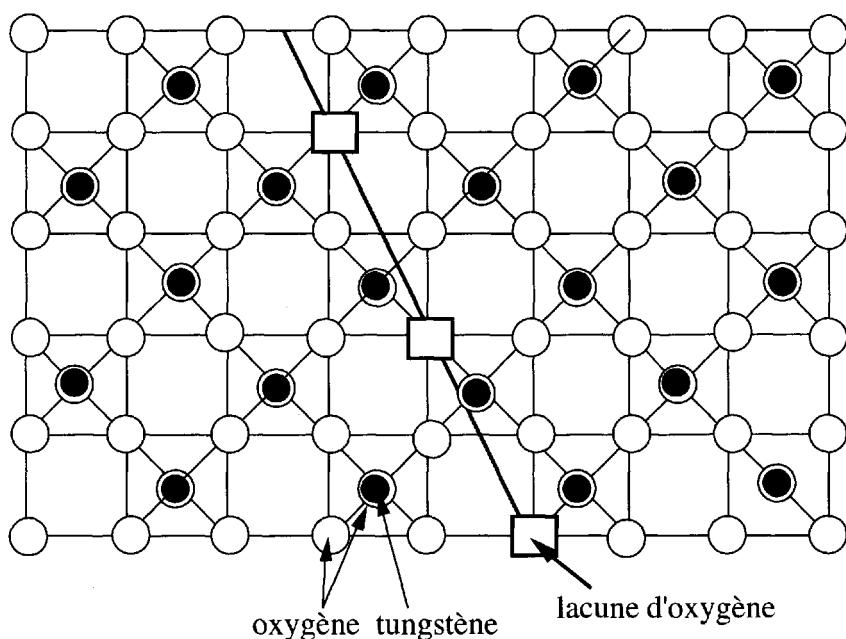


FIG. 7.13 – Les lacunes d'oxygène se mettent en ordre suivant une seule direction.

Les octaèdres, initialement réunis par leurs sommets, se retrouvent avec des arêtes communes (cf. figure 7.14). On constate ainsi une continuité de WO_3 à $\text{WO}_{2,96}$. Ce sont les phases de Magnéli, qui ont été observées en microscopie électronique à haute résolution. Les mêmes processus ont été observés dans TiO_{2-x} (phases d'Anderson) et $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ (phases de Wadsley).

d) Oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (« YBaCuO »)

Découverts en 1987, ces oxydes ont été les premiers véritables composés supraconducteurs à haute température critique (SHTC), avec une valeur de $T_c = 92 \text{ K}$, dépassant de loin les meilleurs alliages métalliques (Nb_3Sn , $T_c = 28 \text{ K}$).

La fabrication de ces composés est assez facile puisqu'il suffit de chauffer, dans l'air, un mélange stœchiométrique de Y_2O_3 , BaCO_3 ou BaO , ou encore BaO_2 et CuO , à 920°C . Il est souvent nécessaire de broyer et de remélanger jusqu'à 3 ou 4 fois les produits du premier chauffage pour obtenir un matériau homogène. On constate alors que ce composé est très sensible à l'atmosphère oxygénée ambiante et qu'il absorbe de l'oxygène au fur et à mesure qu'on le refroidit. Le gain maximum est atteint à 290°C .

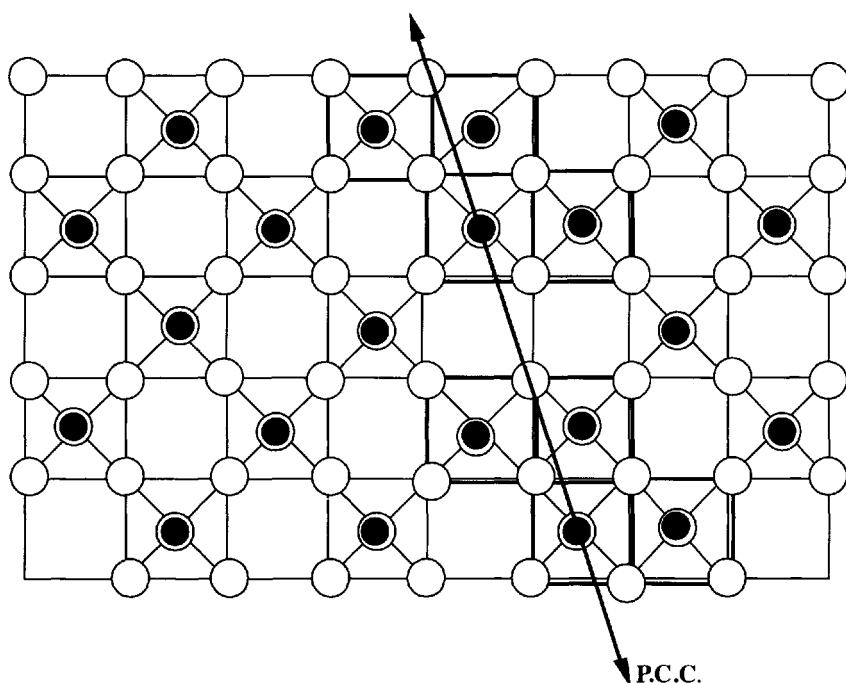


FIG. 7.14 – Les lacunes d'oxygène sont éliminées par remise en ordre des octaédres WO_6 , dont certains sont associés par une arête. Cette mise en ordre se traduit par la formation de « plans de cisaillement cristallographiques » (PCC).

Une des particularités fondamentales de cet oxyde, dont la structure est représentée sur la figure 7.15, est de comporter l'état de valence anormale $3+$ du cuivre. En effet, la maille élémentaire est formée de l'association de 3 mailles pérovskites cubiques dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre. Deux cubes ont leur centre occupé par un atome de baryum. Ces deux mailles pérovskites lacunaires encadrent le troisième cube dont le centre est occupé par un atome d'yttrium. Une véritable pérovskite triple devrait alors contenir 9 atomes d'oxygène ce qui, étant données les valences $3+$ de Y et $2+$ de Ba, devrait entraîner des états de valence jamais observés sur le cuivre. On obtient alors une pérovskite triple fortement déficitaire en oxygène, $YBa_2Cu_3O_7$, dans laquelle on a deux ions Cu^{2+} et un atome de Cu qui pourrait être un ion $3+$. Cet état de valence a déjà été observé dans les composés $MCuO_2$ où $M = Na, K$. Si l'on se rapporte à la figure 7.15, les sites cuivre et oxygène ont été répertoriés de la manière suivante :

- les atomes de cuivre, dits « des plans CuO_2 », qui forment les faces inférieure et supérieure du cube contenant l'atome d'yttrium. On les appelle $Cu(2)$ et ils sont divalents ;

- les atomes de cuivre, dits « des chaînes CuO ». Ils se trouvent sur les faces extrêmes de la maille. On les appelle $\text{Cu}(1)$;
- les oxygènes se répartissent sur différents sites dont les plus importants sont ceux répertoriés $\text{O}(4)$. Les sites répertoriés $\text{O}(5)$ sont inoccupés. Cette répartition des oxygènes conduit à une **structure orthorhombique** dont les axes sont représentés sur la figure 7.15.

La synthèse dans l'air ou l'oxygène, à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, aboutit au composé oxygéné au maximum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Si la valence des cuivres était égale au

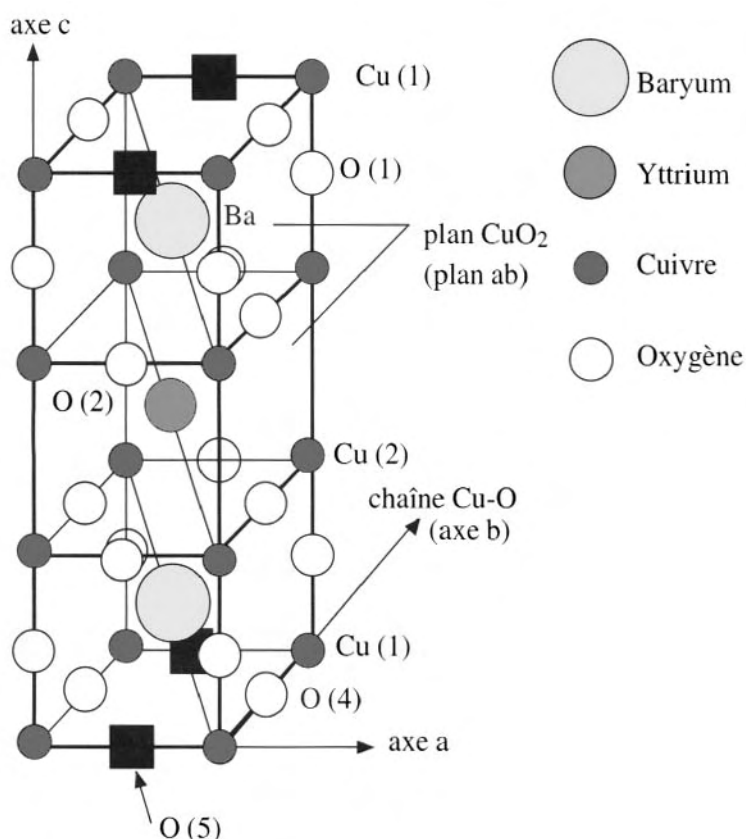
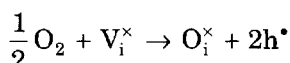


FIG. 7.15 – Structure de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les atomes d'oxygène se répartissent sur différents sites. Les sites concernés par les échanges d'oxygène sont les sites $\text{O}(4)$ qui se vident par diminution de la pression partielle d'oxygène et les sites $\text{O}(5)$ vides dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ de structure orthorhombique.

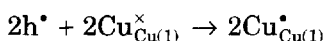
maximum à deux, la teneur maximale en oxygène devrait être 6,5. Pour expliquer la valeur de 7, deux interprétations sont possibles :

L'excès d'oxygène implique une augmentation de la valence du cuivre selon le processus suivant qui peut se décomposer en plusieurs étapes :

- les atomes d'oxygène excédentaires par rapport à 6,5 vont occuper les sites vides O(4) que l'on peut considérer comme interstitiels par rapport à la structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Il y alors apparition de trous électroniques :

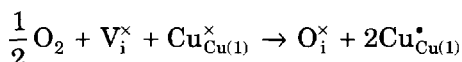


- ces trous vont se localiser sur les cuivres (1)



Ces $\text{Cu}_{\text{Cu}(1)}^\bullet$ sont *chargés positivement par rapport au cristal parfait* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. On dit que le composé a été dopé en trous ;

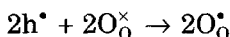
- le processus global est donc :



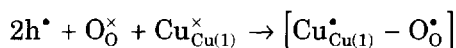
On remarque que, dans cette écriture, l'approche de Kröger permet d'éviter, en fait, toute hypothèse sur la charge réelle des ions cuivre.

- Diminution de la valence de l'oxygène :

Une autre hypothèse, qui semble vérifiée par certaines mesures physiques, peut être la localisation des trous sur les ions oxygène et l'apparition d'ions O^- suivant la réaction globale :



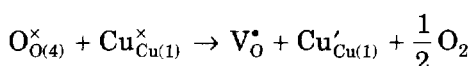
On peut même imaginer un processus mixte :



On parle alors de trous dans la bande du ligand qu'est l'ion oxygène.

Lorsque cet oxyde YBaCuO est chauffé au-dessus de 300 °C dans l'oxygène ou l'azote, on constate alors l'effet inverse de la synthèse : il perd de l'oxygène et devient sous-stœchiométrique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Trois

courbes isothermes de ce système, $\log P_{O_2} = f(\log x)$, sont reportées sur la figure 7.16. Les atomes d'oxygène O(4) quittent le réseau et il apparaît des lacunes d'oxygène sur ces sites, c'est-à-dire sur les chaînes. Pour simplifier notre approche, nous supposons uniquement l'existence de Cu^{3+} sur les sites (1). Ces Cu^{3+} seront donc les $Cu_{Cu(1)}^{\times}$ par rapport au réseau de référence $YBa_2Cu_3O_7$ (cristal parfait). On constate que le départ d'oxygène est le mieux représenté par la réaction suivante :



L'apparition de lacunes d'oxygène une fois ionisées, c'est-à-dire n'ayant perdu qu'un électron, serait alors en accord avec l'existence d'ions qui n'ont qu'un électron à perdre, en l'occurrence des ions O^- . La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{VO} = \frac{[V_O^{\bullet}][Cu'_{Cu(1)}]}{[O_{O(4)}^{\times}][Cu_{Cu(1)}^{\times}]}$$

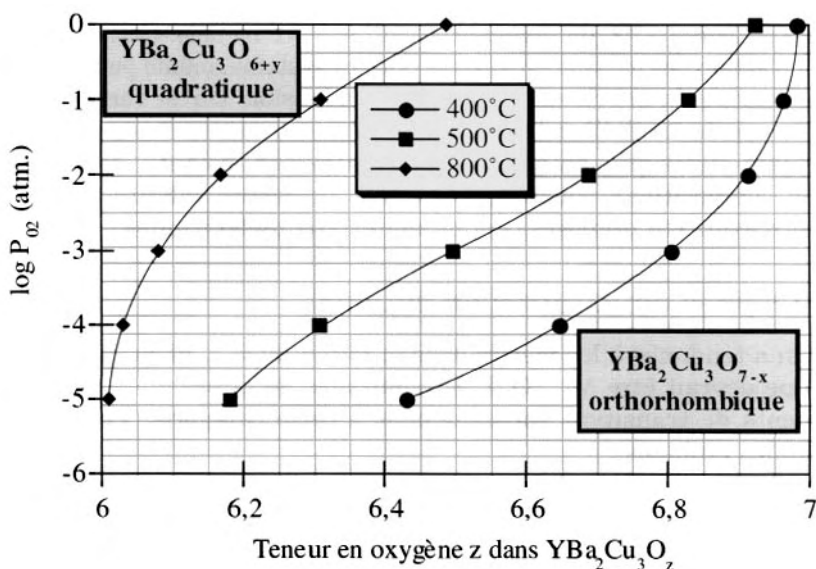


FIG. 7.16 – Trois courbes isothermes donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction de la teneur z en oxygène du système $YBa_2Cu_3O_z$.

Si maintenant on remarque que les sites O(5) sont vides et que les sites O(4) se dépeuplent, cela fait, à la stœchiométrie, 2 sites lacunaires par maille et un oxygène par site O(4), si bien que les concentrations exprimées en fraction de sites sont :

$$[O_{\circ}^{\times}] = \frac{n_O}{N_{O(4)+O(5)}} = \frac{1-x}{2}$$

$$[V_O^{\bullet}] = \frac{n_{VO}}{N_{VO}} = \frac{n_{VO}}{N_{O(4)+O(5)}} = \frac{1+x}{2}$$

$$[Cu_{Cu}^{\times}] = \frac{n_{Cu^{\times}}}{N_{Cu(1)}} = \frac{1-x}{1}$$

et
$$[Cu'_{Cu}] = \frac{n_{Cu'}}{N_{Cu(1)}} = \frac{x}{1}$$

donc la constante d'équilibre prend l'expression :

$$K_{VO} = \frac{x(1+x)}{(1-x)^2} P_{O_2}^{1/2}$$

Si l'on porte $\ln(x(1+x)/(1-x)^2)$ en fonction de $\ln P_{O_2}$, on obtient une droite de pente $-1/2$, en excellent accord avec ce modèle. Ceci indique que la loi d'action des masses est valable pour ce système, même pour des écarts importants à la stœchiométrie. Cela est plausible car si l'on ne connaît pas la constante diélectrique de ce système en raison de sa grande conductivité électrique, on sait que des matériaux isolants, de structures et de compositions voisines, possèdent de fortes valeurs de $\epsilon(0)$, au point d'avoir été proposés comme matériaux diélectriques.

2 Oxydes déficitaires en cations

On a tendance à les mettre sous la forme MO_{1+x} , alors que l'écriture logique devrait être $M_{1-y}O$. Les monoxydes de la première période des éléments de transition appartiennent à cette catégorie. Prenons deux exemples typiques :

a) Monoxyde de manganèse $Mn_{1-y}O$

Cet oxyde non-stœchiométrique se prépare par réduction de Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 en présence de mélanges gazeux oxydo-réducteurs. On peut même l'obtenir sous forme stœchiométrique par réduction sous hydrogène à 1 000 °C. Il possède la structure NaCl.

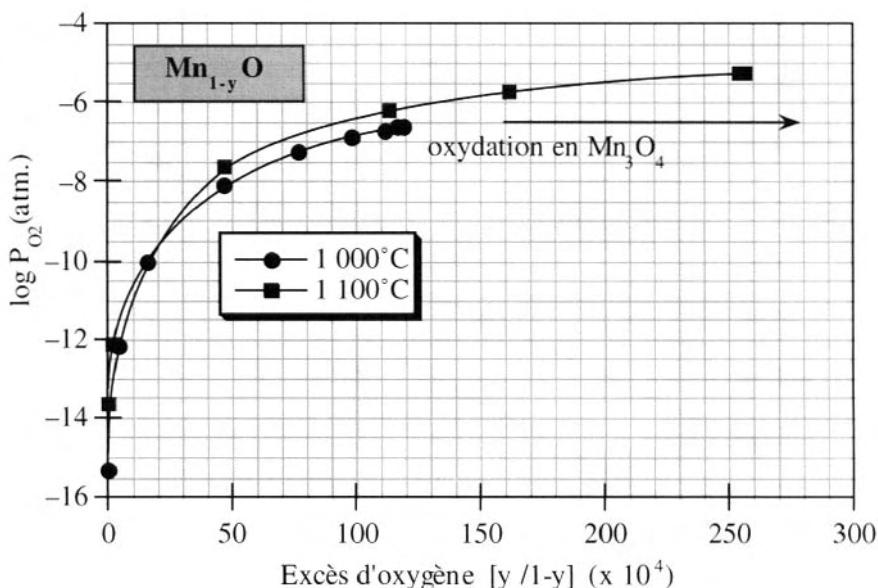
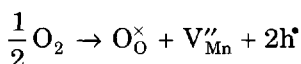


FIG. 7.17 – Courbes isothermes donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction de l'excès d'oxygène $y/1-y$ de l'oxyde déficitaire en métal $Mn_{1-y}O$.

On a représenté, sur la figure 7.17, les courbes isothermes $\log P_{O_2}$ en fonction de l'excès d'oxygène y par rapport au manganèse, pour 1 000 et 1 100 °C. On constate que le domaine de non-stœchiométrie est étroit puisqu'il n'est que de $1 < O/Mn < 1,0025$ à 1 100 °C. L'introduction de l'oxygène dans la 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 $2[V_{Mn}''] = 2y = p$, on pourrait avoir $y \propto \log P_{O_2}^{1/6}$. Or, en portant $\log P_{O_2}$ en fonction de $\log y$ (cf. figure 7.18), on voit que $y \propto \log P_{O_2}^{1/2}$. Cet 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. On observe le même comportement avec CoO et NiO.

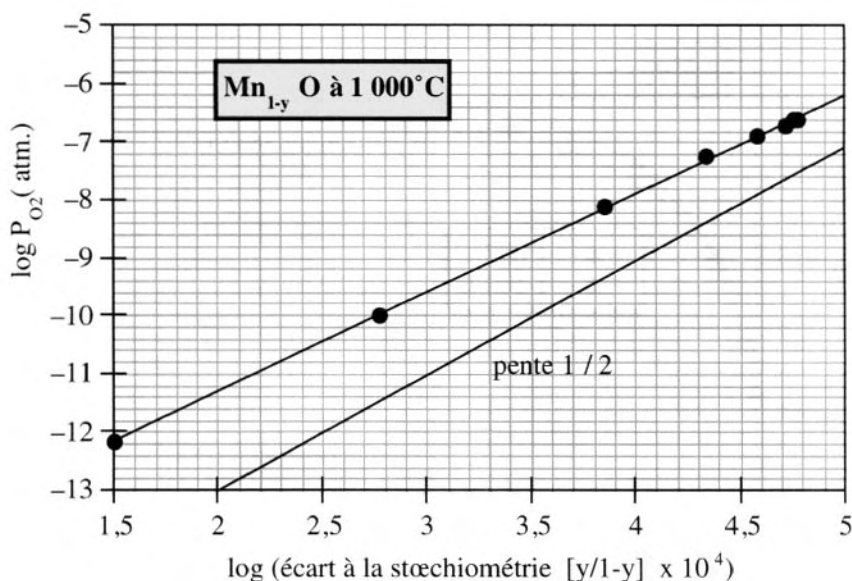


FIG. 7.18 – Droite représentant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction du logarithme de l'écart à la stœchiométrie pour l'oxyde $Mn_{1-y}O$. La pente voisine de 1/2 ne traduit pas la présence de lacunes cationiques doublement ionisées.

b) Monoxyde de fer $Fe_{1-y}O$

Préparation : On peut le préparer par réduction des oxydes supérieurs de fer, magnétite Fe_3O_4 ou hématite Fe_2O_3 , à l'aide de mélanges oxydo-réducteurs H_2-H_2O ou $CO-CO_2$ à hautes températures ($T > 700^\circ C$).

Comme les monoxydes d'éléments de transition, sa structure est de type NaCl. C'est un oxyde remarquable à plusieurs titres.

- C'est l'un des rares oxydes qui n'existe pas à la composition stœchiométrique dans les conditions normales de pression ($1 \text{ atm.} \geq P$). Il est toujours déficitaire en métal. On a représenté, sur la figure 7.19, la courbe $\log P_{O_2}$ en fonction du rapport $O/Fe = 1/1-y$ à $1075^\circ C$. Cette courbe est une droite. On constate que :

$$0,956 > 1 - y > 0,873$$

- Il n'existe qu'au-dessus de $570^\circ C$. Son diagramme de stabilité est reporté sur la figure 7.20. Néanmoins, il se trempe facilement et sa structure est conservée aux températures inférieures à $570^\circ C$.
- Les défauts liés à ce déficit en cations sont complexes. En effet, la structure idéale de FeO est une structure CFC de type NaCl, avec

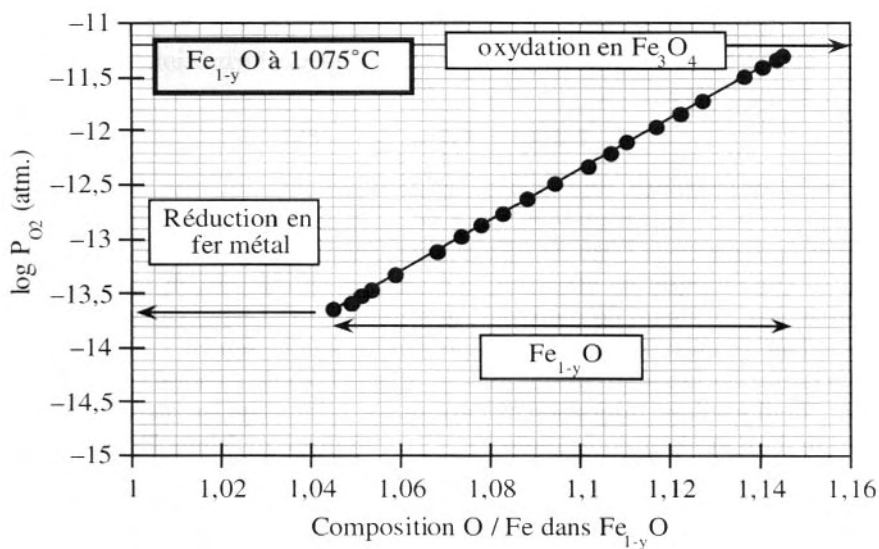


FIG. 7.19 - Courbe isotherme donnant le logarithme de la pression partielle d'oxygène en fonction du rapport Oxygène/Fer dans l'oxyde $Fe_{1-y}O$. La courbe obtenue est une droite ne correspondant à aucun des modèles simples habituels.

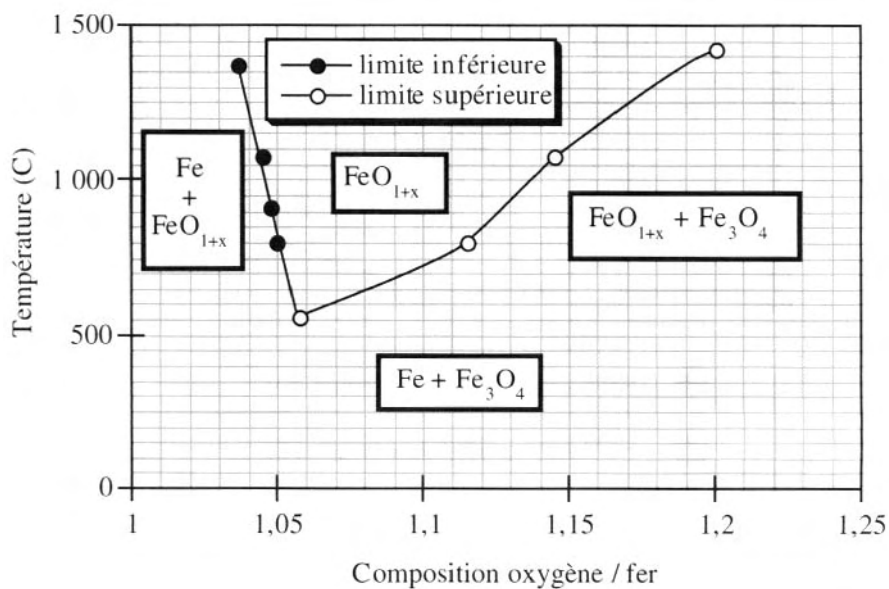
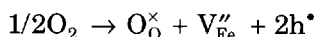


FIG. 7.20 - Diagramme de phases du système Fe-O montrant le domaine de stabilité du monoxyde $Fe_{1-y}O$.

les sites octaédriques (O) occupés par les atomes de fer et les sites tétraédriques (T) vides. Le mécanisme de formation des défauts devrait être :



où V_{Fe}'' représente une lacune cationique sur un site (O). Comme précédemment, les trous vont aller se localiser sur les cations, qui vont passer de l'état 2+ à l'état 3+ . En réalité, l'examen aux rayons X a montré que ce type simple de structure n'était pas valable. Koch et Cohen ont prouvé, par diffusion de neutrons, que les défauts responsables de l'excès d'oxygène avaient la structure représentée sur la figure 7.21. C'est une association de lacunes cationiques en sites (O) et de cations trivalents en sites (T). Il y a donc migration de cations. Le bilan final correspond à la formation d'un agrégat de formule $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$, comprenant 5 ions Fe^{2+} et 14 ions

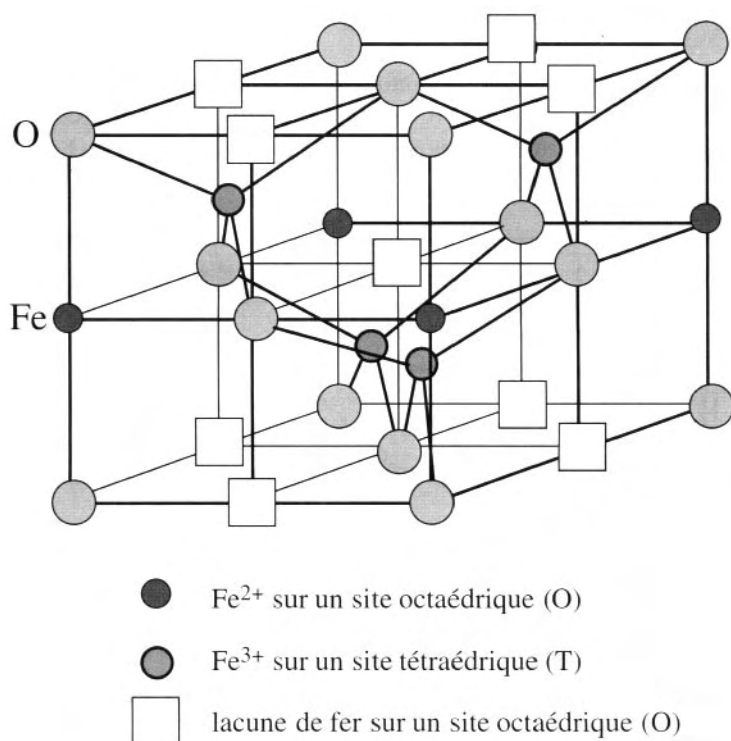
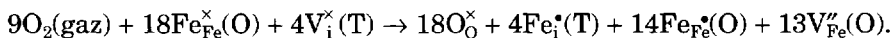


FIG. 7.21 – Défaut complexe dans le monoxyde de fer non-stœchiométrique constitué d'un agrégat de lacunes cationiques sur des sites octaédriques et de cations Fe^{3+} sur des sites tétraédriques, vides dans une structure stœchiométrique idéale.

Fe^{3+} en position octaédrique, ainsi que 4 ions Fe^{3+} en position tétraédrique. La formation de ces défauts peut alors se schématiser de la manière suivante :

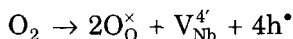


c) Dioxyde de niobium $\text{Nb}_{1-y}\text{O}_2$

Le dioxyde de niobium a la structure rutile au-dessus de 800 °C. Le niobium possède la structure électronique d^1 . Cet électron se trouve dans la bande t_{2g} du niobium et ce dioxyde est donc conducteur.

Préparation : Réduction à 1 000 °C, sous hydrogène, du pentoxyde Nb_2O_5 .

Comme précédemment, l'introduction d'oxygène supplémentaire peut s'écrire :



On a représenté, sur la figure 7.22, les courbes isothermes à 1 000, 1 050 et 1 100 °C donnant $\log P_{\text{O}_2}$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie

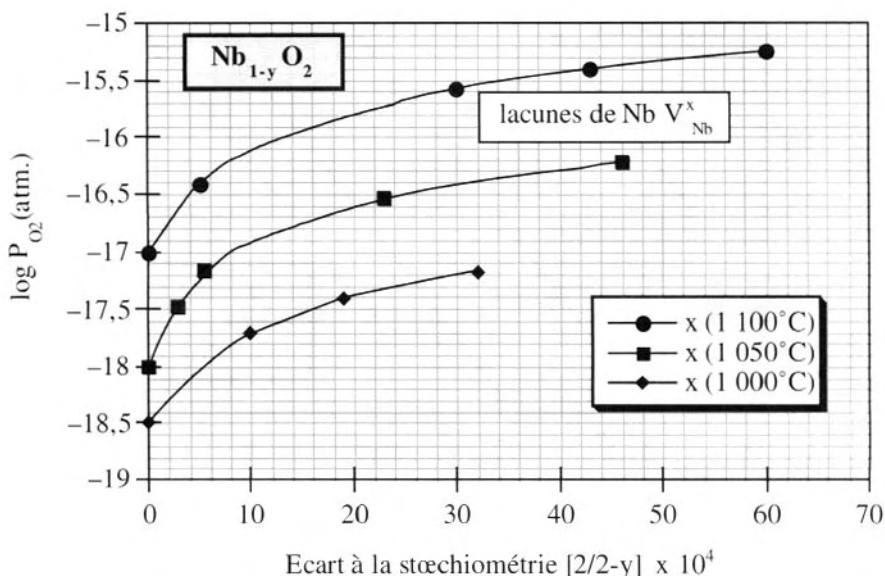


FIG. 7.22 – Courbes isothermes donnant la pression partielle d'oxygène en fonction de l'écart à la stœchiométrie $2/2-y$ dans le dioxyde de niobium.

$2/2-y$ où y est la concentration des lacunes cationiques. La constante d'équilibre liée à la réaction de formation devrait être :

$$K_{VM} = [V_{Nb}^{4'}] p^4 P_{O_2}^{-1}$$

et la condition d'électroneutralité : $4[V_{Nb}^{4'}] = p$ avec $[V_{Nb}^{4'}] = y$

si bien que l'on devrait avoir : $y \propto P_{O_2}^{1/5}$

On a tracé, sur la figure 7.23, les courbes représentant $\log [2/2-y]y$ en fonction de $\log P_{O_2}$. On obtient des droites de pente égale à +1. Ce comportement peut s'interpréter de la manière suivante : le composé possède un électron de conduction (bande t_{2g} de Nb) par atome de niobium, si bien que les trous, qui pourraient être apportés par l'incorporation d'oxygène supplémentaire dans le réseau, sont neutralisés par la grande quantité d'électrons. On a donc disparition de ces trous et l'on doit plutôt écrire :

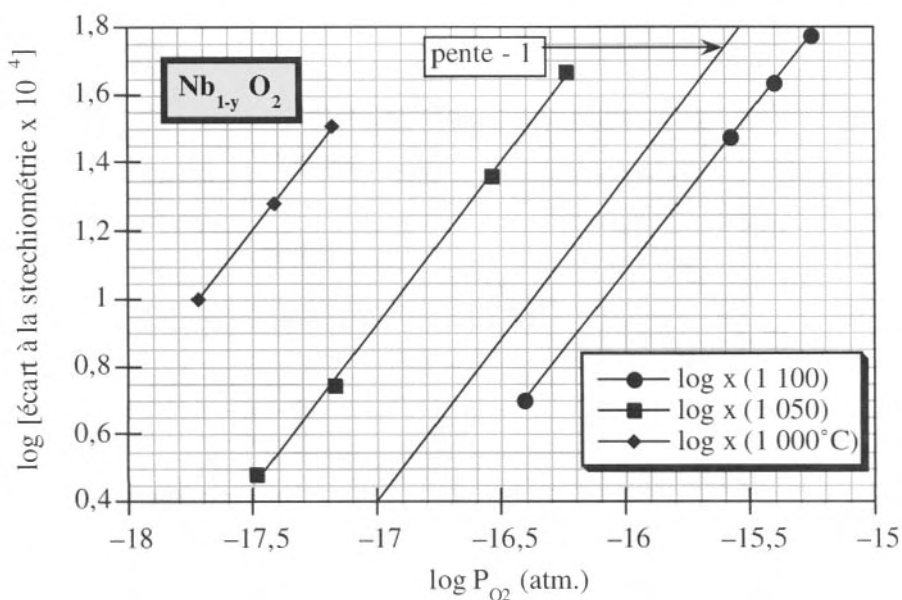
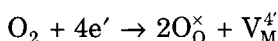


FIG. 7.23 - Droites donnant le logarithme de l'écart à la stœchiométrie $x = 2/2-y$ en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour l'oxyde $Nb_{1-y}O_2$. La pente -1 caractérise des lacunes cationiques quatre fois ionisées dans un système où les électrons sont en forte concentration.

avec
$$K_{V_M} = [V_{Nb}^{4'}] n^{-4} P_{O_2}^{-1}$$

mais $n \approx$ constante car il y a $6 \cdot 10^{23}$ électrons par mole, si bien qu'un écart à la stœchiométrie de 10^{-3} ne fait disparaître que 0,4 % des électrons présents. On a donc bien $x \propto P_{O_2}^1$.

d) Dioxyde d'uranium UO_{2+x}

Le dioxyde d'uranium existe à l'état naturel (uraninite et pechblende), ou peut être extrait par réduction par l'hydrogène des oxydes supérieurs U_4O_9 ou surtout U_3O_8 . Il a été particulièrement étudié en raison de ses applications nucléaires.

Sa structure est de type fluorine comme les dioxydes de cérium, hafnium, thorium et plutonium. Tous ces oxydes sont isolants. L'uranium est un élément lourd, donc un gros cation, si bien que c'est l'un des rares oxydes excédentaires en oxygène dont la structure de défauts est liée à des oxygènes interstitiels, ce qui se traduit, on l'a vu, par une contraction du réseau (cf. chapitre 5). Il possède un large domaine d'homogénéité, au-dessus de $1\,127^\circ\text{C}$, au point de former une phase unique, entre UO_2 et $UO_{2,25}$, qui est la phase U_4O_9 . Il a la particularité de ne pas pouvoir être trempé, si bien qu'à température ambiante, on observe toujours un mélange de UO_2 stœchiométrique et de U_4O_9 . L'écart à la stœchiométrie en fonction de la pression d'oxygène ne présente pas des courbes simples à interpréter. Les études de diffraction de neutrons effectuées par Willis ont révélé une structure de défauts complexes, associant des lacunes d'oxygène et des oxygènes interstitiels de deux types.

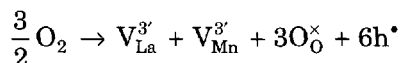
e) Manganite de lanthane $LaMnO_{3+x}$

Synthèse : On chauffe, dans l'air, à $1\,100^\circ\text{C}$, un mélange d'oxydes d'yttrium et de manganèse. Le produit obtenu est excédentaire en oxygène et un recuit dans l'azote ($P_{O_2} \approx 10^{-5} \text{ atm}$), à $1\,150^\circ\text{C}$, permet d'obtenir le composé stœchiométrique.

C'est un oxyde de structure pérovskite dans lequel le lanthane et le manganèse ont la valence +3. La présence de Mn^{3+} , de structure électronique $3d^4$, ($t_{2g}^3 e_g^1$), induit un fort effet Jahn-Teller. Cette pérovskite est par conséquent distordue. Connue depuis longtemps, elle a suscité un regain d'intérêt pour ses propriétés de magnétorésistance. Ce phénomène traduit la variation de résistance électrique R d'un solide sous l'action d'un champ magnétique. Elle peut être positive avec augmentation de R , ou négative avec diminution de R . Cette caractéristique est en général peu importante, excepté pour ce composé du manganèse dont la résistance peut diminuer d'un facteur 10^5 sous un champ de

2 Teslas, au point qu'on l'a surnommée magnétorésistance géante ou CMR (*colossal magnetoresistance*).

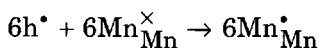
L'excès d'oxygène se traduit par la formation de lacunes cationiques sur les deux sites cationiques :



La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$3[\text{V}_{\text{La}}^{3'}] + 3[\text{V}_{\text{Mn}}^{3'}] = p$$

Les isothermes $P_{\text{O}_2} = f(\text{composition})$ sont plus délicates à interpréter que pour les oxydes plus simples, mais le point important est que les trous ainsi créés vont aller se localiser sur les ions manganèse, dont certains passent de la valence 3+ à la valence 4+ :



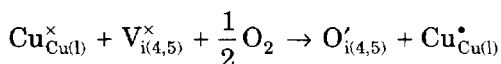
La magnétorésistance apparaît à partir de 15 % de Mn^{4+} .

f) Cuprate de baryum et d'yttrium $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$

La réduction, sous azote à 800 °C, de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ de structure orthorhombique, conduit à l'apparition du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ de structure quadratique dans laquelle les sites O(4) et O(5) sont vides. Le départ d'oxygène de la structure se traduit par une oxydation des ions O^{2-} en $1/2 \text{O}_2$, ce qui implique une augmentation du nombre d'électrons dans les bandes du solide et donc sa réduction.

L'oxydation de ce composé réduit, dans des conditions d'équilibre sous diverses pressions d'oxygène, conduit à des courbes isothermes dont la courbure est analogue à celle d'un composé sur-stœchiométrique en oxygène (cf. MnO et NbO_2). Une telle courbe isotherme à 800 °C est représentée sur la figure 7.16. L'incorporation d'oxygène dans le réseau conduit à l'occupation de manière aléatoire des sites O(4) et O(5), si bien que cette répartition des oxygènes excédentaires, dans les directions a et b de la structure orthorhombique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, conduit à une structure quadratique avec $a = b$.

L'incorporation de l'oxygène additionnel se fait sur des sites que l'on peut considérer comme interstitiels par rapport au cristal parfait $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ quadratique. Un modèle de défauts ponctuels, en bon accord avec les résultats expérimentaux, correspond au processus suivant :



Cela signifie que l'incorporation d'un oxygène supplémentaire s'accompagne de la formation de 2 trous électroniques qui se répartissent sur un atome de Cu(l) et sur un ion oxygène, en formant O^- . La présence d'ions oxygène monovalents est très rare, mais semble être une caractéristique de ces composés. Les concentrations des diverses entités sont :

$$[Cu_{Cu(l)}^{\times}] = 1 - y \quad [Cu_{Cu(l)}^{\bullet}] = y [V_{i(4,5)}^{\times}] = \frac{2-y}{2} \quad \text{et} \quad [O'_{i(4,5)}] = \frac{y}{2}$$

d'où la constante d'équilibre :

$$K_{O_i} = \frac{y^2}{(2-y)(1-y)} P_{O_2}^{-1/2}$$

On constate ainsi une continuité de $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ à $YBa_2Cu_3O_7$. Ce système est exceptionnel et dans les deux cas, on voit que le **modèle mettant en jeu des trous positifs localisés sur les ions oxygène (O^-) est remarquable.**

3 Oxydes déficitaires et excédentaires en oxygène

C'est le cas des monoxydes de titane TiO , vanadium VO et niobium NbO . Ce sont des oxydes de conduction métallique, en raison de l'occupation partielle de la bande t_{2g} du métal. Il n'y a pratiquement pas d'études analogues à celles que nous venons de décrire pour les autres oxydes, en raison des très faibles pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} < 10^{-30}$ atm) en équilibre avec ces composés. Leur domaine de non-stœchiométrie s'étend au maximum de $MO_{0,65}$ à $MO_{1,25}$. Les études structurales, effectuées à température ambiante, ont montré des structures ordonnées, mettant en évidence des lacunes anioniques ou cationiques. Il est remarquable qu'à la stœchiométrie, il y ait coexistence des deux types de lacunes en grande concentration (15 %). La forte perte d'énergie de réseau due à la grande concentration en lacunes est compensée par l'énergie cinétique des électrons, conséquence de leur délocalisation. A plus hautes températures, 900 °C dans le cas de TiO , les lacunes deviennent désordonnées. Mais, là encore, aucun modèle de défauts ponctuels n'a été proposé.

7.3 Défauts minoritaires

Il s'agit des défauts correspondant à un écart à la stœchiométrie inverse de celui qui est observé expérimentalement. Ainsi, par exemple, dans un oxyde sur-stœchiométrique en oxygène MO_{1+x} , au voisinage de la

stœchiométrie, ce sont les lacunes métalliques doublement ionisées qui sont les défauts majoritaires car elles sont responsables de la non-stœchiométrie. Mais, il y a aussi des lacunes anioniques dont la concentration est liée à celle des lacunes cationiques par la constante d'équilibre de Schottky. Ces lacunes anioniques, en nombre très inférieur, sont les **défauts minoritaires**. Cherchons alors comment varie la concentration de ces défauts avec la pression d'oxygène. La relation entre la concentration des lacunes et celle des porteurs de charges est valable quelque soit le domaine de composition considéré, d'où :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{K_I}{n^2} P_{O_2}^{-1/2} = K_I \left(\frac{p^2}{K_i^2} \right) P_{O_2}^{-1/2} \quad \text{puisque } K_i = n.p$$

Au voisinage de la stœchiométrie, ce sont les lacunes V_M'' qui sont les défauts majoritaires et la condition d'électroneutralité se réduit à $2[V_M''] = p$, en négligeant $[V_O^{\bullet\bullet}]$ et n , minoritaires. En remplaçant $[V_M'']$ par $p/2$ dans l'expression de K'_{VM} (cf. § 6.2.2), on obtient :

$$K'_{VM} = 1/2 p^3 (P_{O_2})^{-1/2} \quad \text{d'où } p^2 = (2K'_{VM})^{2/3} (P_{O_2})^{1/3}$$

En portant cette valeur de p^2 dans l'expression de $[V_O^{\bullet\bullet}]$, il vient :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = K_I \{(2K'_{VM})^{2/3} / K_i^2\} (P_{O_2})^{-1/6}$$

La concentration des lacunes d'oxygène diminue lorsque la pression d'oxygène augmente et sa dépendance est en $-1/6$ (comme dans le domaine de sous-stœchiométrie où ces lacunes sont les défauts majoritaires).

Exercices

Exercice 7.1

Les oxydes MgO et Al_2O_3 donnent un composé défini, le spinelle $MgAl_2O_4$, qui est non stœchiométrique et qui présente un excès d' Al_2O_3 correspondant à une substitution de Mg par Al . Quels sont les défauts susceptibles d'expliquer ce comportement ? Donner la formule du composé obtenu.

Exercice 7.2

Ecrire les défauts de sous-stœchiométrie en oxygène des oxydes TiO_2 , V_2O_5 et WO_3 ainsi que les défauts de sur-stœchiométrie de NbO_2 . Préciser dans chaque cas la condition d'électroneutralité. Que deviennent les charges formelles des cations dans chaque cas ?

Exercice 7.3

On veut étudier les écarts à la stœchiométrie et la nature des défauts ponctuels dans le dioxyde de titane TiO_2 à $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$. Pour cela, on place dans une nacelle d'alumine 2 g de TiO_2 que l'on porte dans l'air à $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $\text{CO}_2\text{--CO}$, sous la pression atmosphérique. On observe alors des pertes de poids, correspondant à un départ d'oxygène, pour les rapports $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ suivants :

perte de poids (grammes)	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$1,321 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$
$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	2275	95,9	20,3	0,57

- 1°) En admettant que l'écart à la stœchiométrie x dans les oxydes TiO_{2-x} est due à la formation de lacunes d'oxygène, 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 :



Tracer la courbe $\log_{10} x = f(\log_{10} P_{\text{O}_2})$. En déduire le degré d'ionisation des lacunes d'oxygène.

- 2°) Calculer la concentration en lacunes exprimée en « nombre de lacunes par cm^3 » pour la première valeur du tableau.

Données :

masse molaire de $\text{TiO}_2 = 79,9$ et masse volumique $= 4,26\text{ g.cm}^{-3}$.

Exercice 7.4

L'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ atteint son maximum d'oxygénation dans l'air à $300\text{ }^\circ\text{C}$. Quand on élève la température et que l'on diminue la pression d'oxygène, il devient déficitaire en oxygène $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Les résultats expérimentaux donnant la pression d'oxygène en fonction de la teneur en oxygène sont réunis dans le tableau suivant :

$\log_{10} P_{\text{O}_2}$	$300\text{ }^\circ\text{C}$	$350\text{ }^\circ\text{C}$	$400\text{ }^\circ\text{C}$	$450\text{ }^\circ\text{C}$	$500\text{ }^\circ\text{C}$
0	7,000	6,995	6,984	6,9655	6,924
-1	6,9995	6,9872	6,965	6,9207	6,8319
-2	6,989	6,9684	6,890	6,806	6,6938
-3	6,961	6,9202	6,8050	6,640	6,4983
-4	6,920	6,80	6,630	6,4560	6,3080

Proposer un modèle de défauts ponctuels pour interpréter ces résultats. Exprimer la constante d'équilibre pour les différentes équations de formation de ces défauts.

Exercice 7.5

- 1°) Le trioxyde de tungstène WO_{3-x} est déficitaire en oxygène en raison de la présence de cations interstitiels. Sachant que les droites $\log x = f(\log P_{\text{O}_2})$ ont pour pente $-1/4$, déterminer le degré d'ionisation de ces cations.
- 2°) Le pentoxyde de niobium $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ est aussi déficitaire en oxygène avec des lacunes d'oxygène pour les faibles écarts à la stœchiométrie. Pour les valeurs élevées de x , les droites $\log x = f(\log P_{\text{O}_2})$ ont pour pente $-5/16$, liée à la présence de cations interstitiels. Déterminer le degré d'ionisation de ces cations.

Exercice 7.6

Le dioxyde de niobium est un oxyde déficitaire en métal et peut s'écrire $\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$. Les valeurs de x en fonction de la pression d'oxygène sont :

1 000 °C		1 050 °C		1 100 °C	
$\log_{10} P(\text{O}_2)$	x	\log_{10}	x	\log_{10}	x
-21,80	0	-20,796	0	-19,67	0
-17,714	10^{-3}	-17,483	$3 \cdot 10^{-4}$	-16,409	$5 \cdot 10^{-4}$
-17,408	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-17,167	$5,5 \cdot 10^{-4}$	-15,572	$3 \cdot 10^{-3}$
-17,175	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-16,537	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-15,400	$4,3 \cdot 10^{-3}$

- 1°) Ecrire la réaction de formation des lacunes métalliques dans leur état d'ionisation maximum.
- 2°) Exprimer la relation entre l'écart à la stœchiométrie x et la concentration en lacunes $[V_M]$.
- 3°) Tracer les droites $\log x = f(\log P_{\text{O}_2})$. Quelle est la pente de ces droites et que peut-on en conclure ?

Exercice 7.7

Le dioxyde de zirconium ZrO_{2+x} peut présenter des écarts positifs ou négatifs à la stœchiométrie. Ecrire les deux types de réactions de formation des défauts les plus probables. Ces défauts existent dans les deux domaines de composition. Exprimer la variation de la dépendance en P_{O_2} de la concentration de chacun des défauts, dans chaque domaine.

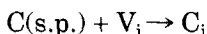
Chapitre 8

Substitutions dans les solides. Dopage

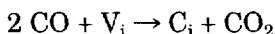
LES ÉLÉMENTS ÉTRANGERS au cristal parfait peuvent modifier profondément ses propriétés. Un solide n'est jamais rigoureusement pur et les teneurs en impuretés des produits commerciaux varient grandement d'un fournisseur à l'autre. De plus, certains composés sont plus faciles à purifier que d'autres ; par exemple, il est très difficile d'éliminer le tantale dans les produits à base de niobium, ces deux métaux ayant des propriétés chimiques identiques et se trouvant toujours ensemble dans les minerais. En dehors des produits de pureté « électronique » dont le taux d'impuretés est inférieur à 10^{-8} , les produits dits « purs » des laboratoires spécialisés contiennent entre 1 et 10 parties par million (ppm), c'est-à-dire entre 10^{-6} et 10^{-5} % de substances qui ne sont pas toujours désirables. Nous avons vu, au chapitre 5, que la solubilité d'éléments étrangers dans une phase était une nécessité thermodynamique. Néanmoins, cette solubilité est souvent très limitée et l'adjonction de ces éléments étrangers peut devenir une opération volontaire afin de modifier les propriétés physico-chimiques du réseau hôte. En général, l'introduction d'un nouvel élément revient à élaborer une solution solide, qui peut être d'insertion ou de substitution. C'est ce deuxième cas que nous considérerons. De plus, les substitutions que nous allons décrire seront uniquement cationiques car ce sont les plus faciles à réaliser. La gamme de concentration en substituant est régie par les conditions de formation des solutions solides, évoquées au chapitre 5 : rayons atomiques ou ioniques voisins, électronégativité et propriétés chimiques identiques. Nous parlerons également de **Dopage**, qui correspond à l'adjonction volontaire et dosée d'éléments déterminés, dans le but de modifier les propriétés électroniques intrinsèques du cristal « pur », c'est-à-dire du cristal dont la teneur initiale en impuretés

est largement inférieure à la concentration de l'élément dopant. Ces impuretés peuvent être homovalentes, c'est-à-dire de même valence que les atomes du cristal qu'elles viennent remplacer, ou hétérovalentes, si elles sont de valence différente.

L'adjonction d'éléments étrangers est appliquée involontairement depuis des siècles. C'est le cas du carbone dans le fer, où les atomes de carbone vont occuper les sites tétraédriques du réseau cubique du fer. C'est à l'occasion de la réduction des oxydes de fer par le charbon, et initialement par le charbon de bois, que le carbone s'est trouvé incorporé :



Par la suite, c'est le traitement par le monoxyde de carbone, puis par le méthane, qui a joué ce rôle :



De manière générale, l'adjonction, en quantité non négligeable (>0,5 %), d'éléments étrangers à un cristal qui sera le réseau hôte, a plusieurs conséquences importantes :

- modification des propriétés structurales ;
- modification des propriétés mécaniques ;
- modification des propriétés de conduction électrique (ionique et/ou électronique).

L'introduction de ces éléments étrangers peut se faire sur :

- des sites normaux du cristal. Il y a substitution d'atomes du cristal hôte par ceux de l'élément dopant. C'est le type de substitution le plus courant ;
- des sites normalement inoccupés. C'est le cas du carbone allant occuper des sites interstitiels dans le fer ;
- des sites inoccupés dans la structure hôte, mais occupés dans d'autres structures, comme pour les bronzes de tungstène ou de molybdène où des alcalins vont se placer sur les sites A de la structure pérovskite, inoccupés dans les trioxydes.

Dans les deux derniers cas, il y a addition d'éléments étrangers au cristal initial. Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la substitution par des éléments ayant mêmes propriétés chimiques, visant à modifier les propriétés du réseau hôte.

8.1 Substitution par un élément de même valence

C'est avant tout une évolution des propriétés physiques qui va apparaître, et non un changement de ces propriétés. Cette évolution est causée par la variation du rayon ionique des cations impliqués, ou par leur polarisabilité. Dans ce cas, la substitution conduit souvent à des solutions solides en toutes proportions, si bien que cette substitution peut être totale, comme nous allons le voir dans les exemples suivants.

1 BaTiO₃

C'est une céramique isolante fort utilisée pour la fabrication des capacités en raison de sa très grande constante diélectrique ou permittivité relative ϵ/ϵ_0 , ϵ_0 étant la permittivité du vide égale à $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$. Ce matériau présente un maximum à 120 °C ; l'utilisation, pour la fabrication des condensateurs en électronique, nécessite un abaissement de la température de ce maximum. Cet effet est obtenu en substituant Ba^{2+} par Sr^{2+} , comme on peut le voir sur la figure 8.1. Cette céramique est le matériau de base pour l'industrie des condensateurs ; le décalage du pic

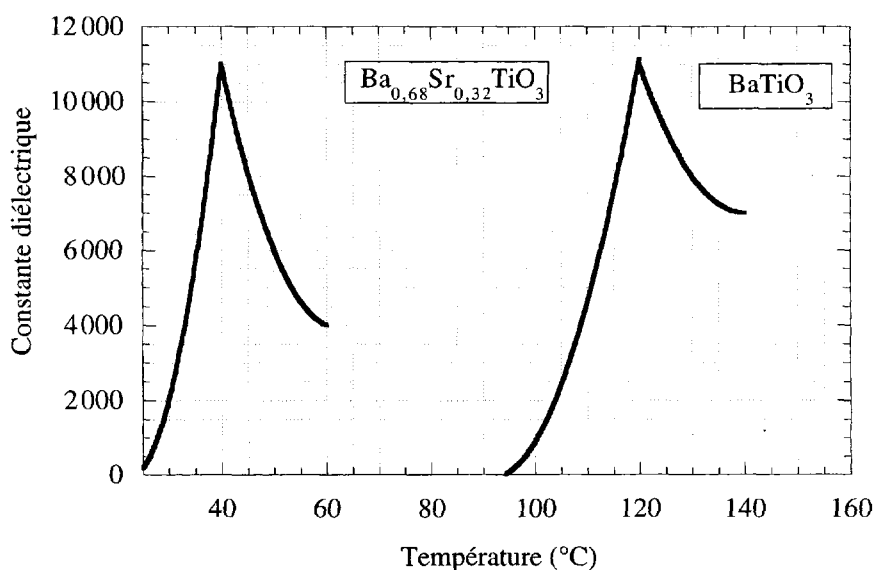


FIG. 8.1 – Evolution de la constante diélectrique de BaTiO₃ en fonction de la température et de la substitution du baryum par le strontium.

est aussi obtenu par dopage avec CaZrO_3 , BaZrO_3 , ou CaSnO_3 , tandis que l'intensité de ce pic peut être modifiée par adjonction de MgZrO_3 ou CaTiO_3 . Ces composés sont tous des pérovskites et sont solubles mutuellement en toutes proportions, avec néanmoins des distorsions structurales.

2 Solutions solides $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ou PZT

Ce sont des céramiques ferroélectriques utilisées pour leurs propriétés piézoélectriques. La piézoélectricité est l'apparition d'un champ électrique sous l'effet de la pression. La piézoélectricité du quartz est utilisée depuis longtemps en électronique. La solution solide $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, ou PZT, est maintenant, elle aussi, très utilisée. La substitution de Pb^{2+} par Ba^{2+} ou Sr^{2+} d'une part, de Zr^{4+} par Sn^{4+} d'autre part, permet d'abaisser le point de Curie et d'augmenter les constantes intéressantes. C'est aussi un matériau utilisé en électro-optique. Il trouve des applications aussi diverses que les relais, haut-parleurs, micros, électro-vannes ou allume-gaz.

3 Solutions solides ZnS-ZnSe

Le remplacement du soufre par le sélénium, dans ces matériaux semi-conducteurs, permet de faire évoluer le gap E_g de manière continue, en fonction du pourcentage en substituant. La substitution par un élément homovalent peut amener non seulement des modifications structurales, mais aussi des modifications des propriétés électroniques. C'est le cas de l'alumine où les ions Al^{3+} peuvent être remplacés en faibles proportions par des ions Cr^{3+} dans les lasers à rubis. Dans ce cas, c'est l'apparition de niveaux d'impuretés dans la bande interdite de l'alumine qui est à l'origine de ces propriétés optoélectroniques.

8.2 Substitution par un cation de valence inférieure Me

La substitution la plus simple se fait dans les semi-conducteurs classiques. La substitution du silicium ($3s^23p^2$) par le bore ($3s^23p^1$) peut s'écrire :



Il y a un déficit électronique dans le réseau du silicium. La bande de valence, totalement pleine dans le silicium pur, devient déficitaire en électrons. Cela se traduit par des niveaux vides, qui sont des trous

électroniques, au voisinage du sommet de la bande de valence. Le matériau devient conducteur par trous ; on l'appelle semi-conducteur p. On parle alors de **dopage**, car ce sont les propriétés électroniques qui sont modifiées, et la concentration en porteurs de charge est considérablement augmentée. L'ionisation intrinsèque est devenue négligeable. La concentration en porteurs est $[h^\bullet] = p = [B_{si}]$ et le silicium est dopé p.

Dans le cas des composés ioniques que nous allons considérer maintenant, seule la substitution cationique sera prise en compte.

1 Le cation du réseau hôte a une valence fixe

a) MeO ou Me_2O_3 dans MO_2

La substitution du cation M par le cation Me dans le dioxyde MO_2 s'opère par réaction avec des oxydes MeO ou Me_2O_3 . La règle de conservation des sites impose la formation de lacunes anioniques et la relation d'électroneutralité s'écrit, dans l'hypothèse où le désordre de Schottky l'emporte sur le désordre électronique :

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Me'_M]$$

C'est le cas déjà étudié d'un composé où la conduction ionique prédomine mais, à présent, la concentration des lacunes est imposée par la teneur en cations étrangers et le matériau devient non-stœchiométrique par déficit d'oxygène. La concentration des lacunes cationiques est alors très faible. Cela revient à modifier la figure 7.3 de la manière suivante :

- A la stœchiométrie, le niveau commun : $\text{Ln}[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{Ln}[V_{Me}^{\prime\prime}] = 1/2 \text{Ln}K_s$ éclate en deux niveaux. L'un, plus élevé, avec $\text{Ln}[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{Ln}[Me'_M] - \text{Ln} 2$ et un domaine de pression d'oxygène plus étendu que dans le composé non dopé; l'autre, plus bas, correspondant à $\text{Ln}[V_{Me}^{\prime\prime}]$, les concentrations des deux types de lacunes étant reliées par la constante de Schottky. C'est maintenant le domaine extrinsèque puisque la concentration du cation étranger impose la concentration des lacunes d'oxygène. On a ainsi *amplifié le domaine de conduction ionique*.
- Lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment basse (beaucoup plus basse que dans le composé non dopé), la concentration des lacunes anioniques se met à croître par départ d'oxygène, comme dans le matériau pur.

- Dans le domaine extrinsèque, la concentration des espèces électroniques évolue de la même manière que dans le cas précédent puisque la constance de $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ impose une dépendance de n en $P_{O_2}^{-1/4}$ et de p en $P_{O_2}^{1/4}$. Les différentes concentrations sont représentées sur la figure 8.2. Un exemple très important est celui de ZrO_2 et ThO_2 qui, dopés par CaO ou Y_2O_3 , sont utilisés à très grande échelle comme électrolytes solides. Si la pression d'oxygène devient trop basse, la conduction électronique devient non négligeable et le matériau ne peut plus jouer son rôle d'électrolyte. Ainsi, lorsque la pression d'oxygène devient inférieure à 10^{-20} atm., la zircone doit être remplacée par la thorine. La zircone est un oxyde isolant électronique, possédant un gap supérieur à 5 eV, de structure dérivée de la fluorine. Le calcium de valence deux vient remplacer le zirconium de valence quatre, mais comme ce dernier est majoritaire, c'est la structure ZrO_2 qui est conservée, donc le rapport de sites $(O/Zr) = 2$. Nous avons alors deux possibilités de substitution :
 - ♦ *création de lacunes anioniques* (puisque'il y a moins d'oxygène dans CaO que dans le dioxyde de zirconium) pour respecter la règle de

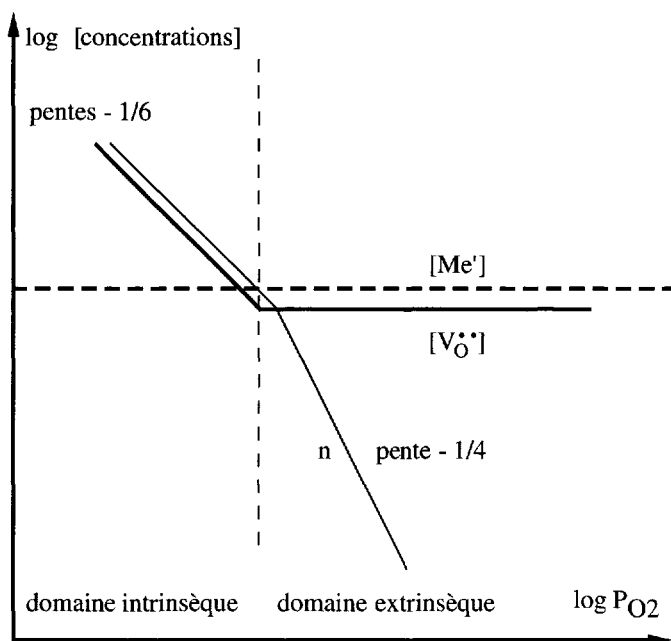
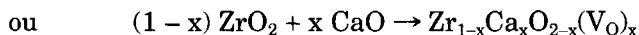
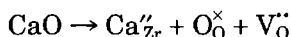
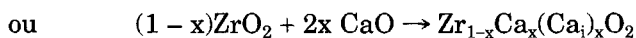
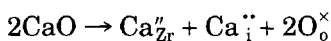


FIG. 8.2 – Augmentation de la teneur en lacunes anioniques par dopage par un cation de valence inférieure.

conservation des sites. Dans ce cas, tous les sites cationiques sont occupés :



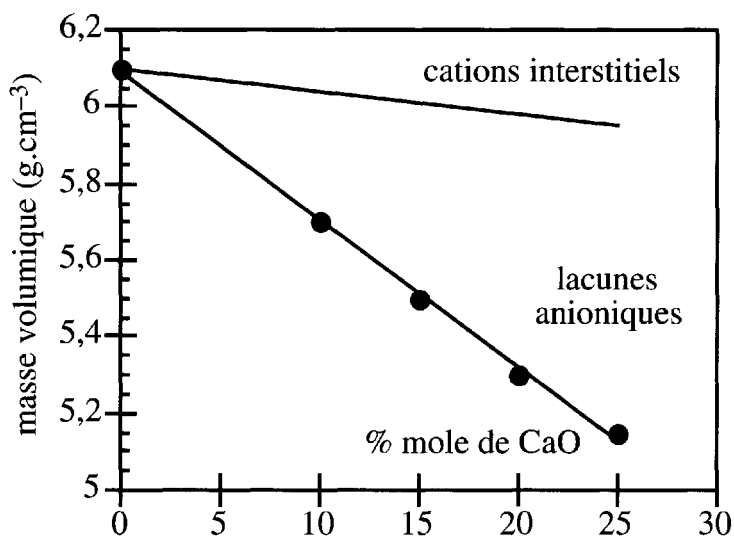
♦ *création d'interstitiels cationiques* : ce sont alors tous les sites anioniques qui sont occupés :



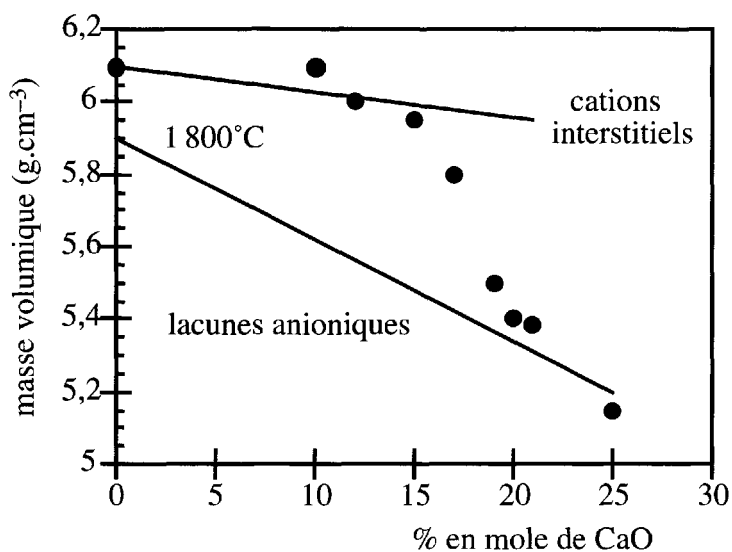
La figure 8.3 donne les résultats de mesures de masse volumique, ce qui permet de voir quelle est l'hypothèse la plus valable : un matériau lacunaire est moins dense que le matériau parfait, alors que l'oxyde contenant des interstitiels est plus dense. On constate, sur la figure 8.3a, que les lacunes d'oxygène sont les défauts liés à la substitution du zirconium par le calcium à 1 600 °C ; cela se produit pour toutes les températures inférieures à 1 600 °C. Mais, à 1 800 °C, quand la teneur en calcium est inférieure à 15 %, les défauts sont des interstitiels cationiques (cf. figure 8.3b).

Une autre conséquence très importante de cette substitution est la stabilisation de la zircone. En effet, la zircone, substituée partiellement par la chaux ou par l'oxyde d'yttrium, est un réfractaire et un électrolyte solide à haute température, très utilisé dans l'industrie et la recherche. La zircone existe sous plusieurs formes cristallines. Elle a une structure monoclinique jusqu'à 1 000 °C, puis devient quadratique. Lors de la transformation monoclinique-quadratique, la variation de volume est de 9 %, d'où la rupture du matériau. Cette transition est évitée si l'on ajoute 10 à 20 % de CaO, MgO ou Y₂O₃. Dans ces conditions, la solution solide obtenue adopte la structure cubique qu'elle conserve à toute température. La zircone devient ainsi moins fragile aux chocs thermiques. Le diagramme partiel de phases ZrO₂-CaO est schématisé sur la figure 8.4.

Le processus de formation de cations interstitiels est observé dans les diverses formes de la silice SiO₂ (quartz, tridymite, cristoballite), quand les ions Si⁴⁺ (40 pm) sont remplacés partiellement par des ions tels que Al³⁺ (53 pm). Les sites interstitiels du réseau n'étant pas tous occupés par de l'aluminium, il reste des sites libres susceptibles d'être



a) A 1600 °C, le dopage de la zircone par la chaux conduit à la formation de lacunes d'oxygène.



b) A 1800 °C, le dopage de la zircone par la chaux conduit à 2 types de défauts.

FIG. 8.3 – Variation de la masse volumique de la zircone dopée avec CaO, permettant de déduire la nature des défauts créés par le dopage.

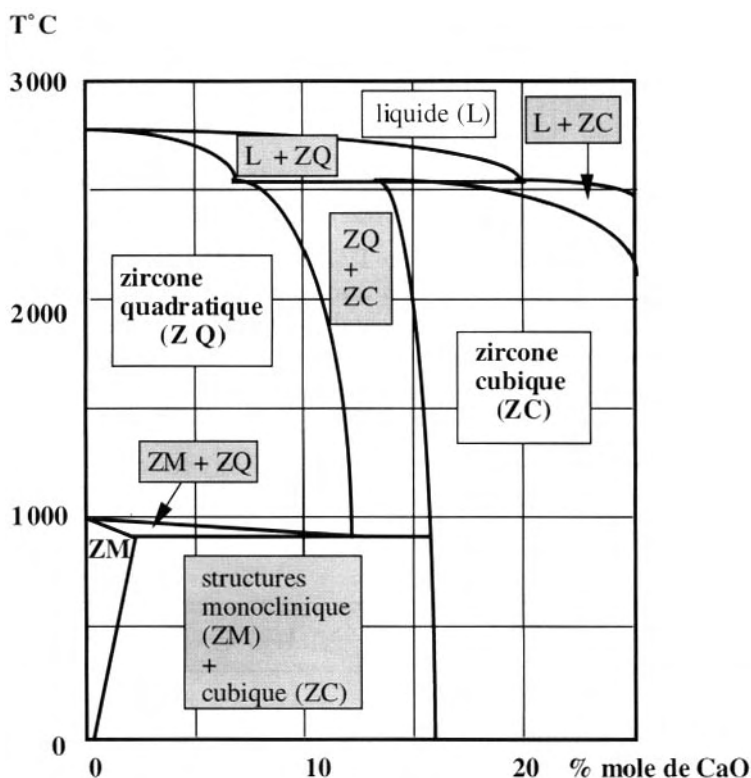


FIG. 8.4 – Diagramme de phases partiel du système $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. A partir de 15 % de CaO, la structure cubique apparaît, stable jusqu'à 2 500 °C. Les domaines biphasés ont été indiqués en grisé.

occupés par des cations alcalins. On obtient alors des composés du type $\text{Li}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ avec $0 < x \leq 0.5$. En particulier, pour $x = 0.33$, le composé $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (spodumène) a la propriété inhabituelle d'avoir un coefficient de dilatation thermique quasiment nul, sinon négatif, et les matériaux qui contiennent ce silicoaluminat sont très résistants aux chocs thermiques.

b) Les PZT

La réaction de Fe_2O_3 dans le composé $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ se traduit par le même processus de création de lacunes d'oxygène, le fer se substituant au titane. Les propriétés du matériau sont modifiées. Sa constante

diélectrique diminue ainsi que sa boucle d'hystérésis, mais il peut être utilisé dans des dispositifs de puissance tels que les sonars ou les convertisseurs (« *transducers* ») ultrasoniques.

c) *Influence de la pression d'oxygène sur la conductivité électrique au voisinage de la stœchiométrie dans les oxydes*

Considérons des oxydes tels que TiO_2 ou Nb_2O_5 . Dans ces oxydes, le cation est dans son état d'oxydation maximum. Lorsque l'on mesure, au voisinage de la stœchiométrie, la conductivité électrique (qui est proportionnelle à la concentration électronique), on observe une dépendance de cette grandeur en $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ alors que les écarts à la stœchiométrie ne peuvent pratiquement pas être déterminés dans ce domaine de composition ($x < 10^{-4}$). L'exemple du pentoxyde de niobium est présenté sur la figure 8.5. Ceci s'interprète facilement à la vue du

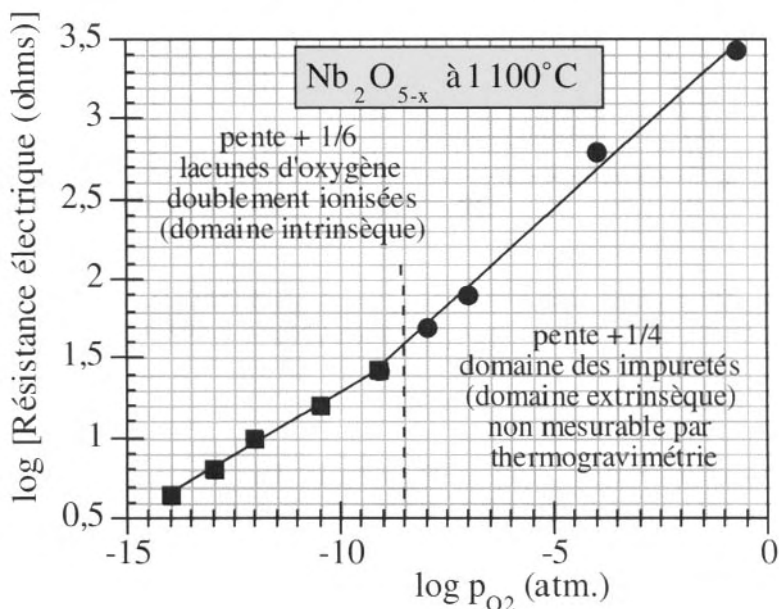
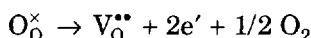


FIG. 8.5 – Influence des impuretés trivalentes (Al, Fe...) sur les propriétés électroniques du pentaoxyde de niobium, au voisinage de la stœchiométrie. La résistance électrique R varie comme $(p_{\text{O}_2})^{1/4}$ puis comme $(p_{\text{O}_2})^{1/6}$ lorsque la pression d'oxygène diminue. Etant donné que $R \propto \rho$ (résistivité) $\propto 1/\sigma$, cela signifie que $\sigma \propto (p_{\text{O}_2})^{-1/4}$ puis $(p_{\text{O}_2})^{-1/6}$.

diagramme de la figure 8.2, en considérant que le matériau se trouve dans le domaine extrinsèque, gouverné par les impuretés qui ont diffusé dans la phase solide, au cours du chauffage à haute température dans des creusets en alumine (présence d' Al^{3+}). Pour expliquer ce comportement, il suffit de reconsidérer l'équation de formation des lacunes d'oxygène :



et la constante d'équilibre : $K_1 = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}][e']^2 \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}$

Mais, dans le domaine des pressions d'oxygène les plus élevées, la concentration des lacunes est imposée par la teneur en impuretés :

$$[\text{Al}_{\text{Nb}}''] = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \text{Constante}$$

d'où

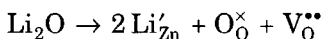
$$K_1 = \text{Constante} \times [e']^2 \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}$$

et

$$\sigma \propto [e'] \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

d) Le cation dopant influence la teneur en lacunes anioniques intrinsèques et la concentration électronique

C'est le cas de ZnO dopé avec Li_2O . Le zinc a pour structure électronique $3d^{10}4s^2$ et son état de valence normale est +2. L'adjonction de Li se traduit, comme dans les cas précédents, par la formation de lacunes d'oxygène extrinsèques, suivant le processus :



La concentration en lacunes extrinsèques est donc :

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]_{\text{ext}} = 1/2 [\text{Li}_{\text{Zn}}']$$

Mais à haute température, des lacunes intrinsèques se forment, avec apparition simultanée d'électrons, et l'on a la relation :

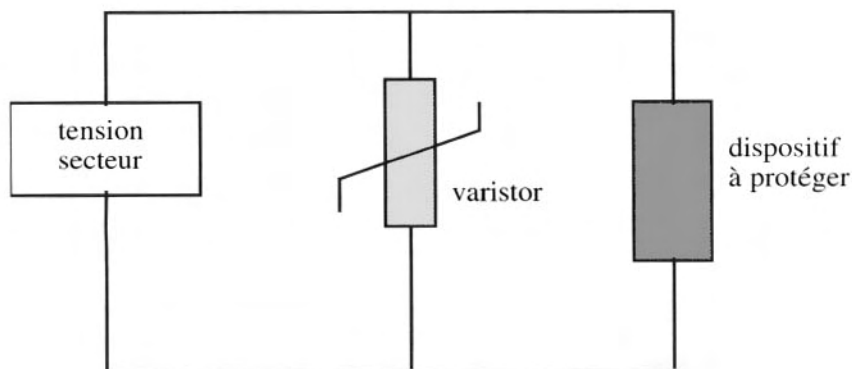
$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]_{\text{int}} = 1/2n$$

On voit, d'après la constante d'équilibre et ce qui a été dit en 1°), que la teneur en électrons, par conséquent, va dépendre de la concentration en Li :

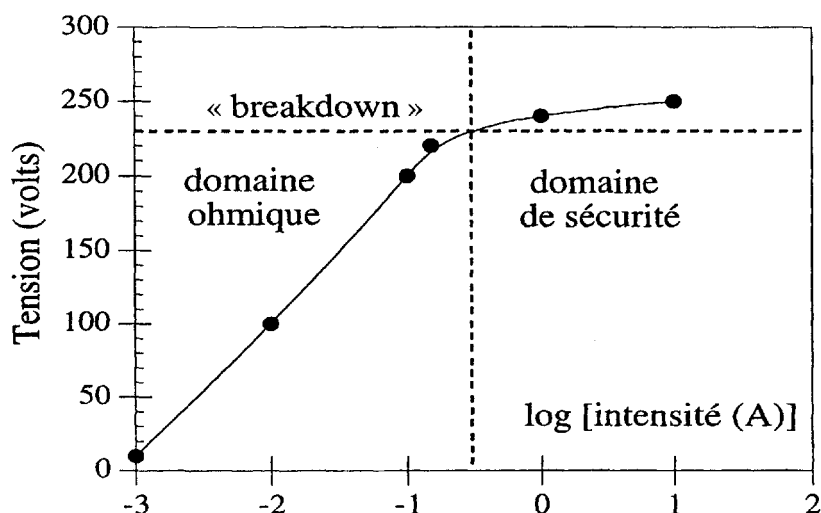
$$K_I = [V_O^{\bullet\bullet}]_{\text{totale}} n^2 P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$$

c'est-à-dire :
$$K_I = ([V_O^{\bullet\bullet}]_{\text{ext}} + [V_O^{\bullet\bullet}]_{\text{int}}) n^2 P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$$

Suivant la quantité de lithium, on va rendre le matériau plus ou moins conducteur électronique en modifiant la quantité de lacunes. La résistivité augmente avec la concentration en Li et la valeur typique, pour un tel matériau, est de 1 ohm.cm à 25 °C. C'est, à l'heure actuelle, le seul composé utilisé pour fabriquer les **varistors**. Un varistor est un dispositif qui sert de protection en cas de surtension dans un circuit électronique : le schéma de principe est représenté sur la figure 8.6a. Il est constitué d'un solide résistant qui devient conducteur au-delà d'une certaine tension (*breakdown*). On a représenté aussi, sur la figure 8.6-b, une courbe caractéristique de varistor. Pratiquement, ce composant électronique est constitué d'un agglomérat de grains de ZnO dopé avec Li₂O, liés par des joints de ciment isolant à base d'oxydes divers : Sb₂O₃, Bi₂O₃, CoO, Mn₂O₃ et Cr₂O₃. Ces oxydes jouent le rôle de fondant pour assurer de bons contacts entre les grains et apporter les éléments résistants.



a) Schéma de principe d'un varistor. Lorsque la tension d'alimentation dépasse une valeur de sécurité, le courant est dévié à travers le varistor.



b) Lorsque la tension de « claquage » (*breakdown*) est atteinte, l'intensité du courant circulant dans le varistor augmente fortement.

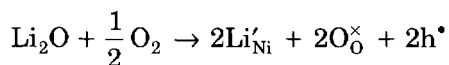
FIG. 8.6 – Schéma de principe et caractéristique d'un varistor.

2 Le cation du réseau hôte a une valence variable (élément de transition)

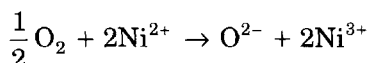
a) Monoxydes de métaux de transition de la première période

La substitution de ces éléments par le lithium est à l'origine de la notion de **compensation de charges** proposée par Verwey ; elle a été mise en évidence en dopant NiO, CoO, FeO par Li₂O. Deux comportements peuvent être observés :

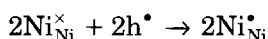
- ♦ *en milieu inerte*, on constate la formation de lacunes d'oxygène et l'apparition d'une conduction ionique. Dans ce cas, comme dans les précédents, l'adjonction d'un élément moins chargé positivement se traduit simplement par une diminution équivalente des charges négatives, c'est-à-dire des ions oxygène. La substitution conduit à la formation d'un conducteur ionique, sans que le degré d'oxydation des cations soit modifié ;
- ♦ *en milieu oxydant*, un tout autre processus se produit :



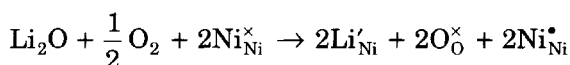
Il y a introduction simultanée d'oxygène et de lithium dans le réseau. L'apparition d'ions O^{2-} nécessite la capture de 2 électrons par atome d'oxygène. Ces deux électrons sont prélevés à deux ions Ni^{2+} qui deviennent ainsi Ni^{3+} . On a donc la réaction au sens chimique :



Ce déficit d'électrons sur les cations correspond à des « trous » dans la bande d du nickel. On dit que les trous sont localisés sur les atomes de nickel et l'on peut écrire, en terme de défauts ponctuels :



Si bien que le bilan global est :



On obtient ainsi un conducteur électronique par trous. On dit qu'il y a dopage, comme dans le cas du silicium substitué par le bore. On a reporté, sur la figure 8.7, la résistivité de NiO dopé par Li_2O : cette résistivité décroît au fur et à mesure que l'on injecte des trous par adjonction de Li . On dit que le NiO , isolant, a été dopé en trous par compensation de charges. La substitution par le lithium, en milieu oxydant, conduit au maintien de la teneur initiale en oxygène. Pour cela, il faut compenser la charge inférieure du lithium par une augmentation équivalente de la charge des atomes de nickel, en proportion équivalente. Ce comportement est donc le point fondamental du dopage, que l'on peut résumer ainsi :

- dans un oxyde, la substitution d'un cation M par un élément étranger Me' de valence inférieure, peut se traduire par la diminution du nombre de sites anioniques occupés, de manière à conserver l'électroneutralité du système par la formation d'un composé $M_{1-x}Me'_x O_{1-x/2}$;
- en milieu oxydant, la même substitution peut aboutir à la conservation de tous les sites anioniques occupés mais, par *compensation de charge*, il y a augmentation de la valence d'une certaine quantité d'atomes de transition et formation du composé $M_{1-2x}M'_xMe'_xO$. Ce processus constitue un **dopage électronique**.

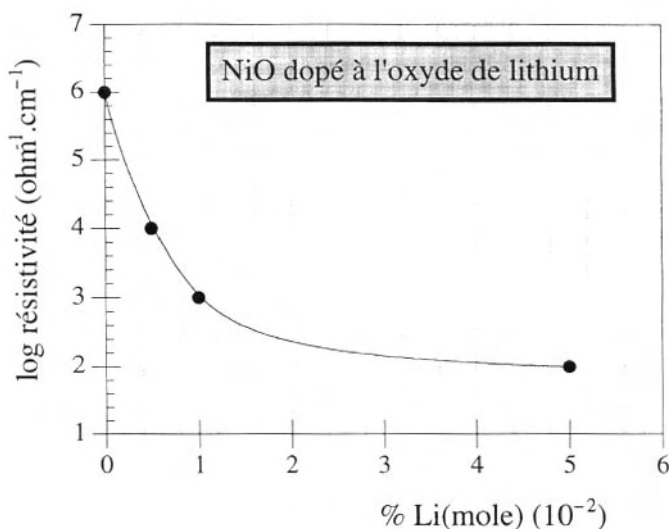
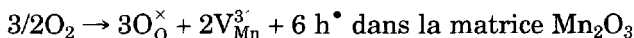


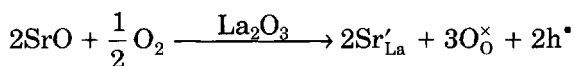
FIG. 8.7 – Variation de la résistivité électrique de l'oxyde de nickel NiO en fonction du taux de dopage par l'oxyde de lithium ; NiO passe ainsi d'un état isolant à un état conducteur.

b) Pérovskites

- ♦ LaMnO_3 est une pérovskite dans laquelle le lanthane et le manganèse ont tous les deux la valence $3+$. Ce composé, en milieu oxydant, va devenir excédentaire en oxygène. En réalité, la structure de défauts sera non pas constituée par des atomes d'oxygène interstitiels, mais par des lacunes cationiques :

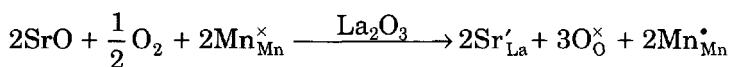


Les trous ainsi créés vont aller se localiser sur les ions Mn^{3+} , qui vont devenir des ions Mn^{4+} . Le même processus peut se produire en milieu toujours oxydant, par compensation de charges, en dopant la matrice La_2O_3 par SrO :



Les trous ne peuvent aller se fixer sur le lanthane dont la charge ne peut augmenter puisqu'il a perdu tous ses électrons de valence ; ils vont

augmenter la charge positive du manganèse. La réaction globale est, par conséquent :



Rappelons que l'oxyde non dopé peut incorporer de l'oxygène excédentaire avec compensation de charges par l'apparition de trous. Ces trous ont donc deux origines :

- l'influence de la pression d'oxygène avec incorporation d'oxygène, selon le processus déjà vu ;
- la substitution de La par Sr, qui se traduit par le même résultat.

Les deux effets peuvent s'ajouter et produisent tous les deux un dopage par trous. On a reporté, sur la figure 8.8, la courbe isotherme à 1 000 °C, donnant la teneur en oxygène « y » du composé $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_y$ en fonction de la pression d'oxygène. On constate que le domaine d'homogénéité se décompose en trois parties :

- pour $10^{-8} < P_{\text{O}_2} < 10^{-6}$ atm., le composé est stœchiométrique en oxygène avec compensation de charge des ions Sr^{2+} par des ions Mn^{4+} . Les ions Mn tétravalents ainsi créés par le dopant peuvent

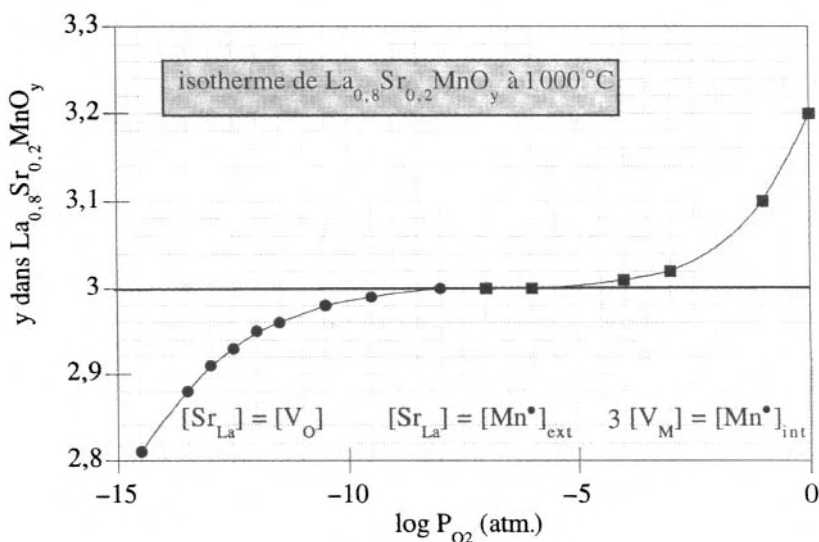


FIG. 8.8 – Le manganite de lanthane trivalent, dopé par de l'oxyde de strontium divalent, présente un double domaine de sur- et sous-stœchiométrie en oxygène.

être appelés extrinsèques. Puisqu'ils apparaissent en raison de l'introduction d'un élément étranger au réseau, on peut écrire :

$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = [\text{Mn}^{\bullet}_{\text{Mn}}]_{\text{ext}}$$

- pour $P_{\text{O}_2} > 10^{-6}$ atm., l'oxygène atmosphérique intervient ; aux ions Mn^{4+} créés par compensation de charge du Sr viennent s'ajouter les ions Mn^{4+} neutralisant les ions oxygène de surstœchiométrie, que l'on peut alors qualifier d'intrinsèques. La création des sites oxygène se fait conjointement avec la création de sites cationiques vides, qui sont indistinctement des sites La et Mn, notés $\text{V}^{\bullet}_{\text{M}}$. La concentration en ions Mn^{4+} intrinsèques est alors :

$$[\text{Mn}^{\bullet}_{\text{Mn}}]_{\text{int}} = 3[\text{V}^{\bullet}_{\text{M}}]$$

- pour $P_{\text{O}_2} < 10^{-8}$ atm., on retrouve le cas normal de la création de lacunes anioniques créées par dopage par un élément de valence inférieure ; on a alors :

$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = 2[\text{V}^{\bullet}_{\text{O}}]$$

Ce composé, quand il contient 20 à 30 % d'ions Mn^{4+} , présente la particularité extraordinaire de posséder une **magnétorésistance** gigantesque, c'est-à-dire que, sous l'action d'un champ magnétique, la résistance chute d'un facteur de l'ordre de 10^5 , comme on peut le voir sur la figure 8.9.

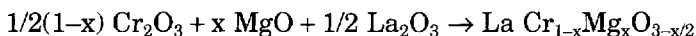
- ♦ LaCrO_3 . Le chromite de lanthane est une céramique relativement peu conductrice mais, si on la dope par un élément divalent en milieu oxydant, on observe le même processus, à savoir la création de trous, qui vont faire passer de +3 à +4 la charge du chrome.

Deux types de dopages peuvent être utilisés :

- par Sr^{2+} dont le rayon de 132 pm autorise une substitution de La^{3+} (150 pm) ;
- par Mg^{2+} , de rayon 86 pm, qui autorise une substitution du Cr^{3+} (75,5 pm).

Le deuxième cas conduit à la formation des deux composés suivants :

- en milieu réducteur, on a la réaction :



La condition d'électroneutralité est alors : $[\text{Mg}'_{\text{Cr}}] = 2[\text{V}^{\bullet}_{\text{O}}]$

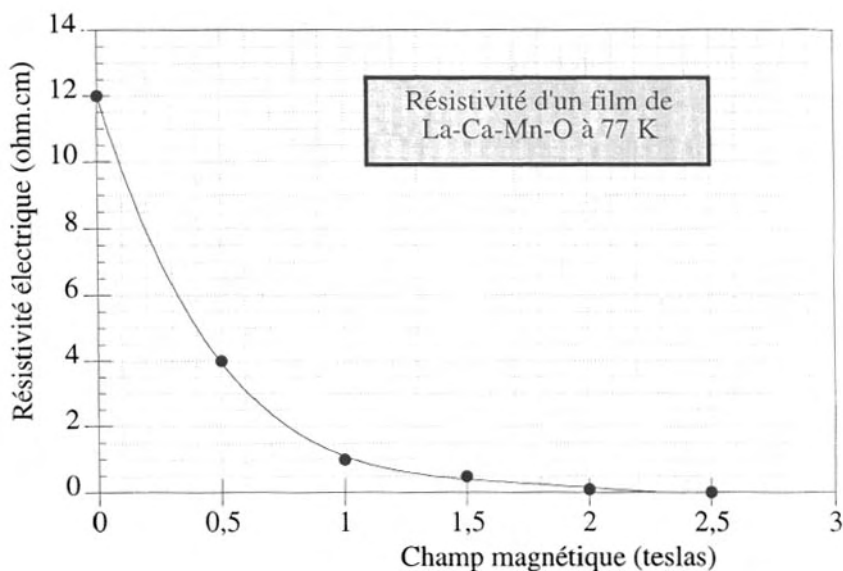
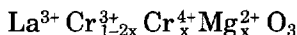


FIG. 8.9 – Variation, à 77 K, de la résistivité électrique d'un film de LaMnO_3 dopé à 20 % de Ca. La résistance varie d'un facteur 10^5 lorsque le champ magnétique passe de 0 à 2 teslas.

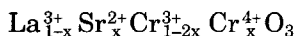
– en milieu oxydant, on a :



La condition d'électroneutralité devient : $[\text{Mg}'_{\text{Cr}}] = [\text{Cr}^\bullet_{\text{Cr}}] = p$
si bien que le composé peut s'écrire :



Dans les mêmes conditions, avec le strontium, on a le composé :



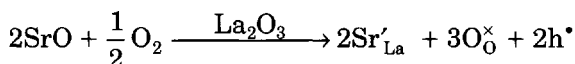
On a ainsi créé un matériau conducteur par trous, qui sert à la fabrication d'éléments chauffants, pouvant fonctionner jusqu'à 1 800 °C dans l'air et qui peut avoir une durée de vie très longue (plusieurs dizaines d'années). L'avantage de ce matériau est que non seulement il peut fonctionner en milieu oxydant (l'air), mais qu'il a besoin de ce milieu oxydant, contrairement à la plupart des éléments chauffants à très haute température que sont les métaux réfractaires (Mo, Ta, Nb), très sensibles à l'oxydation.

- ♦ LaCoO_3 . Cette pérovskite présente un intérêt technologique en tant que matériau d'électrode. En effet, depuis quelques années, le choix des matériaux composant les électrodes des condensateurs ferroélectriques est crucial pour leur fiabilité. Ces ferroélectriques sont en général des PZT. Les électrodes doivent être des conducteurs de nature quasiment métallique et posséder des caractéristiques cristallines très voisines. Le cobaltite de lanthane isolant, dopé au SrO , est un matériau de choix car le dopage à 50 % de Sr lui donne un fort caractère métallique, avec une résistivité de 10^{-4} ohm.cm.

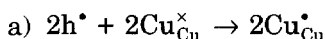
c) Oxydes supraconducteurs

- ♦ La_2CuO_4 .

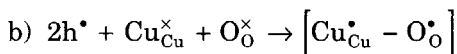
La_2CuO_4 est un oxyde qui possède la structure K_2NiF_4 où les deux cations sont dans leur état de valences normales La^{3+} et Cu^{2+} . La substitution partielle de La par Sr en milieu oxydant va, ici aussi, créer des trous qui vont augmenter la charge du cuivre et le faire passer à l'état $3+$; c'est un état de valence très rare pour Cu (connu seulement avec NaCuO_2 et KCuO_2). En fait, comme dans le cas des YBaCuO , les trous peuvent être partiellement localisés sur les oxygènes du réseau. On écrira alors, en décomposant le réseau en deux sous-réseaux $\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3$:



avec les 2 possibilités de réactions :



ou encore formation d'un défaut complexe où les trous sont partiellement localisés sur les atomes d'oxygène :



Quelle que soit la nature exacte de la structure de défauts, la formation de ces trous électroniques augmente fortement la conductivité de La_2CuO_4 , comme on peut le voir sur la figure 8.10. Découvert par B. Raveau à l'Université de Caen, dans les années 80, ce matériau a fortement passionné la communauté scientifique lors de la découverte, par G. Bednorz et K. Muller, en 1987, de ses propriétés supraconductrices à la température critique T_c de 40K pour $x = 0,2$. Cette découverte leur

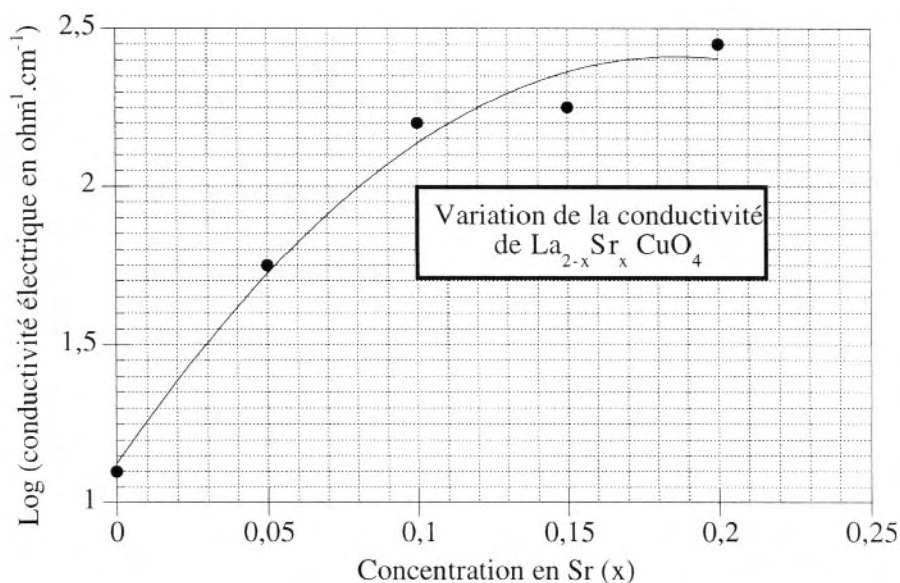


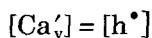
FIG. 8.10 – Variation de la conductivité électrique à 800 °C, sous oxygène pur, de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, en fonction de la teneur x en strontium.

a valu le prix Nobel. Jusqu'alors, les seuls matériaux supraconducteurs ayant une T_c utilisable pour les différentes applications technologiques, mais ne dépassant pas 30 K, étaient des composés intermétalliques à base de Nb, tels que Nb_3Sn . Les céramiques supraconductrices connues, LiTi_2O_4 ou $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$, ne dépassaient pas 13 K. Très rapidement, des composés tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, présentant aussi une valence +3 de l'un des Cu ($T_c = 92$ K), ou des composés à base de Ba-Ca-Bi-(Tl)-Cu-O (120/125 K) et enfin, depuis 1993, le composé $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ ($T_c = 135$ K) ont montré que l'on pouvait encore augmenter la température critique et rêver d'applications technologiques plus nombreuses. A l'heure actuelle, on n'a aucune idée certaine sur l'origine de cette supraconductivité et, par conséquent, on ignore si les températures critiques obtenues sont des valeurs limites ou peuvent encore être augmentées.

♦ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La substitution en milieu oxydant devrait, comme on l'a vu, augmenter la concentration en trous ; le remplacement de l'yttrium trivalent par du calcium divalent devrait avoir cet effet. On obtient des composés ayant pour formule $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x-y/2}$. On constate expérimentalement qu'en fait, la substitution se limite à 30 %, ce qui se traduit par un

oxyde dont la teneur maximum en oxygène est 6,85, correspondant à $[Ca'_y] = 2[V^{\bullet\bullet}_o] = 0,30$. Dans ces conditions, la température critique est voisine de 80 K, comme dans un $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ réduit à cette même valeur de x . Par contre, lorsque ce composé dopé est réduit à O_6 , il est toujours supraconducteur à 15 K, montrant que le dopage a eu lieu suivant l'équilibre :



Remarque : Dans le cas des PZT dopés au Fe^{3+} , ce processus n'aurait pu avoir lieu en milieu oxydant car tous les éléments sont dans leur état d'oxydation maximum.

♦ $BaBiO_3$.

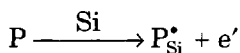
$BaBiO_3$ est une pérovskite dans laquelle le bismuth devrait avoir la valence 4+. Cette valence n'existe pas dans cet élément car elle se dismute en 3+ et 5+. Ce composé devient supraconducteur lorsqu'on substitue partiellement le baryum divalent par le potassium monovalent. La compensation de charge se fait sur le bismuth, si bien que l'on a des oxydes de formules $Ba_{1-x}^2 K_x^+ Bi_{0,5-x}^{3+} Bi_{0,5+x}^{5+} O_3$. Le dopage par le potassium a, en fait, un double rôle :

- il y a modification du nombre de porteurs de charges (trous liés au Bi^{5+}) ;
- le composé pur est distordu et le dopage conduit à une pérovskite plus symétrique, d'où une conductivité électrique améliorée.

Cet oxyde est actuellement le supraconducteur sans cuivre possédant la T_c la plus élevée (30 K).

8.3 Substitution par un cation de valence supérieure

Comme dans le cas précédent, le dopage le plus simple est celui des semi-conducteurs. La substitution du silicium ($3s^2 3p^2$) par le phosphore, l'antimoine ou le bismuth ($ns^2 np^3$) peut s'écrire :



Il y a un excès électronique dans le réseau du silicium. La bande de valence, totalement pleine dans le silicium pur, ne peut accepter ces électrons qui doivent aller occuper les niveaux inférieurs de la bande de conduction normalement vide. Cela se traduit par des niveaux occupés

au voisinage de E_C . Le matériau devient conducteur par électrons ou semi-conducteur n.

1 Le cation du réseau hôte a une valence fixe

a) Influence sur la concentration en lacunes cationiques

Considérons un composé binaire MA (M et A, métal et anion monovalents) pour lequel $K_s \gg K_i$ et introduisons dans le réseau un cation étranger Me, par exemple divalent, par adjonction de MeA_2 (cas de $BaCl_2$ avec KCl). En terme de charge effective, on a Me_M^\bullet et pour respecter la règle de conservation des sites, il y aura création de lacunes cationiques. La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$[Me_M^\bullet] + [V_A^\bullet] = [V'_M]$$

Ce type de dopage est pratiqué pour déterminer la conductivité des conducteurs ioniques. A la stoechiométrie, dans le composé pur, on a :

$$K_s = [V_A^\bullet][V'_M] = [V'_M]_0^2$$

$$\text{d'où} \quad [V_A^\bullet] = \frac{[V'_M]_0^2}{[V'_M]} \text{ lorsque } [V'_M] \text{ varie.}$$

Dans le composé dopé, la condition d'électroneutralité devient :

$$[V'_M] = \frac{[V'_M]_0^2 + [Me_M^\bullet]}{[V'_M]}$$

On obtient ainsi une équation du second degré en $[V'_M]$ dont la solution réelle est :

$$[V'_M] = \frac{1}{2} \left\{ [Me_M^\bullet] + \left([Me_M^\bullet]^2 + 4[V'_M]_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Deux cas extrêmes se présentent :

$[Me_M^\bullet] \ll [V'_M]_0 = [V'_M] = [V_A^\bullet] = K_s^{1/2} = [V'_M]_0$. C'est le domaine intrinsèque.

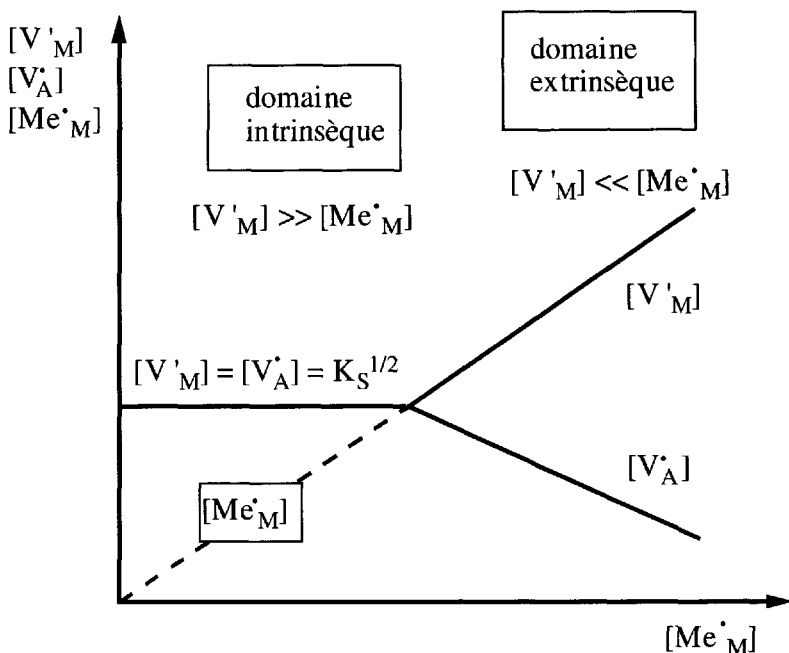


FIG. 8.11 – Dopage d'un composé MA par substitution de M par un élément de valence supérieure Me^* . Les lacunes intrinsèques, régies par la constante de Schottky, ont leur concentration modifiée lorsque l'impureté est en trop grande concentration.

$[Me^*_M] \gg [V'_M]_0$ $[V'_M] = [Me^*_M]$. C'est le domaine extrinsèque.

Ce comportement est résumé sur la figure 8.11. Il convient de remarquer qu'il n'est valable que s'il n'y a pas d'interaction avec l'atmosphère environnante, susceptible de créer d'autres défauts.

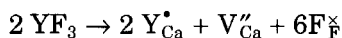
→ **La concentration des lacunes est imposée par celle des impuretés.**

C'est malheureusement bien souvent le cas. Ainsi, les propriétés de l'alumine, déterminées par les chercheurs, ont évolué dans le temps, au fur et à mesure que l'on arrivait à préparer une céramique de plus en plus pure. Dans le cas d'un désordre de Frenkel, on obtiendrait le même phénomène. C'est le cas de AgBr dopé par $CdBr_2$. Nous verrons l'application de ces dopages à la mesure des conductivités ioniques et à la détermination des enthalpies de formation des défauts intrinsèques.

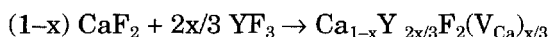
b) CaF_2 substitué par YF_3

L'adjonction du fluorure d'yttrium YF_3 augmente fortement la conduction ionique de la fluorine. Cette substitution peut se faire selon les deux processus suivants :

- création de lacunes cationiques selon la réaction d'insertion :

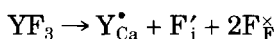


d'où la réaction chimique :



et la formation du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}\text{F}_2$. Dans ces conditions, tous les sites anioniques sont occupés, contrairement aux sites cationiques ;

- créations d'interstitiels anioniques selon le processus :



correspondant à la réaction de formation du composé de substitution :

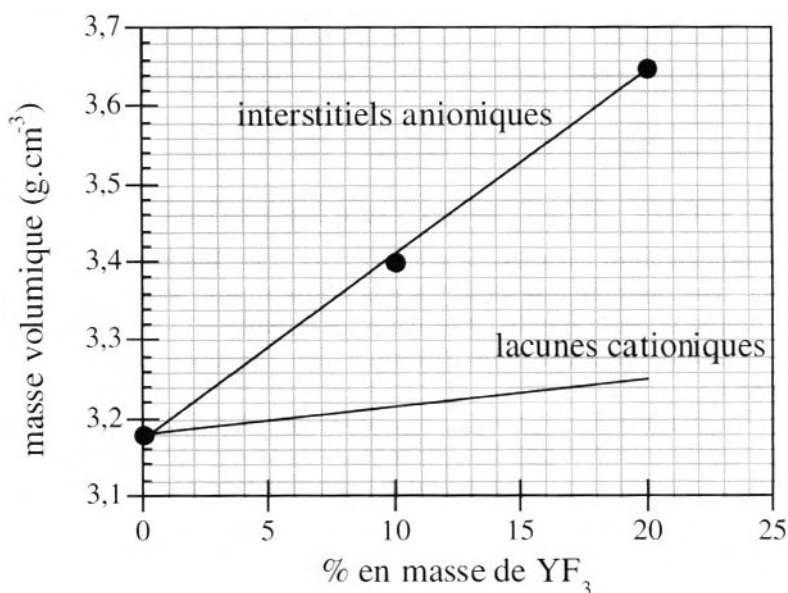
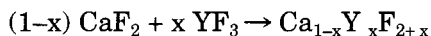


FIG. 8.12 – Dopage de la fluorine CaF_2 par le fluorure d'yttrium YF_3 , avec mise en évidence des fluorures interstitiels par mesure de la masse volumique.

Tous les sites anioniques et cationiques sont occupés, les anions excédentaires allant se localiser sur les sites interstitiels vides dans la structure fluorine. La nature réelle des défauts peut être estimée à partir des mesures de masses volumiques portées sur la figure 8.12. Les mesures expérimentales prouvent l'existence de fluor interstitiel.

2 Le cation du réseau hôte a une valence variable (élément de transition)

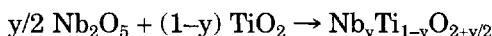
a) Dioxyde de titane. Dopage électronique par électrons

Prenons un cas concret, celui du dioxyde de titane dopé avec Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ou V_2O_5 , dans lequel les cations Ti^{4+} sont remplacés partiellement par des cations Me^{5+} (Nb, Ta ou V).

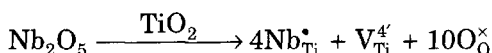
Pour synthétiser ces matériaux, il suffit de chauffer dans l'air, à 1 100 °C, des poudres de dioxyde de titane et de pentoxyde de niobium, tantale ou vanadium, soigneusement mélangées.

Examinons le comportement du système $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température. Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 8.13.

– Sous oxygène pur ou sous air, l'incorporation de Nb_2O_5 s'écrit :



ou, en terme de défauts :



L'oxyde est surstöchiométrique. La solubilité du pentoxyde de niobium ne se produit qu'à haute température et ne dépasse pas 8 % à 1 100 °C. Au-delà de cette teneur, il y a formation de TiNb_2O_7 .

La condition d'électroneutralité est :

$$\left[\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet \right] = 4 \left[\text{V}_{\text{Ti}}^{4'} \right] \quad (\text{domaine A})$$

La largeur de bande interdite du dioxyde de titane (3 eV) fait que la constante d'ionisation intrinsèque est faible et que n et p sont négligeables, d'une part devant la grande quantité de cations étrangers incorporés dans le réseau cationique et, d'autre part, devant la concentration de lacunes cationiques ainsi créées.

– Puis, lorsqu'on diminue la pression d'oxygène, il y a réduction de l'oxyde, avec départ d'oxygène. Il devrait donc se former des lacunes

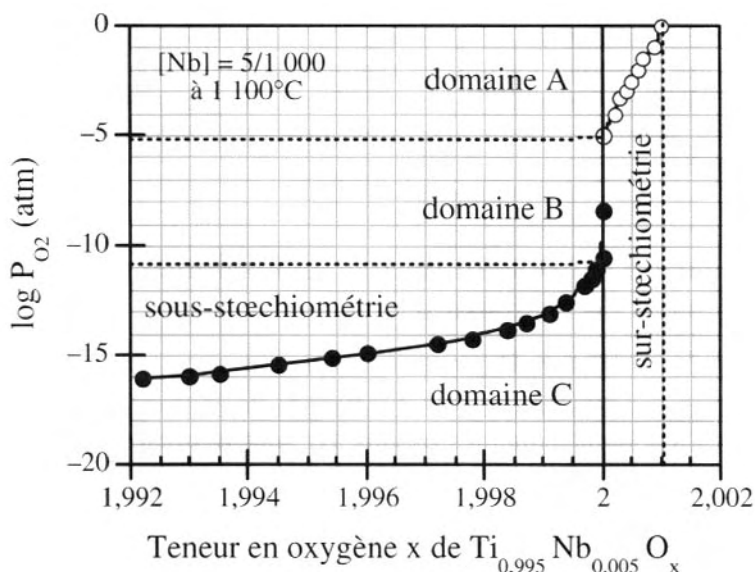
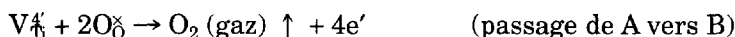


FIG. 8.13 – Variation de la teneur en oxygène du dioxyde de titane dopé par 5 % de niobium. On met en évidence deux domaines de non-stœchiométrie, correspondant à deux types de défauts. Les défauts de surstœchiométrie sont induits par l'élément dopant.

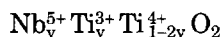
anioniques, mais le grand nombre de lacunes cationiques déjà présentes fait, qu'en raison de l'existence de la constante de Schottky qui limite le nombre simultanée des deux types de défauts, il y a disparition de ces derniers et des sites correspondants. La réduction de l'oxyde s'écrit alors, en respectant encore la règle de conservation des sites dans TiO_2 :



– Quand la pression d'oxygène est devenue suffisamment basse pour que toutes les lacunes cationiques aient disparu (vers $p_{O_2} = 10^{-5}$), il reste la condition d'électroneutralité :

$$[Nb_{Ti}^{\bullet}] = n \quad (\text{Domaine B})$$

Le dioxyde est alors stœchiométrique et correspond à deux états de valence du titane (et non du niobium car la pression d'oxygène n'est pas assez basse). Sa formule s'écrit :



avec la condition d'électroneutralité : $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = n$

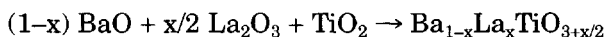
Il y a compensation de charges. Le dioxyde TiO_2 a été dopé en électrons par le pentoxyde Nb_2O_5 .

– Puis, lorsque la pression d'oxygène devient très basse (domaine C), il y a apparition des lacunes d'oxygène et on retrouve le comportement habituel d'un oxyde déficitaire en oxygène.

On voit donc qu'un oxyde dopé par un cation de valence supérieure possède, dans un domaine de pression d'oxygène convenable (domaine B), une concentration électronique élevée imposée par la concentration du dopant. Un tel matériau ne peut être préparé qu'à haute température et ses propriétés ne peuvent être maintenues à température ambiante qu'après trempe ou refroidissement dans un gaz inerte, pour éviter toute réoxydation. On a ainsi fabriqué un **conducteur électronique par électrons**. L'oxyde TiO_2 , ainsi dopé, est très utilisé comme électrode conductrice dans différents montages nécessitant une électrode céramique, résistant à la corrosion.

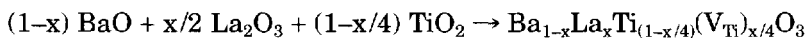
b) BaTiO_3

Le titanate de baryum est une céramique fabriquée en grande quantité ; c'est un isolant ferroélectrique, comme on l'a vu au § 8.1. Il peut être utilisé comme conducteur, à condition de le doper comme TiO_2 , mais c'est l'élément A de la pérovskite que l'on substitue, comme dans LaMnO_3 . Ainsi, le remplacement de Ba par La se fait suivant la réaction de synthèse :



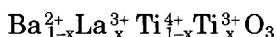
D'où la formule : $\text{Ba}_{1-x}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_{3+x/2}$

On voit que le pourcentage d'oxygène excédentaire = 1/2 % de La. En réalité, tous les sites anioniques sont occupés, sans possibilité d'occupation de sites interstitiels et, comme dans TiO_2 , il y aura des lacunes cationiques que l'on peut localiser sur les sites Ti, d'où la réaction plus plausible :



et la condition d'électroneutralité : $4[\text{V}_{\text{Ti}}^{4+}] = [\text{La}_{\text{Ba}}^{3+}] = x$

En milieu réducteur, il y a départ d'oxygène avec disparition des sites correspondants et des lacunes cationiques. A la stœchiométrie, il vient :



La présence d'électrons dans la bande de conduction du titane (présence de Ti^{3+}) rend, comme dans l'exemple précédent, le composé conducteur électronique par électrons.

Exercices

Exercices 8.1

Ecrire les réactions d'incorporation de NaCl et YF_3 dans CaCl_2 . Préciser dans chaque cas la condition d'électroneutralité. Donner la formule générale de chacun des composés obtenus.

Exercices 8.2

- 1°) On étudie les propriétés thermodynamiques de TiO_2 en le chauffant dans un creuset de magnésie MgO . Les propriétés de TiO_2 sont modifiées et l'on observe une dissolution de la magnésie dans le composé. Quels sont les deux processus d'incorporation possibles ? Quel type de conduction obtient-on ? A quoi pourrait servir le matériau obtenu ? Commenter qualitativement le domaine de pression d'oxygène pour cette application. Comment distinguer les deux oxydes obtenus suivant le type de dopage ?
- 2°) Une entreprise de peinture marseillaise vient de déposer un brevet pour une peinture chauffante à base de TiO_2 dans lequel a été incorporé et solubilisé de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 . L'étude de cette peinture est couverte par le secret industriel, mais il est possible d'imaginer des processus d'incorporation de l'oxyde d'antimoine. Quels sont les processus d'incorporation possibles ? L'un d'eux peut conduire à la préparation d'un matériau à conduction purement électronique ; préciser dans quelles conditions de pression d'oxygène. Comment cette condition peut elle être appliquée dans l'air ?

Exercice 8.3

Les matériaux utilisés en électronique et appelés PZT sont des solutions solides des 2 pérovskites Pb(II)Ti(IV)O_3 et Pb(II)Zr(IV)O_3 . Leurs propriétés peuvent être améliorées par incorporation d'oxyde de lanthane La_2O_3 . Sachant que les rayons ioniques des cations ont pour valeur : La^{3+} (150 pm), Ti^{4+} (68 pm), Zr^{4+} (73 pm) et Pb^{2+} (163 pm), prévoir le site sur lequel le lanthane va se localiser.

- 1°) Ecrire la réaction d'incorporation de l'oxyde de lanthane en milieu oxydant. Quelle est la formule du composé obtenu ?
- 2°) Ecrire la réaction d'incorporation de l'oxyde de lanthane en milieu réducteur. Quelle est la formule du composé obtenu ?

Exercice 8.4

Les propriétés conductrices du chromite de lanthane LaCrO_3 , utilisé comme élément chauffant dans les fours à haute température ($T > 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$), sont améliorées, soit par l'adjonction d'oxyde de magnésium MgO , soit par l'adjonction d'oxyde de strontium SrO . Sachant que les rayons ioniques des cations ont pour valeurs : La^{3+} (150 pm), Sr^{2+} (158 pm), Cr^{3+} (75,5 pm) et Mg^{2+} (86 pm), prévoir les sites de substitution par Sr ou Mg.

- 1°) Détailler chacune de ces substitutions en milieu oxydant et en milieu réducteur. Donner les formules des matériaux obtenus.
- 2°) Dessiner les diagrammes, dits de Brewer, correspondants, donnant la concentration des différentes entités concernées en fonction de la pression d'oxygène. Dans ces diagrammes simplifiés, on considère que chaque défaut est majoritaire dans un domaine de pression d'oxygène déterminé.

Exercice 8.5

Les propriétés de l'oxyde supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) sont modifiées lorsque l'on substitue, d'une part, le bismuth (III) par le plomb (II) et, d'autre part, le calcium (II) par l'yttrium (III). Ecrire, pour chaque substitution, les deux possibilités d'incorporation en précisant dans quel cas on obtient un véritable dopage, c'est-à-dire une modification des propriétés électroniques.

This page intentionally left blank

Chapitre 9

Energies de formation et d'ionisation des défauts. Défauts dans un diagramme de bandes

LES DÉFAUTS DE STRUCTURE que nous venons de décrire, défauts ponctuels ou électroniques, jouent un rôle fondamental dans les propriétés physico-chimiques des solides. En particulier, ils sont à l'origine des propriétés de transport des solides : diffusion, conductivité électrique et, également, réactivité chimique. La concentration de ces défauts est donc primordiale pour l'utilisation des solides en tant que matériaux. Nous avons vu, également, que tout solide supposé parfait avait ses propriétés de transport électronique décrites par un diagramme de bandes. Les défauts vont venir non seulement perturber cette perfection, mais aussi apporter des propriétés nouvelles. Ces changements peuvent aussi être décrits par un diagramme de bandes, modifié soit par l'introduction de porteurs de charge dans une bande initialement isolante, soit par l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ces niveaux d'énergie sont directement liés à la possibilité d'ionisation des défauts.

9.1 Energie de formation des défauts

Les défauts dans les solides sont d'autant plus nombreux que leur énergie de formation est faible. La concentration des défauts est reliée à leur énergie de formation ΔE_f , et à la température, par la relation de Boltzmann :

$$[\text{défauts}] = \exp(-\Delta E_f / k_B T)$$

Suivant la nature de ces défauts (intrinsèques, de non-stœchiométrie ou extrinsèques), il est possible de calculer cette énergie de formation à

partir de modèles ou de grandeurs expérimentales. Nous allons donc distinguer l'origine de chaque type d'imperfection pour déterminer leur propriétés énergétiques.

1 Défauts intrinsèques

L'énergie de formation des défauts intrinsèques peut être calculée ou estimée à partir de modèles ou de mesures diverses (thermodynamiques ou de conductivité ionique).

a) Calcul à partir de l'énergie réticulaire

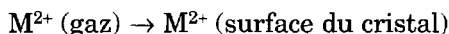
Considérons la formation d'une paire de lacunes de Schottky dans un oxyde MO et examinons tout d'abord la formation d'une lacune cationique dans le sous-réseau métallique. Ce processus peut se décomposer de la manière suivante :

1) un ion est exclu du réseau : $M^{2+}(\text{cristal}) \rightarrow M^{2+}(\text{gaz})$

L'énergie correspondante n'est rien d'autre que l'énergie de formation du réseau, changée de signe, rapportée à un seul cation (cf. chapitre 2) :

$$E_1 = \frac{A_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0(r_a + r_c)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) > 0 \quad \text{où } \epsilon_0 \text{ est la permittivité du vide}$$

2) considérons le retour du cation dans le réseau, mais limité à la surface du cristal :



Cet ion, localisé en surface, ne possède plus que la moitié de ses liaisons antérieures. L'énergie mise en jeu peut donc être considérée comme la moitié de l'énergie de formation du cristal rapportée à ce seul atome.

$$\text{d'où} \quad E_2 = -\frac{1}{2} \frac{A_M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0(r_a + r_c)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) < 0$$

Ce processus correspond bien à la création d'un défaut puisqu'on a vu que la formation d'une lacune, à l'intérieur du cristal, correspond à la migration d'un ion à la surface. Cela revient également à faire passer sa constante de Madelung de A_M à $A_M/2$

3) la disparition d'un atome au sein du cristal, ici un cation, provoque une modification de l'environnement de la lacune, schématisé sur la figure 9.1. L'absence de cet ion positif ne provoque plus l'attrac-

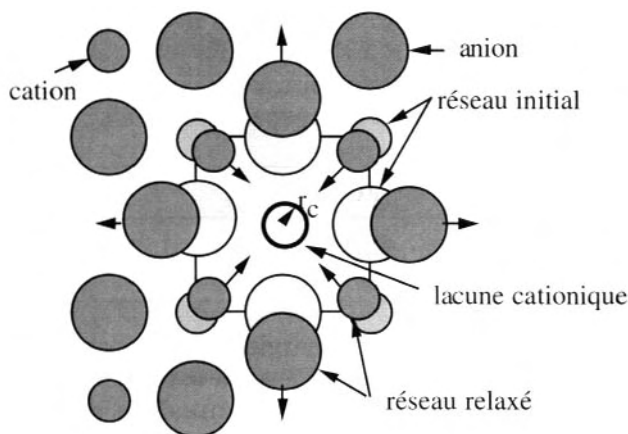


FIG. 9.1 – La formation d'une lacune cationique perturbe l'environnement immédiat du site qui a perdu sa charge positive. Les anions sont moins attirés et les cations moins repoussés.

tion des ions négatifs plus proches voisins et ceux-ci s'écartent du site lacunaire. Tout se passe comme si une charge négative était venue se localiser sur ce site et repousser ces anions et, en même temps, attirer les cations. Ces derniers se rapprochent de la lacune. On dit qu'il y a **relaxation du réseau** et **polarisation des ions**. Cela correspond à une déformation du réseau en raison de l'apparition d'un champ électrique dissymétrique. On peut obtenir une valeur approchée de cette énergie de polarisation en considérant que cette charge $-ze$ se trouve répartie sur une sphère de rayon r_c égal au rayon ionique du cation. Le milieu environnant possède une constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et **l'énergie de polarisation**, qui correspond à une *diminution de l'énergie du système*, puisqu'il y a stabilisation, a pour expression :

$$U_{\text{pol}} = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) < 0 \quad (9.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. L'énergie de formation d'une lacune cationique intrinsèque est alors :

$$E_c = E_1 + E_2 - U_{\text{pol}}(\text{cation}) \text{ d'où :}$$

$$E_c = \frac{A_M z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0 (r_a + r_c)} \left(1 - \frac{1}{n} \right) - \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) \quad (9.2)$$

On obtient la même relation pour un anion, le rayon cationique étant remplacé par le rayon anionique r_a : $E_a = E_1 + E_2 - U_{pol}(\text{anion})$. On calcule ainsi, pour NaCl et KCl, les valeurs concernant la formation de paires de Schottky E_S , les énergies étant exprimées en eV :

	$E_1 + E_2$	$U_{pol}(M^+)$	$U_{pol}(Cl^-)$	E_c	E_a	$E_S = E_c + E_a$
NaCl	4,05	-3,72	-2,76	0,73	1,29	2,02
KCl	3,63	-2,71	-2,39	0,92	1,24	2,16

On remarque la valeur élevée des énergies de polarisation U_{pol} qui diminue fortement l'énergie de réseau. C'est pour cette raison que les défauts ponctuels peuvent se former. La constante diélectrique joue un rôle très important par l'intermédiaire de cette énergie de polarisation. Cette dernière est d'autant plus grande que $\epsilon(0)$ est plus élevée. On peut remarquer, également, que l'énergie de formation des lacunes anioniques est plus élevée que celle des lacunes cationiques en raison du rôle joué par les rayons ioniques.

b) Détermination à partir des mesures de diffusion et de conductivité ionique

Nous verrons dans les chapitres 11 et 13, qui traitent respectivement de la diffusion et de la conductivité ionique, que l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques peut être déterminée à partir de l'évolution du coefficient de diffusion (§ 11.6) et de la variation de conductivité ionique avec la température (§ 13.3).

c) Détermination à partir des écarts à la stœchiométrie

Considérons la formation de défauts intrinsèques de Schottky dans un oxyde MO. L'enthalpie de formation ΔH_s de ces défauts est l'énergie de la réaction :

$$0 = V_O^{\bullet\bullet} + V_M''$$

La constante d'équilibre correspondante est :

$$K_s = [V_O^{\bullet\bullet}][V_M''] = \exp \frac{\Delta S_s}{R} \exp - \frac{\Delta H_s}{RT}$$

On peut alors calculer ΔH_s à partir de la relation de Vant'Hoff :

$$\boxed{\frac{d \ln K_s}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_s}{R}} \quad (9.3)$$

Pour calculer K_s à différentes températures, il faut connaître la concentration des défauts intrinsèques N_i pour chacune de ces températures. On a alors :

$$K_s = N_i^2$$

On peut calculer cette constante à partir de l'écart à la stœchiométrie x qui peut se mettre sous la forme :

$$x = [V_M''] - [V_O^{**}] = \frac{K_s}{[V_O^{**}]} - [V_O^{**}] \quad (9.4)$$

Or, on peut exprimer $[V_O^{**}]$ en fonction de K_I (cf. § 7.1.1.a), on a :

$$[V_O^{**}] = K_I n^{-2} P_{O_2}^{-1/2}$$

D'où

$$x = \frac{K_s}{K_I} n^2 P_{O_2}^{1/2} - K_I n^{-2} P_{O_2}^{-1/2} \quad (9.5)$$

A la stœchiométrie, observée pour une valeur particulière de P_{O_2} désignée par $P_{O_2}^*$, la concentration de chacun des défauts intrinsèques est :

$$N_i = [V_M''] = [V_O^{**}] \text{ pour } x = 0, \text{ avec } K_s = N_i^2$$

La relation 9.5, avec $x = 0$, devient alors :

$$\frac{N_i^2}{K_I} n^2 (P_{O_2}^*)^{1/2} = K_I n^{-2} (P_{O_2}^*)^{-1/2}$$

d'où

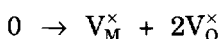
$$K_I = N_i n^2 (P_{O_2}^*)^{1/2}$$

En portant cette expression de K_I dans celle de x (9.5), on obtient x en fonction de N_i et de la pression d'oxygène réduite $\lambda = P_{O_2}/P_{O_2}^*$:

$$x = N_i (\lambda^{1/2} - \lambda^{-1/2}) \quad (9.6)$$

Il suffit de déterminer différents couples (x, P_{O_2}) sur une même courbe isotherme, donnant $\log P_{O_2}$ en fonction de $\log x$, pour différentes températures. L'estimation de λ pour chaque valeur de x permet alors d'obtenir une valeur moyenne de N_i . Mais, pour calculer l'enthalpie de

formation des défauts intrinsèques par cette méthode, le système étudié doit posséder un domaine de surstœchiométrie et un domaine de sous-stœchiométrie. Les composés qui ont cette particularité sont rares. On peut citer le cas de PbS et des monoxydes TiO, VO et NbO. Pour les oxydes tels que TiO₂, nous avons vu, au paragraphe 8.3.2, que le dopage par Nb₂O₅, permettait de faire apparaître un domaine excédentaire en oxygène lié à la présence de lacunes cationiques. Les deux domaines de non-stœchiométrie ont été représentés sur la figure 8.13. Il est alors possible d'estimer P_{O₂}^{*}, donc λ . La réaction de formation des défauts intrinsèques, dans ce dioxyde Ti_{1-y}Nb_yO_{2±x}, peut s'écrire, en considérant des lacunes neutres :



avec

$$K_s = [V_M^\times][V_O^\times]^2$$

En procédant de la même manière qu'avec un monoxyde, l'écart à la stœchiométrie x a pour expression :

$$x = 2N_i (\lambda - \lambda^{-1/2}) \quad (9.7)$$

A partir de trois courbes analogues à celle de la figure 8.13, il a été possible de calculer N_i pour différents couples (x, λ) et d'avoir la valeur de K_s pour les trois températures 1 000, 1 050 et 1 100 °C. La détermination de K_s pour ces températures permet alors de calculer ΔH_s à partir de la relation de Vant'Hoff. On obtient ainsi $\Delta H_s = 5,6$ eV pour TiO₂. Il convient de remarquer que les données relatives aux défauts intrinsèques sont encore peu nombreuses.

2 Relation entre les écarts à la stœchiométrie et la concentration en défauts intrinsèques

Réécrivons la relation 9.6 sous une forme donnant l'expression de λ en fonction du rapport x/N_i :

$$\lambda = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{x}{N_i} \right)^2 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{x}{N_i} \right) \sqrt{\left(\frac{x}{N_i} \right)^2 + 4} \quad (9.8)$$

La courbe $\lambda(x)$ est une courbe symétrique que l'on a reportée sur la figure 9.2 pour deux valeurs différentes de N_i . On voit que ce type de courbe présente un point d'inflexion pour $\lambda = 1$. Le plus difficile est alors d'estimer P_{O₂}^{*}. On constate que, pour une même valeur de λ , l'écart à la

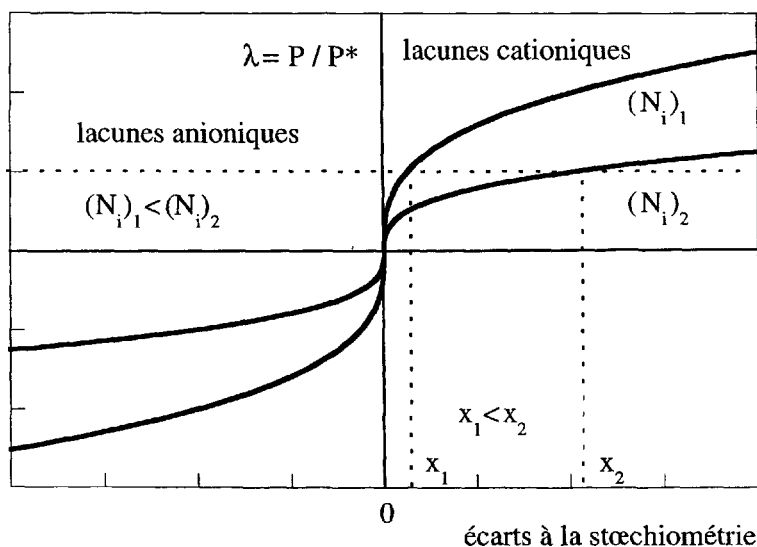


FIG. 9.2 - Courbes $\lambda = P/P^* = f(\text{écart à la stœchiométrie})$ pour deux concentrations en défauts intrinsèques N_i différentes : $(N_i)_1 < (N_i)_2$. On constate que, pour une même valeur de λ , l'écart à la stœchiométrie x_2 est supérieur à x_1 .

stœchiométrie augmente avec la concentration en défauts intrinsèques. C'est une règle générale :

Dans un composé, pour une valeur donnée de λ , les écarts à la stœchiométrie sont d'autant plus grands que la concentration en défauts intrinsèques est plus élevée.

Deux exemples typiques sont, d'une part, le monoxyde de titane TiO , qui possède un large domaine d'homogénéité, compris entre $\text{TiO}_{0,65}$ et $\text{TiO}_{1,25}$, et, d'autre part, le monoxyde de vanadium, dont la composition varie de $\text{VO}_{0,79}$ à $\text{VO}_{1,29}$. Corrélativement, ces deux oxydes présentent une forte concentration de lacunes à la stœchiométrie, jusqu'à 15 % !

3 Relation entre l'enthalpie de formation des défauts et l'énergie d'atomisation E_{at}

Dans un composé MX possédant des défauts de Schottky, l'enthalpie de formation ΔH_s de ces défauts est proportionnelle à l'**énergie d'atomisation** E_{at} . C'est l'énergie nécessaire pour vaporiser le solide sous forme

d'atomes non ionisés. L'énergie d'atomisation E_{at} d'un binaire MX est définie par :

$$E_{\text{at}} = -\Delta H_f^\circ(\text{MX}) + L_M + 1/2 D_{X_2} \quad (9.9)$$

où

$\Delta H_f^\circ(\text{MX})$ = enthalpie de formation standard de MX

L_M = enthalpie de sublimation du métal

D_{X_2} = enthalpie de dissociation de la molécule x_2

Ce genre de relation peut être établie pour les halogénures. Dans le cas des oxydes ou des sulfures, il n'existe que très peu de données concernant l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques ΔH_s . On a réuni, dans le tableau 9.1, quelques valeurs d'enthalpies de formation de défauts de Schottky ainsi que les énergies d'atomisation et les enthalpies ΔH_s pour des halogénures alcalins et pour quelques oxydes.

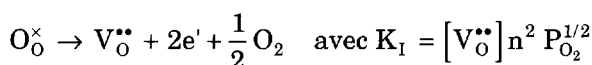
TAB. 9.1

halogénures	Energies d'atomisation (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_s (en eV)	oxydes	Energies d'atomisation (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_s (en eV)
LiF	752	2,34	MgO	1 065	5,7
LiCl	684	2,12	CaO	1 064	6,1
LiBr	606	1,8	TiO	1 237	5,37
LiI	505	1,3	TiO ₂	1 910	5,6
NaCl	638	2,3			
KCl	647	2,26			

On a représenté, sur la figure 9.3, les valeurs de ΔH_s en fonction de E_{at} dans le cas des halogénures de lithium ; ceux-ci présentent un comportement cohérent dont se rapprochent NaCl et KCl. On a également porté, sur la figure 9.4, l'ensemble des résultats réunis dans le tableau 9.1. On voit que, si les valeurs concernant les halogénures sont homogènes, celles concernant les oxydes montrent une plus grande dispersion. Néanmoins, pour tous ces composés, ΔH_s augmente avec l'énergie d'atomisation.

4 Défauts de non-stœchiométrie

Il est, par contre, relativement facile de déterminer l'enthalpie de formation de ce type de défauts. Prenons le cas des lacunes anioniques dans un oxyde déficitaire en oxygène. L'**enthalpie de formation des lacunes** est l'enthalpie de la réaction :



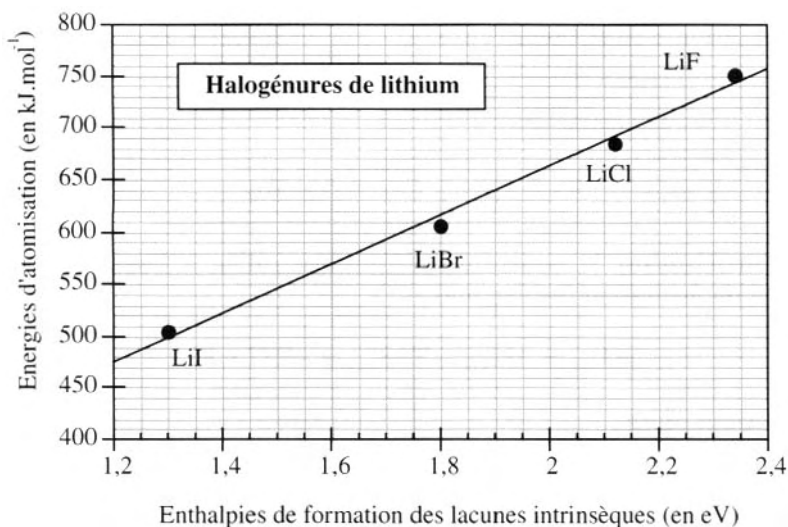


FIG. 9.3 – Relation entre les enthalpies de formation des halogénures de lithium et leur énergie d'atomisation déterminée par Sanderson. On voit qu'ils forment une famille cohérente due à leur caractère ionique.

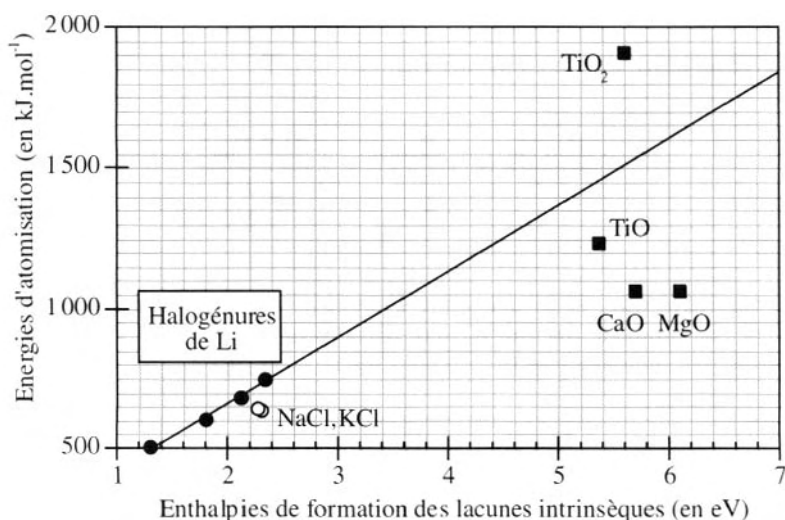


FIG. 9.4 – Relation entre les enthalpies de formation de quelques composés en fonction de leur énergie d'atomisation (Sanderson). Les halogénures de lithium forment une famille cohérente dont se rapprochent KCl et NaCl. Par contre, les oxydes ont un comportement beaucoup plus dispersé lié à leur caractère plus ou moins covalent.

la condition d'électroneutralité est : $2[V_O^{\bullet\bullet}] = 2x = n$

d'où

$$K_I = 4[V_O^{\bullet\bullet}]^3 P_{O_2}^{1/2} = 4x^3 P_{O_2}^{1/2} \quad (9.10)$$

En introduisant la constante d'équilibre reliée à l'enthalpie libre standard de formation des lacunes :

$$\Delta G_{VO}^\circ = \Delta H_{VO}^\circ - T\Delta S_{VO}^\circ = -RT \ln K_I \quad (9.11)$$

on obtient alors :

$$K_I = \exp \frac{\Delta S_{VO}}{R} \exp - \frac{\Delta H_{VO}}{RT} \quad (9.12)$$

Si on prend le logarithme des 2 expressions de K_I , il vient :

$$\ln K_I = \ln 4 + 3 \ln x + \frac{1}{2} \ln P_{O_2} = - \frac{\Delta S_{VO}^\circ}{R} + \frac{\Delta H_{VO}^\circ}{RT}$$

Dérivons cette expression par rapport à $1/T$:

$$\frac{d \ln K_I}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 3 \frac{d \ln x}{d\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{1}{2} \frac{d \ln P_{O_2}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (9.13)$$

On constate que, si la pression d'oxygène est constante avec la température, la dérivée de $\ln K_I$ est directement reliée à l'enthalpie de formation des lacunes par la relation de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln K_I}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 3 \frac{d \ln x}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_{VO}^\circ}{R} \quad (9.14)$$

On opère alors de la manière suivante :

- a) on trace les isothermes $\log x$ (ou $\ln x$) en fonction de $\log P_{O_2}$ (ou $\ln P_{O_2}$) aux températures $T_1, T_2, T_3 \dots$ (cf. figure 9.5a).

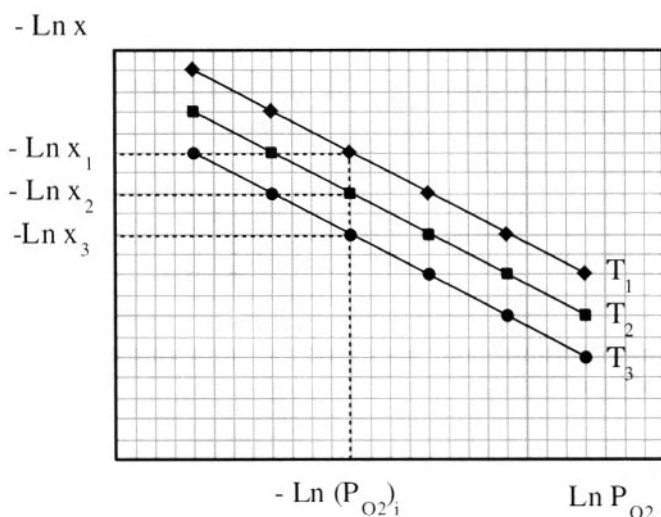


FIG. 9.5a – Choix de trois compositions x , pour une même pression d'oxygène, à trois températures différentes.

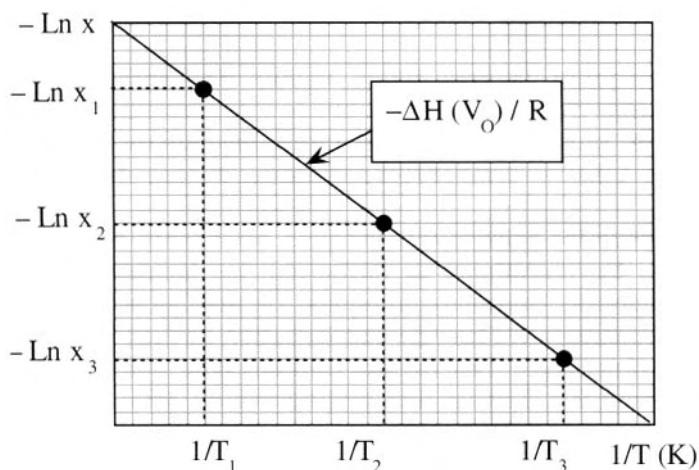


FIG. 9.5b – Les trois valeurs de $\ln x$ de la figure 9.5a sont reportées en fonction de $1/T$. La pente de la droite obtenue est proportionnelle à l'enthalpie de formation des lacunes anioniques.

Puis, on fixe une valeur de la pression d'oxygène $(P_{O_2})_i$ et on détermine les valeurs de $\log_{10}x$ pour chacune des températures T_1, T_2, T_3, \dots soit $\log x_1, \log x_2, \log x_3, \dots$

- b) on trace alors $\log x$ en fonction de $1/T$ pour cette pression d'oxygène constante (cf. figure 9.5b). On obtient habituellement une droite dont la pente est reliée à l'enthalpie de formation des lacunes par :

$$\Delta H_{VO}^{\circ} = 2,3 \times 3R \left[\frac{d \log x}{d \frac{1}{T}} \right] \quad (9.15)$$

Les valeurs obtenues pour les oxydes les plus courants sont les suivantes (cf. tableau 9.2) :

TAB. 9.2 – Enthalpies de formation des lacunes d'oxygène dans quelques oxydes.

	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	WO ₃	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
$\Delta H_{VO}^{\circ}(\text{kJ.mol}^{-1})$	460	426	292	630	125	1 000	42
$E_{at}/b \text{ (kJ.mol}^{-1})$	950	910	815	980	765	1 170	

On remarquera la très faible valeur de l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène dans la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O₇, particularité que l'on retrouve dans les autres oxydes supraconducteurs à haute température critique, à base de mercure ou de bismuth.

Comme pour les défauts intrinsèques, on a tenté de relier, dans les oxydes MO_b, les enthalpies de formation des lacunes d'oxygène avec diverses propriétés thermodynamiques. La meilleure corrélation a été obtenue en considérant l'énergie d'atomisation de l'oxyde rapportée à un atome d'oxygène, E_{at}/b . Les valeurs connues pour quelques oxydes sont dans le tableau 9.2. Les valeurs respectives de ΔH_{VO}° et de E_{at}/b sont portées sur la figure 9.6. On observe une relation linéaire entre ces deux grandeurs.

Le même traitement permet d'obtenir les enthalpies standard de formation des lacunes cationiques, ΔH_{VM} , dans les oxydes excédentaires en oxygène. On obtient, par exemple, pour les lacunes de niobium, dans NbO_{2+x}, $\Delta H_{VM} = -560 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et, pour les lacunes de titane, dans les solutions solides Ti_{0,995}Nb_{0,005}O_{2+x}, $\Delta H_{VM} = -810 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (cf. figure 8.13). On voit que les enthalpies de formation des lacunes cationiques sont plus élevées que celles des lacunes anioniques.

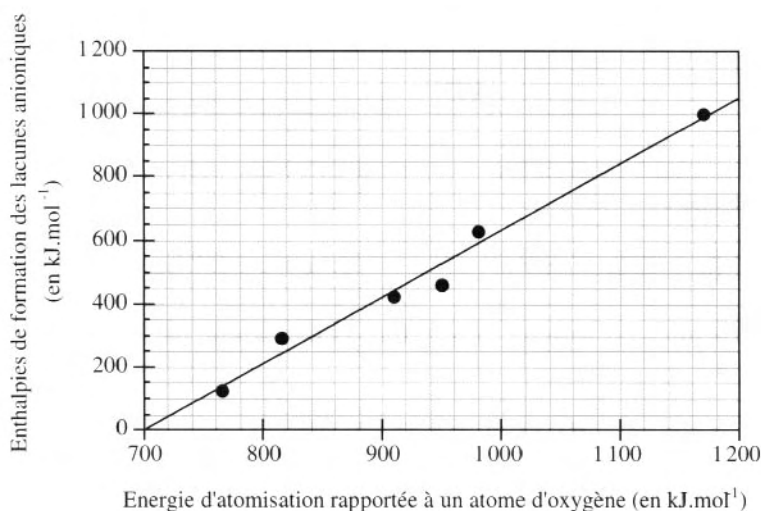


FIG. 9.6 – Enthalpie de formation des lacunes d'oxygène liées à la non-stœchiométrie des oxydes du tableau 9.2 en fonction du rapport E_{at}/b .

5 Relation entre les grandeurs thermodynamiques partielles de l'oxygène dans les oxydes et l'enthalpie de formation des défauts

Nous avons défini, dans le chapitre 5, les grandeurs molaires partielles de mélange de l'oxygène et, en particulier, l'enthalpie libre molaire partielle qui a pour expression :

$$g_{O_2}^m = \Delta \bar{G}_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$$

Cette enthalpie libre molaire partielle de mélange peut s'exprimer elle-même en fonction de l'enthalpie et de l'entropie molaires partielles de mélange de l'oxygène :

$$g_{O_2}^m = h_{O_2}^m - Ts_{O_2}^m = RT \ln P_{O_2} \quad (9.16)$$

Dans le cas des lacunes d'oxygène doublement icnisées, la constante d'équilibre peut s'écrire uniquement en fonction de l'écart à la stœchiométrie :

$$K_I = 4 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 P_{O_2}^{1/2}$$

Dans le cas où les concentrations s'expriment en fractions de sites, on a :

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

et, en éliminant la pression d'oxygène entre les expressions de 9.8 et 9.12, on obtient :

$$h_{O_2}^m - Ts_{O_2}^m = 2 RT \ln K_I - 6 RT \ln x + RT \ln 2 \quad (9.17)$$

Si K_I est exprimée en termes d'enthalpie et d'entropie de formation des défauts, on a :

$$RT \ln K_I = T\Delta S_{VO}^\circ - \Delta H_{VO}^\circ \quad (9.18)$$

En combinant les relations 9.16 et 9.17, on obtient :

$$h_{O_2}^m - Ts_{O_2}^m = -2\Delta H_{VO}^\circ + T(\Delta S_{VO}^\circ - 3R \ln x + R \ln 2)$$

En identifiant les termes dépendant et indépendant de T , on obtient les deux identités :

$h_{O_2}^m = -2\Delta H_{VO}^\circ$ $s_{O_2}^m = -(\Delta S_{VO}^\circ - 3R \ln x + R \ln 2)$

(9.19)

Les grandeurs thermodynamiques macroscopiques sont directement liées aux grandeurs thermodynamiques microscopiques, caractéristiques des défauts.

9.2 Défauts dans un diagramme de bandes

1 Défauts électroniques intrinsèques. Mesure du gap

Examinons tout d'abord le cas des oxydes stœchiométriques et isolants, tels que TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , SnO_2 ..., etc., dont la bande de valence (B.V.) est la bande 2p de l'oxygène et la bande de conduction (B.C.) est la bande t_{2g} du métal. Ces oxydes sont des matériaux à bande interdite voisine de $E_g = 3$ eV et sont intermédiaires entre les semi-conducteurs classiques et les véritables isolants. Nous avons vu, chapitre 6, que, sous l'effet de la température, des électrons de la bande de valence étaient excités vers la bande de conduction. Lors de cette ionisation intrinsèque, les niveaux susceptibles d'être occupés sont ceux du bas de la bande de

conduction, d'énergie égale ou proche de E_c . Le nombre de ces états potentiels, N_c , ou densité d'états effective au bas de la bande de conduction, est donné par la relation (6.14). Le nombre d'électrons n dans la bande de conduction est donnée par la relation (6.11). Cette relation peut être simplifiée dans le cas des oxydes que nous considérons. En effet $E_c - E_F \gg kT$, ce qui est toujours le cas à haute température, si bien que :

$$n = N_c \exp - [(E_c - E_F)/kT] \quad (9.20)$$

De même, dans le cas des trous électroniques, la densité d'états effective N_v en haut de la bande de valence est donnée par la relation (6.15). Pour les systèmes que nous considérons, la concentration p des trous dans la bande de valence s'exprime de manière analogue :

$$p = N_v \exp - [(E_F - E_v)/kT] \quad (9.21)$$

où E_v est l'énergie du haut de la bande de valence.

En substituant n et p par leurs expressions (9.20) et (9.21) dans la constante d'ionisation intrinsèque $K_i = n.p$, celle-ci se met sous la forme :

$$K_i = N_c.N_v \exp - [(E_c - E_F) + (E_F - E_v)]/kT$$

ou, puisque $E_c - E_v = E_g$, et que $E_c = 0$ (énergie de référence) :

$$K_i = N_c.N_v \exp - [E_g / kT]$$

En faisant l'approximation $N_c \approx N_v$, il vient :

$$n = p = N_c \exp - [E_g / 2kT] \quad (9.22)$$

On voit que l'énergie de gap, E_g , est l'énergie de formation d'une paire électron-trou.

En mesurant la variation de conductivité électrique σ , qui dépend de n et de p , en fonction de la température, il est alors possible de déterminer cette énergie. On a réuni, dans le tableau 9.3, quelques valeurs de cette énergie pour différents composés.

2 Défauts donneurs

a) Défauts donneurs. Etats localisés et délocalisés

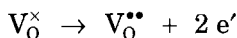
Les défauts à l'origine de la non-stœchiométrie, ou les impuretés, vont se manifester sous forme de niveaux localisés dans la bande interdite.

TAB. 9.3 – Valeurs de l'énergie de gap pour quelques oxydes binaires et ternaires.

Composés	E_g (eV)	Composés	E_g (eV)
TiO ₂ rutile	3,0	MgTiO ₃	3,7
V ₂ O ₅	2,2	SrTiO ₃	3,4
Cr ₂ O ₃	2	BaTiO ₃	3,2
ZrO ₂	5	SrZrO ₃	5,4
Nb ₂ O ₅	3,9	LiNbO ₃	3,8
MoO ₃	3,0	KNbO ₃	3,3
Ta ₂ O ₅	4,2	LiTaO ₃	3,8
WO ₃	2,6	NaTaO ₃	3,8

Si leur concentration est suffisamment élevée, ils vont donner naissance à des bandes étroites, permettant aux électrons de se déplacer. Nous avons vu que la formation de lacunes d'oxygène, dans les oxydes déficitaires en oxygène, s'accompagnait de la libération d'électrons. Cette libération d'électrons peut être décomposée en deux étapes :

- 1) formation d'une lacune neutre : $O_O^\times \rightarrow 1/2 O_2 + V_O^\times$ (site anionique occupé par 2 électrons) ;
- 2) ionisation de cette lacune et délocalisation des électrons dans la bande de conduction cationique :



Nous dirons que les lacunes d'oxygène sont des **défauts donneurs**, sous-entendu « d'électrons » au cation dont, nous l'avons dit, le degré d'oxydation diminue. Ces électrons vont aller peupler des niveaux au voisinage de E_c , correspondant à la densité d'état effective N_c . Ils proviennent non plus de la bande de valence, mais, maintenant, des lacunes. Voyons comment le schéma de bandes est modifié, par exemple, par la présence de lacunes d'oxygène dans un composé déficitaire en oxygène. Les électrons sont soumis au potentiel périodique du cristal, créé par les charges alternativement positives et négatives des ions du cristal. Ceci est schématisé sur la figure 9.7a. Quand l'énergie de l'électron est suffisante, cet électron devient délocalisé ou **itinérant** et peut se déplacer librement « dans une bande ». Lors de la formation d'une lacune anionique, il y a disparition d'un ion et la périodicité du réseau est perturbée. Simultanément, J.-C. Slater, d'une part, et H.-M. James, d'autre part, ont proposé, la même année (1949), un modèle dans lequel le potentiel cristallin auquel sont soumis les électrons est modifié. Ce potentiel

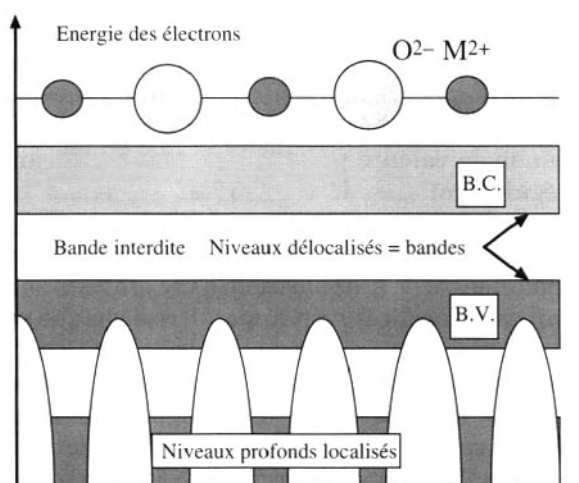


FIG. 9.7a – Diagramme d'énergie électronique dans un oxyde MO. Les niveaux inférieurs sont des niveaux localisés. Les électrons sont liés aux atomes. Les niveaux supérieurs représentant les orbitales cristallines de la méthode des orbitales moléculaires correspondent à des états d'énergie délocalisés (bandes).

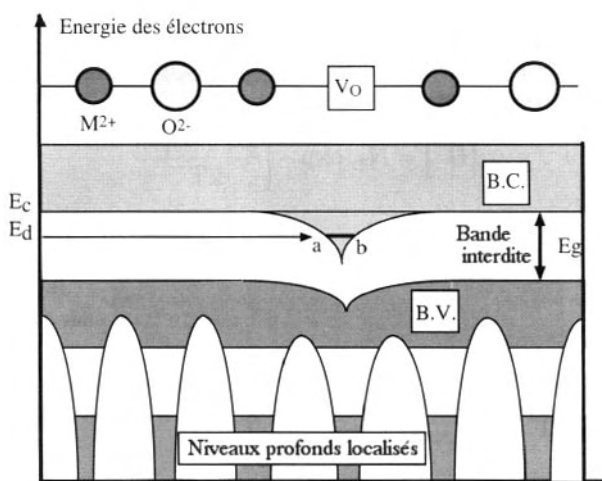
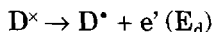


FIG. 9.7b – Diagramme d'énergie potentielle perturbé par une lacune d'oxygène. Il y a courbure des bandes de valence et de conduction avec apparition de niveaux localisés dans la bande interdite.

devient la somme du potentiel périodique du cristal parfait et d'un potentiel additionnel variant légèrement d'un ion à l'autre. Le maximum de variation est localisé au niveau du site lacunaire. Cette perturbation du potentiel périodique est schématisée sur la figure 9.7b. Elle agit au niveau de la bande de valence puisque c'est une bande anionique. Mais, elle interagit également avec la bande de conduction. Les bandes d'énergie sont ainsi déformées. Un électron d'énergie E_d , associé à une lacune, doit alors être confiné entre les limites a et b de la bande d'énergie ainsi modifiée. Il y a apparition d'un état stationnaire ou état **localisé**. Ces niveaux localisés vont apparaître à chaque perturbation du réseau, telle que lacune anionique ou cation interstitiel. Le schéma de bandes, correspondant à la présence de niveaux d'énergie liés à ces défauts donneurs D, est représenté sur la figure 9.8. L'expérience montre que ces niveaux sont proches et légèrement inférieurs à E_c , de l'ordre de 0,01 à 0,3 eV. Les électrons qui occupent ces niveaux sont facilement expulsés vers la bande de conduction par agitation thermique ou sous l'action de la lumière. Ils se trouvent alors dans des **états délocalisés**.

D'une manière générale, tout défaut donneur D^\times peut s'ioniser suivant la réaction :



On a donc : $[D^\bullet] = n$

Si N_D est le nombre total de défauts, c'est-à-dire d'états localisés possibles, le nombre d'électrons occupant ces états est donné par la relation (9.20) modifiée :

$$[D^\times] = N_D \exp - \left[\frac{E_d - E_F}{kT} \right] \quad (9.23)$$

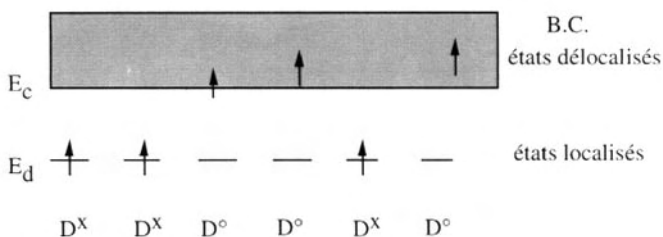


FIG. 9.8 – Les défauts donneurs D^\times ont un électron piégé sur le niveau d'énergie E_d . Ils peuvent perdre cet électron qui va se délocaliser dans la bande de conduction. On dit que le défaut s'est ionisé.

où $[D^\times]$ est le nombre d'électrons occupant les niveaux d'énergie E_d et N_D est l'équivalent de N_C . Dans ce cas, on a : $[N_D] = [D^\times] + [D^\bullet]$

L'énergie E_d est une constante, tandis que E_F varie avec le nombre d'électrons libres dans B.C., comme le montre la relation 6.13 (cf. chapitre 6). La concentration des électrons piégés sur les niveaux donneurs va dépendre de la position respective de E_d et E_F , comme on peut le mettre en évidence de la manière suivante. Considérons le rapport :

$$\frac{[D^\times]}{N_d} = \frac{[D^\times]}{[D^\times] + [D^\bullet]} = \exp - \left(\frac{E_d - E_F}{kT} \right) \quad (9.24)$$

Au voisinage de la stœchiométrie, il y a, en général, très peu de défauts et le niveau de Fermi est voisin de $E_g/2$. En effet, dans le cas de ces oxydes, que l'on peut considérer comme des semi-conducteurs, ce niveau se trouve au milieu de la bande interdite. Au fur et à mesure que les défauts se forment, il y a augmentation du nombre d'électrons libres et élévation du niveau de Fermi. Les concentrations des donneurs non ionisés et ionisés sont reliées par l'expression 9.24. Ce comportement est schématisé sur la figure 9.9. On peut alors distinguer les cas suivants :

- 1) au voisinage de la stœchiométrie, il y a très peu de défauts et d'électrons, si bien que :

$$\begin{array}{c} E_F < E_d \\ \text{On a donc : } \frac{[D^\times]}{N_d} = \frac{[D^\times]}{[D^\times] + [D^\bullet]} \ll 1 \end{array}$$

$$\text{d'où} \quad [D^\bullet] \gg [D^\times]$$

Tous les électrons sont donc délocalisés dans la bande de conduction et les défauts sont ionisés. C'est le domaine a de la figure 9.9 ;

- 2) lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente, pour une certaine concentration électronique, on a :

$$E_F = E_d$$

Pour cette valeur de n , les concentrations des défauts ionisés et non ionisés sont alors égales et la moitié des sites lacunaires est occupée par un électron puisque $[D^\times] = [D^\bullet]$;

- 3) puis, lorsque l'écart à la stœchiométrie et la concentration électronique augmentent encore, on a :

$$E_F > E_d$$

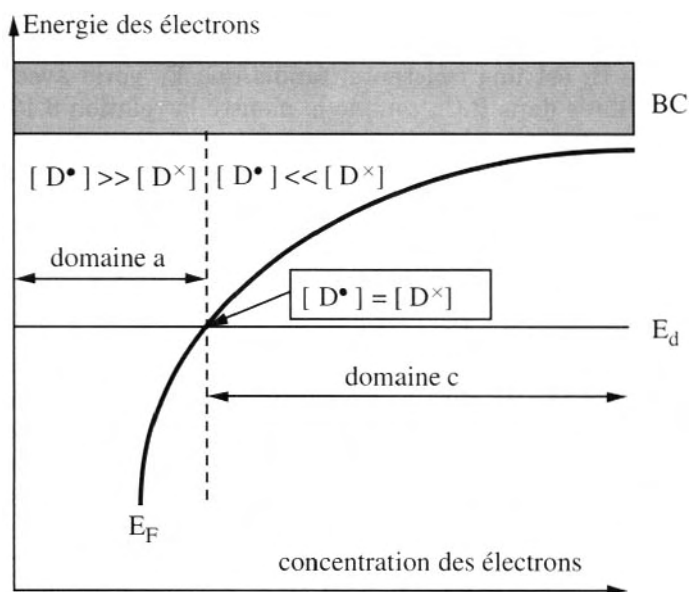


FIG. 9.9 – Influence des positions respectives de l'énergie de Fermi E_F et de l'énergie du niveau donneur E_d sur l'ionisation des défauts donneurs. Si $E_F < E_d$, les défauts sont ionisés (domaine a). Si $E_F > E_d$, les défauts piègent les électrons (domaine c).

$$\frac{[D^\times]}{N_d} = \frac{[D^\times]}{[D^\times] + [D^\bullet]} \gg 1$$

donc $[D^\times] \gg [D^\bullet]$ (domaine c de la figure 9.9)

Les électrons sont maintenant localisés sur les défauts.

Si l'on compare l'ionisation intrinsèque et l'ionisation des défauts, on voit que, dans le premier cas, les électrons sont expulsés de la bande de valence. Cette excitation nécessite l'énergie E_g qui peut atteindre plusieurs électron-volts. Dans le deuxième cas, les électrons proviennent de niveaux proches de la bande de conduction ce qui n'exige que des énergies de quelques dixièmes d'eV. Le taux d'occupation de la bande de conduction dépend directement de la différence entre l'énergie des niveaux donneurs et E_C . On a représenté, sur la figure 9.10, l'évolution de $\log n/N_C$ en fonction de la température, pour deux

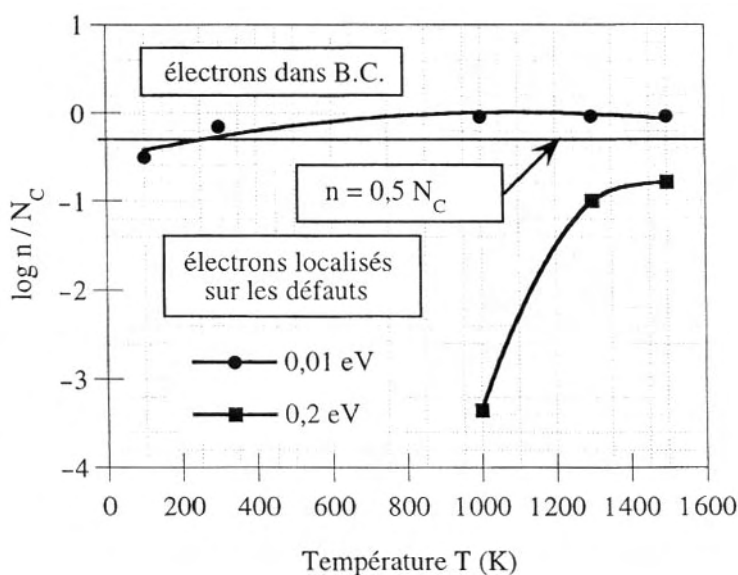
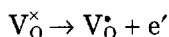


FIG. 9.10 – Rôle de la position du niveau donneur dans la bande interdite. Si le niveau est proche de la bande de conduction, les électrons sont expulsés dans la bande de conduction dès les basses températures.

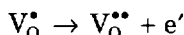
valeurs de $E_C - E_D$. On voit que, si $E_C - E_D$ est égal à 0,01 eV, les défauts sont pratiquement tous ionisés à la température ambiante et les électrons sont dans la bande de conduction. Le composé est conducteur. Par contre, si $E_C - E_D$ est égal à 0,2 eV, il faut atteindre des températures élevées pour que les défauts soient ionisés. Le dopage du silicium par le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine, éléments à 5 électrons de valence, conduit à l'apparition de niveaux situés à 0,01 eV en dessous de la bande de conduction du silicium. L'électron supplémentaire de l'élément dopant est ionisé dès les plus basses températures. Le silicium est ainsi dopé n.

b) Cas des lacunes d'oxygène dans les oxydes

Dans le cas des lacunes d'oxygène, la situation est plus compliquée. Il y a deux états d'ionisation, donc deux niveaux d'énergies E_{d1} et E_{d2} . Le premier état, d'énergie la plus proche de la bande de conduction, correspond à la réaction :



Nous dirons que ce niveau d'énergie E_{d1} correspond au niveau V_O^\times/V_O^\bullet . La lacune neutre correspond au niveau localisé occupé par deux électrons de spins opposés. Un de ces électrons peut être excité et gagner la bande de conduction s'il reçoit l'énergie E_{d1} . Puis, on peut imaginer l'ionisation totale de la lacune, correspondant au départ du deuxième électron dans la bande de conduction, s'il reçoit l'énergie E_{d2} :



Cet équilibre correspond au niveau $V^{\bullet\bullet}/V^\bullet$. Ce niveau d'énergie est inférieur à E_{d1} dans la bande interdite, donc supérieure à E_{d1} en valeur absolue, car la répulsion électronique entre les deux électrons n'intervient plus. Le départ du dernier électron nécessite une énergie plus grande. Toutes les lacunes sont doublement ionisées et tous les électrons sont des électrons libres se déplaçant dans la bande de conduction. Les positions de ces niveaux sont représentées sur la figure 9.11.

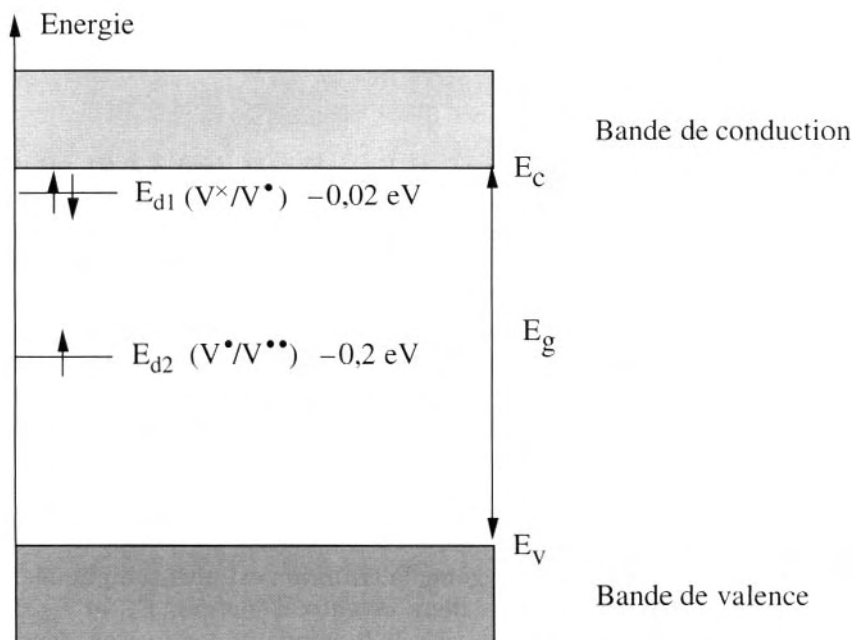


FIG. 9.11 – Positions respectives des niveaux énergétiques des deux types de lacunes anioniques dans la bande interdite des oxydes.

Ces composés non-stœchiométriques sont appelés semi-conducteurs car les électrons sont expulsés de ces niveaux très proches de la bande de conduction. Les lacunes anioniques jouent donc le même rôle que le phosphore ou l'antimoine en dopage dans Ge ou Si. En raisonnant comme précédemment, on obtient les résultats concernant les lacunes d'oxygène, schématisés sur la figure 9.12. Les lacunes neutres et une fois ionisées, ayant piégé respectivement deux et un électron, vont jouer, successivement, le rôle de défauts donneurs. L'évolution du système avec l'écart à la stœchiométrie se décompose de la manière suivante :

- 1) au voisinage de la stœchiométrie (domaine a), il y a très peu de défauts et d'électrons si bien que :

$$E_F < E_{d2}$$

On a : $[V_o^{\bullet\bullet}] \gg [V_o^{\bullet}]$

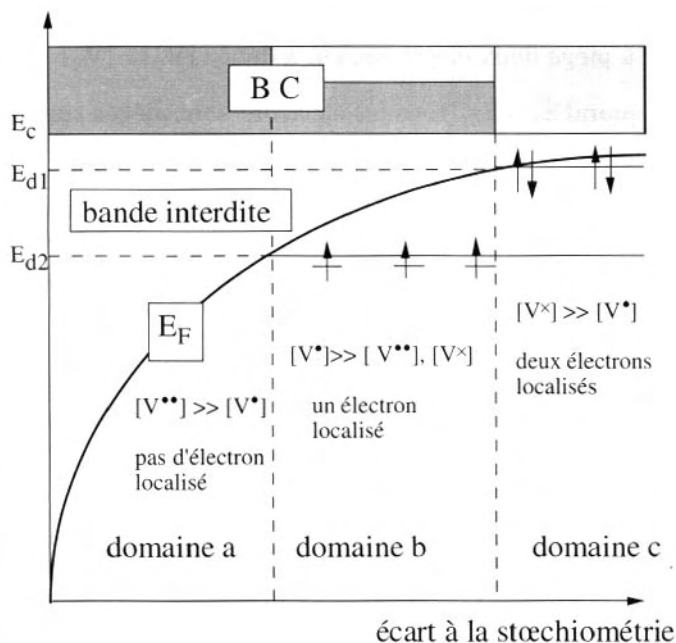


FIG. 9.12 – Domaines d'existence des trois types de lacunes d'oxygène dans les oxydes en fonction de la position de l'énergie de Fermi, c'est-à-dire en fonction de la concentration électronique.

Tous les électrons sont donc délocalisés dans la bande de conduction et les défauts sont totalement ionisés ;

- 2) lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente, pour une certaine concentration électronique n , on a :

$$E_F = E_{d2}$$

Pour cette valeur de n , les concentrations des défauts totalement ionisés et partiellement ionisés sont alors égales et la moitié des sites lacunaires est occupée par un électron puisque $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_O^\bullet]$;

- 3) puis, lorsque l'écart à la stœchiométrie et la concentration électronique augmentent encore, on a :

$$E_{d2} < E_F < E_{d1} \text{ (domaine b de la figure 9.12)}$$

donc $[V_O^{\bullet\bullet}] < [V_O^\bullet]$

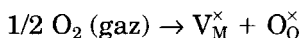
Il y a maintenant un électron localisé sur chaque défaut ;

- 4) la concentration en défauts et en électrons augmente encore.
Quand $E_F = E_{d1}$, la moitié des lacunes a piégé un électron et l'autre moitié a piégé deux électrons. On a donc : $[V_O^x] = [V_O^\bullet]$;
- 5) enfin, quand $E_F > E_{d1}$, tous les électrons sont piégés sur les lacunes. Il convient de dire que ce dernier cas n'a jamais été observé, car le niveau E_{d1} se trouve à quelques centièmes d'électron-volts. Par contre, le piégeage d'un électron sur une lacune a été observé dans le dioxyde de titane. Des mesures de résistance électrique, effectuées à hautes températures et à la température ambiante, ont montré un doublement de la résistivité à 25 °C, en accord avec le piégeage d'un électron.

Dans le cas de cations interstitiels, les mêmes processus peuvent être imaginés. Il y a alors plusieurs niveaux donneurs qui sont, dans le cas du dioxyde de titane : $Ti_i^\bullet/Ti_i^\bullet$, $Ti_i^\bullet/Ti_i^{\bullet\bullet}$, $Ti_i^{\bullet\bullet}/Ti_i^{3\bullet}$ et $Ti_i^{3\bullet}/Ti_i^{4\bullet}$. C'est le dernier état qui doit être pris en considération.

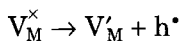
3 Défauts accepteurs. Cas des lacunes cationiques

Nous avons vu que les oxydes excédentaires en oxygène sont en fait déficitaires en cations :

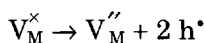


Le diagramme de bandes relatif à ce type de défauts correspond à l'apparition de niveaux localisés proches de la bande de valence, comme

on peut le représenter sur la figure 9.13. L'atome M, en position normale, porte une charge formelle positive, c'est-à-dire qu'il donne une partie de ses électrons à la bande de valence. Son absence provoque donc localement un déficit d'électron au voisinage du site inoccupé. Ce site devient alors un site accepteur (d'électron). Le passage d'un électron de B.V. vers ce niveau s'écrit :



Il reste un trou dans B.V.. L'énergie nécessaire pour faire passer un électron de B.V. sur ce niveau localisé est $E_a = E_{a1}$. Il est possible de créer deux trous lors de la formation d'une lacune cationique :



L'énergie nécessaire pour localiser les deux électrons est $E_{a2} > E_{a1}$ puisqu'il faut vaincre la répulsion électronique. Ces trous correspondent au fait que les électrons prélevés dans la bande proviennent d'un déficit cationique, ce qui signifie qu'un certain nombre de cations sont dans un état d'oxydation supérieur à leur état normal dans le cristal parfait, soit :

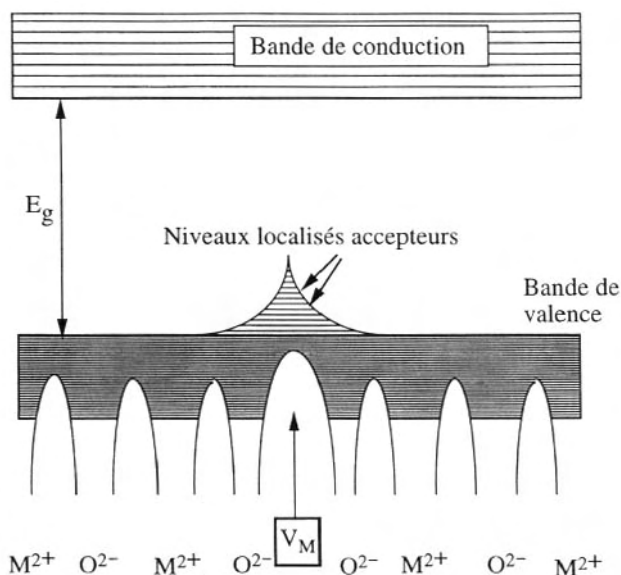


FIG. 9.13 – Apparition de niveaux accepteurs dans la bande interdite lors de la formation de lacunes cationiques.

Ces niveaux, placés au-dessus de la bande de valence, vont recevoir des électrons venant de celle-ci. Des trous apparaissent corrélativement dans la bande de valence. Ceux-ci, délocalisés dans une bande, vont assurer la conductivité électronique du matériau. Les électrons, localisés sur les niveaux accepteurs, seront beaucoup moins mobiles.

Exercices

Exercice 9.1

Déterminer l'énergie de formation des lacunes atomiques à la stœchiométrie dans le monoxyde de magnésium. Pour calculer l'énergie réticulaire, on prendra la formule de Born-Landé. On dispose des données suivantes :

MgO possède la structure NaCl dont la constante de Madelung est égale à 1,745. Les rayons ioniques ont pour valeur : $r(\text{Mg}^{2+}) = 86 \text{ pm}$ et $r(\text{O}^{2-}) = 121 \text{ pm}$. La constante diélectrique statique de l'oxyde est $\epsilon(0) = 8$ et la permittivité du vide est $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$. L'incrément n de la relation de Born-Landé est pris égal à 8.

Exercice 9.2

Pour déterminer l'enthalpie de formation ΔH_f° des défauts dans TiO_{2-x} , on détermine l'écart à la stœchiométrie x en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} à 3 températures : 900, 1 000 et 1 100 °C. Déterminer la valeur de ΔH_f° à partir des résultats réunis dans le tableau suivant :

$\log_{10} P_{\text{O}_2}$ (atm)	$x (\times 10^4)$ (900 °C)	$x (\times 10^4)$ (1 000 °C)	$x (\times 10^4)$ (1 100 °C)
- 5,65			1,2
- 6,41			1,9
- 8,45			3,3
- 9,394			4,7
- 9,856			5,6
- 10,505			6,8
- 13,368			23,6
- 10,050		1,5	
- 12,200		3,6	
- 14,200		7,9	
- 12,700	1,6		
- 14,700	3,5		
- 15,500	4,7		

Exercice 9.3

Le germanium est un semi-conducteur dont le gap est égal à 0,665 eV. Calculer le rapport n/N_C donnant le pourcentage de niveaux occupés dans la bande de conduction à 300 K. Que devient ce rapport lorsque le germanium est dopé avec du phosphore dont le niveau donneur se trouve à 0,01 eV en dessous de la bande de conduction ?

Exercice 9.4

On veut déterminer la concentration des différents défauts dans le dioxyde de titane TiO_{2-x} à 1 100 °C en fonction de l'écart à la stœchiométrie x .

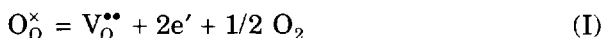
- 1°) Les énergies d'ionisation des lacunes d'oxygène dans TiO_2 sont estimées à 0,35 eV pour V_O^\times et 0,55 eV pour V_O^\bullet . En déduire les valeurs des constantes K_a et K_b pour les équilibres :

$$V_O^\times = V_O^\bullet + e' \quad (a)$$

et
$$V_O^\bullet = V_O^{\bullet\bullet} + e' \quad (b)$$

On exprimera les concentrations [] en fractions molaires ou en nombre d'entités par cm^3 .

- 2°) Au voisinage de la stœchiométrie, il s'établit un équilibre :



avec $K_I = 10^{-14}$ si les concentrations sont exprimées en fractions molaires et les pressions d'oxygène en atm.

- a) Calculer la constante K_{II} de l'équilibre II : $O_O^\times = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2 O_2$ à partir de K_I et K_b .
- b) Ecrire la condition générale d'électroneutralité. En déduire la relation entre la concentration des électrons $n = [e']$, les constantes K_I , K_{II} et la pression d'oxygène. Calculer n pour les valeurs de $P_{O_2} = 10^{-4}$, 10^{-6} , 10^{-8} , 10^{-10} , 10^{-12} et 10^{-14} atm. En déduire, pour ces valeurs de P_{O_2} , les valeurs de x et des concentrations des différents types de lacunes.

Tracer $\log_{10} ([], x, n) = f(\log_{10} P_{O_2})$ ainsi que l'évolution du niveau de Fermi E_F avec x .

- 3°) On a négligé la concentration des porteurs de charge intrinsèques. Est-ce valable ?

Données :

Densité d'états effective : $N_C \approx N_V = 5,109 \cdot 10^{15} T^{3/2} \cdot \text{cm}^{-3}$ (T en kelvin)

Volume molaire de TiO_2 : $v = 18,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Energie de gap : $E_g = 3 \text{ eV}$

Chapitre 10

Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles et phénomènes de transport

LA thermodynamique des phénomènes irréversibles traite des processus qui ont lieu dans des conditions hors de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire dans des systèmes où les variables intensives ne sont pas uniformes et constantes. Ainsi, lorsque la température T , la pression P , les potentiels chimique μ ou électrique Φ ne sont pas uniformes et constants, il apparaît un flux de chaleur, de matière ou de charges électriques. C'est ce qu'on appelle les **phénomènes de transport**. Ils sont directement liés à la création interne d'entropie $d_i S$.

Nous limiterons notre étude aux cas particuliers où les flux et les « forces » qui leur donnent naissance sont liés par une relation de proportionnalité (relations linéaires). Ces forces agissantes sont des gradients de variable intensive, gradient de T , gradient de μ , gradient de Φ . La relation de proportionnalité entre flux et force correspond au fait que le système étudié se trouve dans un état proche de l'état d'équilibre. Par exemple, si l'on considère un flux d'électrons dans un métal, dû à un gradient de potentiel électrique, le phénomène peut être représenté par une relation linéaire tant que la loi d'Ohm $V = Ri$ est respectée. Cette propriété correspond à l'hypothèse de l'équilibre local.

Les systèmes que nous aurons à considérer seront des systèmes ouverts et nous aurons à distinguer deux cas :

- a) le système évolue vers un état d'équilibre ; les variables intensives du système et du milieu extérieur tendent vers une même valeur commune, uniforme et constante ;

- b) le système est maintenu dans un état tel que les paramètres intensifs restent non uniformes et constants, indépendamment du temps, et malgré les différents transferts qui s'effectuent au sein du système. On dit que le système se trouve en **régime stationnaire**.

10.1 Relations phénoménologiques

Les lois qui caractérisent les processus irréversibles ont d'abord été fournies par l'expérience. Pour simplifier les problèmes, nous ne considérerons, par la suite, que des processus de transport suivant une seule direction, par exemple Oz.

1 Processus élémentaires. Forces et flux conjugués

Des phénomènes simples et connus depuis longtemps sont liés à la présence de gradients.

a) Conduction thermique (loi de Fourier) En présence d'un gradient de température ∇T , il apparaît un flux de chaleur J_q ($\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) défini par :

$$J_q = -K \frac{\partial T}{\partial z} = -K \text{ grad } T = -K \nabla T$$

Le coefficient K est le coefficient de diffusion thermique ; il joue un rôle important dans les propriétés isolantes des matériaux utilisés dans la construction, et dans la fabrication des containers isolants.

b) Conduction électrique (loi d'Ohm) Si l'on établit un champ électrique E (volts.cm^{-1}) entre deux points d'un conducteur métallique, il apparaît un flux J_e de charges électriques (électrons). Par définition, ce champ électrique est l'expression d'un gradient de potentiel électrostatique $\nabla \Phi$:

$$E = - \nabla \Phi$$

Ce flux de charges électriques, ou densité de courant, s'exprime en Ampères. cm^{-2} , c'est-à-dire en coulombs. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($\text{C.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Son expression est :

$$\begin{aligned} J_e &= -\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\sigma \nabla \Phi \\ &= \sigma E \end{aligned}$$

C'est l'expression de la loi d'Ohm définie sous forme de flux.

c) Diffusion chimique (loi de Fick) Considérons une plaque métallique, par exemple du fer, portée à haute température dans l'air. Cette plaque, initialement exempte d'oxygène, va d'abord s'oxyder en surface. La présence d'oxygène superficiel et son absence au centre de la plaque créent, dans le métal, un gradient de concentration en oxygène. L'existence de ce gradient de concentration ∇C_O induit un flux d'oxygène J_O (en $\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de la surface vers le centre et qui a pour expression :

$$J_O = - D_O \nabla C_O$$

D_O est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fer où la concentration C_O de l'oxygène n'est pas uniforme et constante.

On peut constater, de manière générale, que les flux s'expriment sous la forme du produit d'une constante par un gradient, l'ensemble étant affecté du signe moins. Cela signifie que les flux s'effectuent en sens inverse des gradients qui sont à l'origine de ces transports. Les entités (chaleur, électrons, atomes) se déplacent de l'endroit où le potentiel est le plus élevé vers l'endroit où il est le moins élevé. Les lois expérimentales, traduites par une relation linéaire entre un flux et la cause de ce flux, qui est le gradient d'une variable intensive, sont appelées **relations phénoménologiques**. On écrira ainsi, pour un processus élémentaire (flux dû à une seule cause) :

$$J_i = L_{ij} X_j$$

X_j est la force qui crée ce flux J_i et L_{ij} est un coefficient phénoménologique. On dit que J_i et X_j sont un flux et une force **conjugués**. (On verra par la suite le sens du double indice ij de L_{ij} .)

2 Processus complexes. Coefficient de couplage

Dans certains cas, il peut y avoir apparition de deux ou plusieurs processus simultanés, dus au fait que l'existence d'un gradient induit l'apparition d'autres gradients. Considérons, par exemple, le dispositif représenté sur la figure 10.1. Il comporte un récipient, conducteur thermique aux deux extrémités (1) et (2), soumises à deux températures T_1 et $T_2 > T_1$. La partie centrale est isolée thermiquement de l'extérieur et contient de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur. Le potentiel chimique de l'eau en T_2 est alors supérieur à sa valeur en T_1 , en particulier la pression de vapeur d'eau est plus élevée en (2) qu'en (1). Il va donc y avoir un flux de vapeur d'eau de (2) vers (1). On dit qu'il y a **couplage** entre le flux de chaleur et le flux de matière. Citons quelques exemples concrets de couplage.

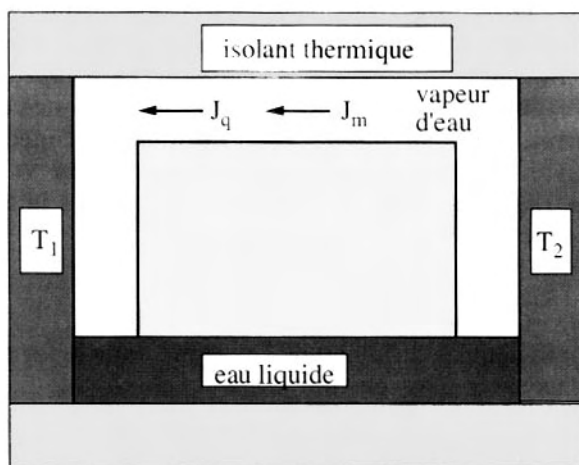


FIG. 10.1 – Dispositif montrant un récipient contenant de l'eau en équilibre avec sa vapeur dans un gradient de température. Ce dernier engendre un gradient de potentiel chimique de l'eau induisant un flux chimique J_m qui accompagne le flux de chaleur J_q .

a) Ségrégation thermique (couplage entre flux de chaleur et flux de matière) Un cas pratique important est celui de la ségrégation thermique des mélanges de gaz. La présence d'un gradient de température dans une enceinte contenant un tel mélange induit la séparation de ces gaz : les gaz lourds se déplacent vers la partie froide du dispositif et les gaz légers vers la partie chaude. Les conséquences peuvent être importantes. Ainsi, lorsqu'on prépare des mélanges oxydo-réducteurs $\text{CO}-\text{CO}_2$ dans un tube fermé, pour imposer des pressions partielles d'oxygène, les valeurs mesurées ne sont pas les valeurs prévues. On a schématisé, sur la figure 10.2, un tel dispositif, représentant une enceinte réactionnelle fermée, chauffée en son centre par un four à haute température. On a observé des écarts de près de 70 % par rapport à la valeur prévue des P_{O_2} , en raison de la diffusion préférentielle du dioxyde de carbone, plus lourd, vers les extrémités froides du dispositif. Ce type de comportement est d'autant plus néfaste que les gaz ont une différence de densité plus élevée, par exemple les mélanges hydrogène-argon.

Ce comportement peut trouver des applications particulièrement importantes. Un dispositif, représenté sur la figure 10.3, comprend une cellule contenant un mélange gazeux d'hexafluorures d'uranium 235 et 238, issus du traitement des minerais. Un gradient de température crée un flux gazeux qui, associé à un gradient de masse,

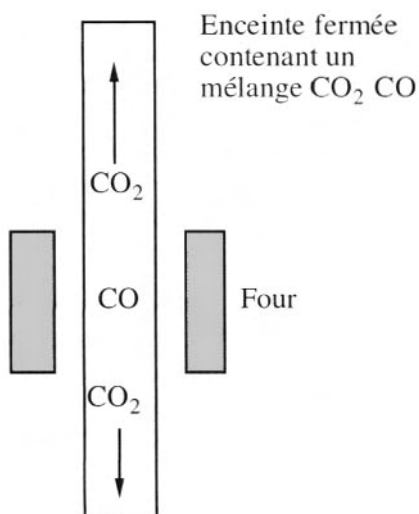


FIG. 10.2 – Un tube fermé contenant un mélange gazeux CO - CO_2 subit une ségrégation thermique en présence d'un gradient de température. Le dioxyde de carbone, le plus dense, a tendance à migrer vers les parties froides.

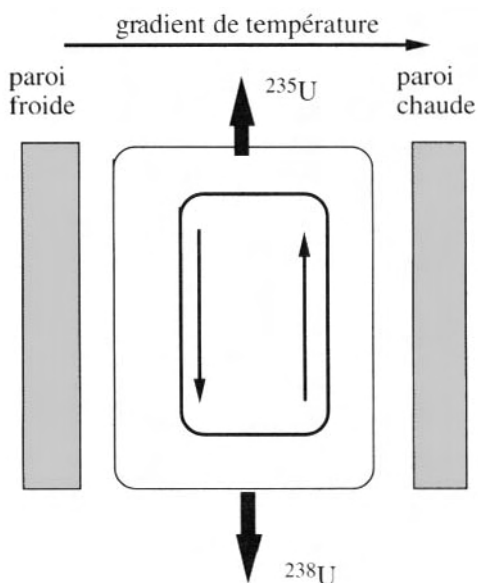


FIG. 10.3 – Dispositif utilisé pour séparer les hexafluorures d'uranium ^{235}U et ^{238}U faisant appel à un gradient de température.

se traduit par un enrichissement en isotope 235 à la partie supérieure et en isotope 238 dans la partie inférieure. Il va sans dire que cette séparation isotopique, qui fut l'une des premières utilisées, est relativement longue.

Les propriétés que nous venons d'évoquer ne sont pas surprenantes mais, dans certains cas, les gradients vont donner naissance à des phénomènes nouveaux. C'est le cas des phénomènes thermoélectriques connus depuis longtemps.

b) Effet Seebeck et effet Peltier. (Couplage entre flux de chaleur et flux de charges) Deux fils métalliques M_1 et M_2 sont soudés ensemble, à leurs deux extrémités 1 et 2. Les soudures sont maintenues à des températures T_1 et T_2 différentes. On observe alors un flux d'électrons dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrostatique entre 1 et 2. Ce dispositif est schématisé sur la figure 10.4. Le gradient de température ∇T a induit un gradient de potentiel électrostatique $\nabla \Phi$, qui est la force créant ce flux d'électrons. Les applications de ce phénomène seront développées au chapitre 14. L'effet Peltier est l'effet inverse : c'est l'apparition d'un gradient de température lorsque les deux métaux précédents sont parcourus par un courant.

c) Couplage entre flux de charges et flux de matière C'est le cas des conducteurs ioniques dans un gradient de potentiel chimique. Ils présentent un grand intérêt, tant du point de vue théorique que pratique. En effet, ils trouvent une application dans les piles à électrolyte solide, que nous développerons au chapitre 13. L'existence d'un gradient de potentiel chimique $\nabla \mu$ dans un conducteur ionique se traduit

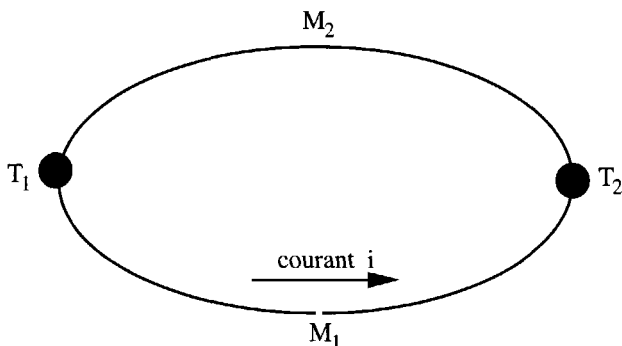


FIG. 10.4 – Deux métaux de natures différentes, associés par deux soudures maintenues à des températures différentes, sont parcourus par un courant. Ce dernier provient d'une différence de potentiel engendrée par l'écart de température.

par l'apparition d'un gradient de potentiel électrostatique $\nabla\Phi$. Les réactions chimiques à l'état solide se produisent sous l'action de ces deux gradients.

Cette notion de couplage a des conséquences sur l'expression des flux. Nous venons de voir que chaque flux J_i est relié à la force X_i qui le crée par :

$$\text{flux de chaleur : } J_q = -KVT = L_{qq}X_q$$

$$\text{flux de matière : } J_m = -DVC = L_{mm}X_m$$

$$\text{flux de charges : } J_e = -\sigma VF = L_{ee}X_e$$

Pour mettre en évidence le couplage entre les divers processus, les expressions des flux de chaleur et de matière, par exemple, sont modifiées et deviennent :

$$J_q = L_{qq} X_q + L_{qm}X_m$$

et

$$J_m = L_{mm} X_m + L_{mq} X_q$$

Chaque flux est devenu la somme de deux termes. On dit que J_q et X_q d'une part, ainsi que J_m et X_m d'autre part, sont **conjugués**. Les coefficients L_{qq} et L_{mm} sont les coefficients phénoménologiques directs, tandis que L_{qm} et L_{mq} sont des coefficients de **couplage** liés aux forces X_m et X_q , non conjuguées respectivement avec J_q et J_m , d'où le double indice.

10.2 Théorie d'Onsager (1931)

Ces phénomènes couplés n'ont pu être mis en évidence que dans certains cas. C'est Onsager qui a démontré le caractère tout-à-fait général de ces relations. On peut retenir les points suivants :

- a) toute force peut, en principe, donner naissance à n'importe quel flux. S'il y a « n » forces, il y aura « n » flux avec « n » équations de la forme :

$$J_i = L_{ii} X_i + \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

et un flux quelconque est provoqué par la contribution de toutes les forces ;

- b) on peut définir une vitesse de création d'entropie (par unité de volume) :

$$\frac{d_i s}{dt} = \sum_i J_i X_i \quad \text{où } J_i \text{ et } X_i \text{ sont conjugués}$$

c) relation de réciprocité ; il y a égalité des coefficients de couplage :

$$L_{jk} = L_{ki}$$

Ainsi, dans l'exemple précédent, l'égalité $L_{qm} = L_{mq}$ signifie que le coefficient lié au flux de chaleur, dû au gradient de concentration, est égal au coefficient lié au flux de matière dû au gradient de température.

10.3 Relations entre forces, flux et vitesse de création d'entropie

Le problème qui se pose maintenant est de relier entre elles les forces correspondant à des processus très différents et de les déterminer. Pour cela, Onsager a introduit la vitesse de création d'entropie liée à l'irréversibilité du phénomène.

1 Forces et courants conjugués. Notion de force généralisée

Nous allons tout d'abord chercher l'expression des forces X_i , et, par la suite, nous ne considérerons que des flux et des gradients établis dans une seule direction, par exemple la direction Oz, ainsi $\nabla T = \frac{\partial T}{\partial z}$. Ceci a pour but de simplifier grandement les problèmes car, sinon, les grandeurs considérées sont des tenseurs. Nous allons, dans un premier temps, définir les notions de courant et de force généralisés dans le cas d'un transfert de chaleur. Considérons un système isolé (cf. figure 10.5) formé de deux sous-systèmes 1 et 2, respectivement aux températures T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$). Les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi métallique conductrice de la chaleur, mais empêchant tout transport de matière. Au cours d'un transfert de chaleur infinitésimal dq , la variation d'entropie est :

$$dS(\text{système}) = dS_1 + dS_2 = d_i S > 0, (d_e S = 0)$$

où $d_e S$ est la chaleur échangée avec le milieu extérieur.

La chaleur échangée au sein du système, entre les deux sous-systèmes, est $dq = dq_1 = -dq_2$ d'où :

$$d_i S = \frac{dq_1}{dt} + \frac{dq_2}{dt}$$

ce qui peut s'écrire : $d_i S = dq \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$

En introduisant la vitesse de création d'entropie totale, on a :

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{dq}{dt} \times \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

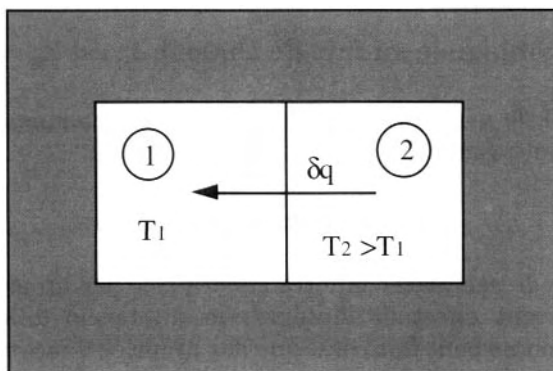


FIG. 10.5 – Système isolé du milieu extérieur par une enceinte isolante thermique et coupé en deux sous-systèmes à des températures différentes.

dq/dt représente une quantité de chaleur par unité de temps ($J.s^{-1}$) ; c'est un **courant de chaleur**. De même, $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ est la grandeur qui est à l'origine de ce courant. On l'appelle **force généralisée**. Donc la vitesse de création d'entropie est le produit :

courant de chaleur (Joule ou calorie. sec⁻¹) \times force généralisée

2 Flux et forces conjugués

Nous devons introduire maintenant le flux, c'est-à-dire une quantité de chaleur, de matière, de charge par unité de surface et de temps. Pour cela, on définit la vitesse de création d'entropie par unité de volume. Pour un volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, on pose :

$$\frac{d_i s}{dt} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{1}{A \Delta z} \cdot \frac{d_i S}{dt}$$

avec $A = \Delta x \Delta y$, surface à travers laquelle circule le flux.

a) *Flux et forces conjugués lors d'un transfert de chaleur* On obtient ainsi, dans le cas de la chaleur :

$$\frac{d_i s}{dt} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{1}{A \Delta z} \cdot \frac{dq}{dt} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{dq}{A dt} \cdot \frac{d}{dz} \cdot \left(\frac{1}{T} \right)$$

ce qui est l'expression d'un **flux \times gradient**

$$\text{autrement dit : } \frac{d_i s}{dt} = J_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = J_q X_q$$

La force conjuguée au flux de chaleur J_q est $X_q = \nabla\left(\frac{1}{T}\right)$

En général, le gradient considéré est faible (quelques degrés) à des températures élevées ($T > 300$ K), d'où :

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dz} = -\frac{\nabla T}{T^2}$$

L'avantage de remplacer la force généralisée par un gradient est que l'on peut souvent effectuer l'intégration du terme différentiel, alors qu'avec les Δ , on ne peut faire état que des propriétés moyennes à travers la région d'épaisseur Δz .

b) Flux et forces conjugués lors d'un transfert de matière
Considérons un système fermé constitué de deux sous-systèmes séparés par une paroi percée d'un trou (cf. figure 10.6). Chacun d'eux comprend la même espèce chimique m dont le potentiel chimique est $\mu_2^{(m)}$ en 2 et $\mu_1^{(m)}$ en 1. Supposons que $\mu_2^{(m)} > \mu_1^{(m)}$ et que la température soit maintenue constante. L'inégalité des potentiels chimiques entraîne un flux de matière m à travers l'orifice de surface A . Nous avons (en moles) :

$$dn_1 = dn_m = -dn_2 > 0, \text{ avec un flux } J_m = \frac{dn_m}{A dt}$$

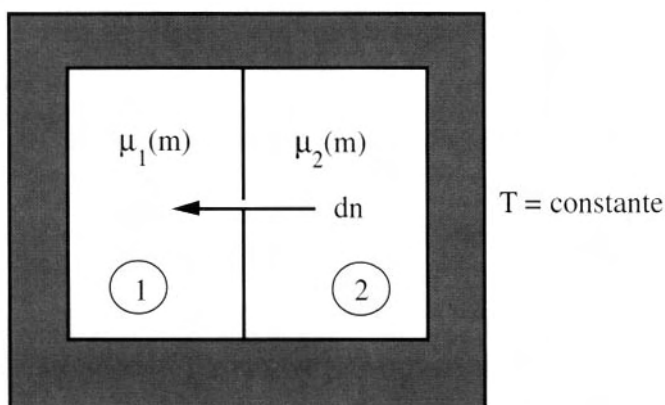


FIG. 10.6 – Système constitué de deux sous-systèmes remplissant deux volumes (1) et (2). Ces deux volumes sont occupés par une même espèce chimique à des potentiels chimiques différents et séparés par une plaque percée d'un orifice, permettant un transfert de matière entre les deux compartiments.

D'après ce que l'on a vu précédemment, il existe deux flux, l'un de matière J_m , et l'autre de chaleur J_q , liés chacun à deux forces, l'une étant conjuguée et l'autre couplée :

$$J_m = L_{mm}X_m + L_{mq}X_q \quad \text{flux de matière}$$

$$J_q = L_{qq}X_q + L_{qm}X_m \quad \text{flux de chaleur}$$

Le système étant isotherme : $X_q = \nabla\left(\frac{1}{T}\right) = 0$, d'où :

$$J_m = L_{mm}X_m \quad \text{avec} \quad X_m = \frac{J_m}{L_{mm}} \quad \text{et} \quad J_q = \frac{L_{qm}}{L_{mm}} X_m = Q_m^* X_m$$

Q_m^* est la chaleur de transport et traduit le fait qu'un flux de matière J_m s'accompagne d'un flux de chaleur J_q qui lui est proportionnel, même si $T = \text{Cte}$. On définit alors l'entropie de transport :

$$S_m^* = \frac{Q_m^*}{T}$$

Reprenons l'expression de dS du système dans le cas où il est isolé, sa température et la pression dans chaque sous-système étant maintenues constantes. La variation d'entropie du système est :

$$dS = dS_1 + dS_2 = d_i S > 0$$

Si s_1 est l'entropie molaire partielle de m dans 1 et s_2 l'entropie molaire partielle de m dans 2, nous avons :

$$dS = s_1 dn_1 + s_2 dn_2 = (s_1 - s_2) dn_m$$

On rappelle que l'entropie molaire partielle est la variation d'entropie du système quand on ajoute une mole de m dans une quantité infinie de matière. D'autre part, on a :

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad \mu_j = \mu_j^\circ(T) + RT \ln a_j$$

où a_j est l'activité de m dans le sous-système j .

$$d_i S = \left[\frac{d\mu_1}{dT}\right] - \left[\frac{d\mu_2}{dT}\right] dn_m$$

$$= [(-R \ln a_1) - (-R \ln a_2)] dn_m \quad \text{avec} \quad R \ln a_j = \frac{\mu_j}{T} - \frac{\mu_j^\circ}{T}$$

$$= \left[\left(-\frac{\mu_1}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_2}{T} \right) \right] dn_m = \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) dn_m$$

Si l'on reprend la définition de la vitesse de création d'entropie, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d_i s}{dt} &= \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{dn_m}{A dt} \cdot \frac{\Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right)}{\Delta z} = \frac{dn_m}{A dt} \cdot \frac{d \left(-\frac{\mu}{T} \right)}{dz} \\ \frac{d_i s}{dt} &= \frac{dn_m}{A dt} \cdot \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \end{aligned}$$

La force conjuguée au flux de matière est donc $\mathbf{X}_m = \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right)$

et on peut montrer que cette force est encore valable si $T_1 \neq T_2$.

c) Flux et force conjugués lors d'un transfert de charges électriques

Considérons un système isotherme constitué d'un fil métallique où circule un courant d'électrons sous l'effet d'une différence de potentiel électrostatique $\Phi_2 - \Phi_1$ (cf. figure 10.7). L'entropie créée dans ce système correspond à la chaleur dissipée par effet Joule divisée par la température T ,

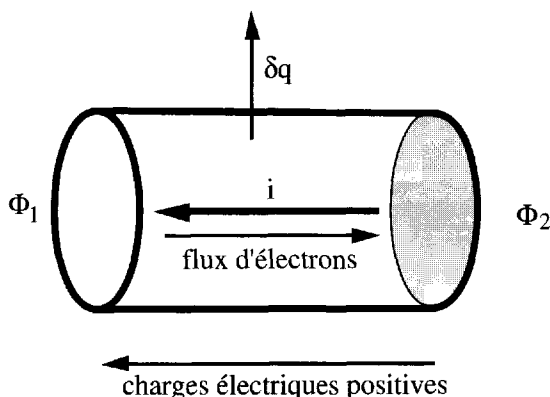


FIG. 10.7 – Flux de charges électriques dans un conducteur. Le courant i circule du potentiel le plus élevé vers le potentiel le moins élevé, comme si les charges transportées étaient des charges positives. Un flux de chaleur dû à l'effet Joule s'écoule vers l'extérieur.

supposée identique dans le système et le milieu extérieur (à dT près). La puissance dissipée est $P = i (\Phi_2 - \Phi_1)$ et l'énergie calorifique cédée au milieu extérieur pendant le temps dt , est $P dt$. Une mole d'électrons ayant pour charge $F = 96\,500$ Coulombs, l'intensité i du courant est :

$$i = \frac{F \cdot dn}{dt}$$

$$\begin{aligned} \text{L'entropie créée est alors : } d_i S &= \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{F \, dn}{dt} (\Phi_2 - \Phi_1) dt \\ &= \frac{1}{T} \cdot \frac{F \, dn}{dt} (\Phi_2 - \Phi_1) \end{aligned}$$

Si l'on introduit l'entropie créée par unité de volume $\frac{d_i S}{dt}$, il vient :

$$\frac{d_i S}{dt} = \text{flux} \times \text{force} = \frac{F \, dn}{A \, dt} \nabla \left(-\frac{\Phi}{T} \right)$$

Le signe moins provient du fait que le flux de charges négatives se propage dans le sens du gradient. D'une manière générale, la charge d'une mole de particules est exprimée par ZF avec Z charge d'une particule ; c'est un nombre positif ou négatif. Le **flux de charges** est alors :

$$\mathbf{J}_e = \frac{F \, dn}{A \, dt} \text{ et la force conjuguée est } \mathbf{X}_e = \nabla \left(-\frac{\Phi}{T} \right)$$

On peut remarquer que l'on a l'expression générale $\nabla \left(-\frac{\Phi}{T} \right)$, et non $-\frac{\nabla \Phi}{T}$, car la chaleur peut être dissipée dans un gradient de température, mais il est évident que dans un système isotherme :

$$\nabla \left(-\frac{\Phi}{T} \right) \rightarrow \frac{1}{T} (-\nabla \Phi)$$

Le flux de charge \mathbf{J}_e est lié au flux de particules \mathbf{J}_i par la relation :

$$\text{flux de charges} = \text{flux de particules} \times \text{charge d'une particule}$$

$$\mathbf{J}_e = ZF \mathbf{J}_i$$

d) Transfert de matière et de charges. Potentiel électrochimique Les espèces chargées (ions) peuvent se déplacer sous l'influence de deux forces, l'une chimique, $\nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right)$, et l'autre électrostatique, $\nabla \left(-\frac{\Phi}{T} \right)$. La vitesse de création d'entropie peut alors être exprimée en fonction du flux

de particules, qui est aussi un flux de charges, et en fonction des gradients à l'origine de ce flux. On a :

$$\frac{d_i s}{dt} = - \frac{dn}{A dt} \left[\nabla \left(- \frac{\mu}{T} \right) + Z F \nabla \left(- \frac{\Phi}{T} \right) \right]$$

A température constante, les gradients mis en évidence en b) et c) se limitent à $\nabla(-\mu)$ et $\Phi(-\nabla)$, d'où :

$$\frac{d_i s}{dt} = - \frac{1}{T} (Z F \nabla \Phi + \nabla \mu) \quad \text{avec } Z > 0 \text{ ou } Z < 0$$

On pose alors :

$$\boxed{\tilde{\mu} = \mu + Z F \Phi \text{ potentiel électrochimique}}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{d_i s}{dt} = \frac{dn}{A dt} \frac{1}{T} \nabla(-\tilde{\mu})$$

On peut résumer toutes ces grandeurs dans le tableau suivant, en remarquant que si $dT \ll T$, on a $d\left(\frac{1}{T}\right) \approx -\left(\frac{dT}{T^2}\right)$:

	Courant Quantité.s ⁻¹	Force généralisée	Flux (quantité.cm ⁻² s ⁻¹)	Gradient = force conjuguée au flux
Transport de chaleur	$\frac{\delta q}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \approx -\frac{\Delta T}{T^2}$	$\frac{1}{A} \cdot \frac{\delta q}{dt}$	$-\frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dz} = -\frac{\nabla T}{T^2}$
Transport de matière	$\frac{dn}{dt}$	$\Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right)$	$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt}$	$-\frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dz} = -\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$
Transport de charges	$ZF \frac{dn}{dt}$	$\Delta \left(-\frac{\Phi}{T} \right)$	$\frac{ZF}{A} \cdot \frac{dn}{dt}$	$\frac{d\left(-\frac{\Phi}{T}\right)}{dz} = -\nabla \left(\frac{\Phi}{T} \right)$

This page intentionally left blank

Chapitre 11

Transport de matière (en l'absence de champ électrique). Diffusion chimique

LE PHÉNOMÈNE DE DIFFUSION correspond au transfert de matière chargée (ions) ou non chargée (cas des métaux dans les alliages) sous l'action de différentes forces qui sont des gradients de variables intensives : la température, le potentiel électrostatique et, plus particulièrement, le potentiel chimique. C'est un phénomène fondamental qui intervient dans toutes les réactions chimiques, entre gaz et solides, entre solides et liquides ou entre solides. Cela concerne un grand nombre de domaines, en particulier l'oxydation des métaux et la corrosion, la carburation des aciers, le frittage, la croissance cristalline et toutes les réactions chimiques à l'état solide. Ces processus peuvent s'effectuer dans des conditions très différentes, aussi bien stationnaires que transitoires, mais, d'une manière générale, ils nécessitent la présence de défauts, intrinsèques ou extrinsèques. On a constaté, par exemple, qu'un barreau de fer, ultra pur et exempt de défauts, était très difficile à oxyder. La diffusion d'une entité i dans un solide se caractérise par le nombre de particules qui traversent une surface unité pendant une seconde, c'est-à-dire le flux J_i . Il existe plusieurs modèles de mécanismes pour interpréter ce déplacement des atomes. On peut imaginer un échange pur et simple entre deux atomes voisins, mais ce processus est improbable en raison de la répulsion qui s'exerce entre ces atomes lorsqu'ils s'approchent l'un de l'autre. En fait, la migration des atomes nécessitant la présence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels

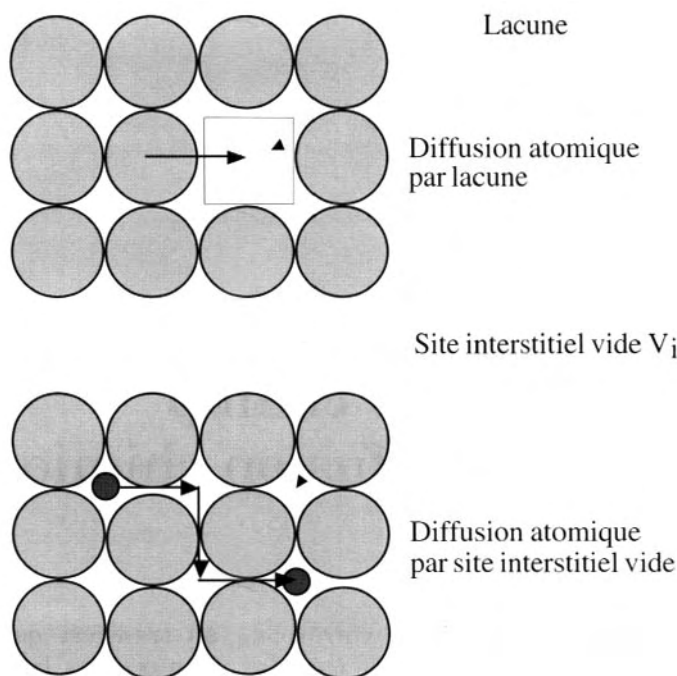


FIG. 11.1 – Diffusion atomique d'un élément dans un réseau lacunaire et diffusion d'une impureté dans un réseau contenant des sites interstitiels vides.

disponibles), les deux processus fondamentaux sont les suivants, schématisés sur la figure 11.1 :

- *mécanisme lacunaire*. C'est le cas de la plupart des composés ioniques (halogénures, oxydes) et des métaux ;
- *diffusion par interstitiels*. Ce processus se produit lorsque l'un des atomes est en solution solide d'insertion (cas du carbone dans le fer).

Fick a proposé, en 1855, une relation empirique définissant le flux d'une espèce dans un solide comme étant proportionnel au gradient de sa concentration :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad \text{Première loi de Fick} \quad (11.1)$$

où C_i est la concentration de l'espèce i ; le coefficient de proportionnalité D_i s'appelle le **coefficient de diffusion** de l'espèce i .

11.1 Diffusion aléatoire et coefficient d'autodiffusion D^*

Le déplacement des atomes peut se produire en l'absence de gradient de concentration macroscopique. En effet, l'agitation thermique provoque non seulement la formation des défauts par déplacement des atomes mais aussi, corrélativement, le déplacement de ces atomes vers des sites vides (lacunes ou interstitiels). Ce processus est aléatoire en l'absence d'un gradient de potentiel chimique. Considérons un cristal d'un solide élémentaire, porté à une température suffisamment élevée pour que les entités puissent se mouvoir, et supposons que les défauts majoritaires soient des lacunes. Sous l'action de la chaleur, les atomes ont tendance à se déplacer en sautant d'un site occupé sur un site lacunaire. Sans force motrice orientant le sens de déplacement des atomes, ceux-ci se déplacent de manière à suivre un trajet au hasard. Nous avons représenté, sur la figure 11.2, le trajet suivi par un atome pour passer d'un site A à un site B, pendant un temps t , en effectuant n sauts de longueur δl . On définit une fréquence de saut $\Gamma = n/t$; le libre parcours moyen $\langle x \rangle$, à partir du déplacement total $\langle L \rangle$, pendant ce temps t , est :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\langle L^2(t) \rangle}{t}$$

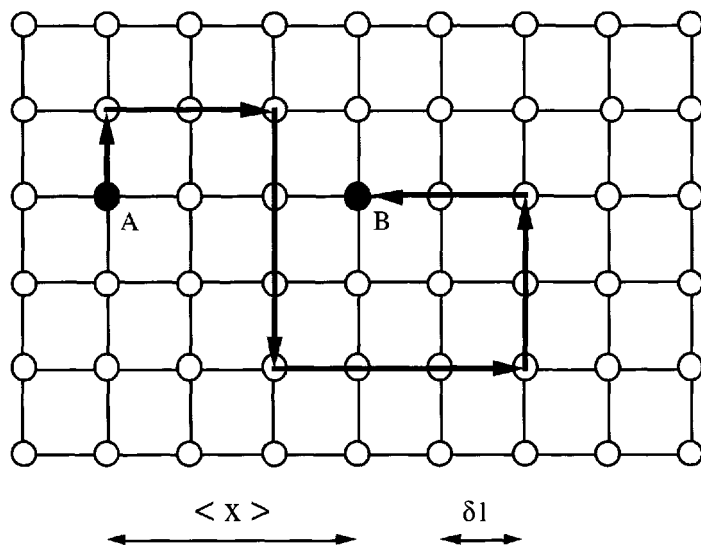


FIG. 11.2 – Trajet aléatoire d'un atome sautant de lacune en lacune. Le déplacement global, après le temps t , correspond au trajet $AB = \langle x \rangle$ selon la direction x .

Einstein, en 1905, a montré que, si l'on considère le flux aléatoire d'atomes selon une direction x , celui-ci pouvait obéir à la première loi de Fick, à condition que le coefficient de diffusion suivant cette direction ait pour expression :

$$D_x = \frac{1}{2} \frac{\langle x^2 \rangle}{t}, \quad \text{d'où } \langle x^2 \rangle = 2 D t$$

Le coefficient de diffusion s'exprime en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Dans un cristal cubique, les 3 directions de l'espace sont équivalentes :

$$D_x = D_y = D_z$$

le libre parcours moyen dans l'espace est :

$$\langle L^2(t) \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$$

d'où
$$D_x = D_y = D_z = \frac{1}{6} \langle L^2(t) \rangle$$

Puisque les Γ sauts ont même longueur δl ($\equiv a$, paramètre cristallin du solide)

$$\langle L^2(t) \rangle = n \delta l^2 = \Gamma t \delta l^2 \quad (\delta l = 1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm})$$

en posant : $D_x = D_y = D_z = D$

on obtient le **coefficient d'autodiffusion isotrope**. C'est le coefficient de diffusion lié à une propagation aléatoire des atomes dans le réseau, sous l'effet de la température, en l'absence de gradient de concentration. On a donc son expression :

$$D = \frac{1}{6} \frac{\Gamma t \delta l^2}{t} = \frac{1}{6} \Gamma \delta l^2$$

ou

$$\boxed{D = \frac{1}{6} \Gamma a^2} \quad (11.2)$$

Le coefficient $1/6$ est le facteur correspondant au cristal cubique dans lequel tout atome est entouré de 6 voisins. Sinon, on a, d'une manière générale :

$$D = \alpha \Gamma \delta l^2$$

où α est un facteur géométrique propre au système cristallin considéré. Dans un mécanisme de diffusion par lacunes, un atome ne peut sauter sur le site voisin que si celui-ci est lacunaire. On doit alors considérer une probabilité de saut liée à la concentration des lacunes N_v . La fréquence de sauts devient $\Gamma = N_v w$, où w est la probabilité pour que l'agitation thermique

fournisse l'enthalpie libre ΔG_m nécessaire pour franchir la barrière de potentiel entre les deux sites. Cette énergie est donnée par la relation de Boltzmann :

$$w = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

où ν est la fréquence de vibration des atomes sur le réseau cristallin, tandis que la concentration des lacunes est :

$$N_v = \frac{n_v}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right)$$

ΔG_v est l'enthalpie libre de formation des lacunes, n_v le nombre de lacunes et n_0 le nombre total de sites anioniques. Pour passer d'un site à l'autre, l'atome de sodium doit franchir une barrière constituée par les voisins communs au site initial et au site final. Ainsi, dans le cas de NaCl, un ion sodium désirant migrer vers un site lacunaire voisin doit se glisser entre les 3 anions Cl(1, 2 et 3). Or, ces ions ont un rayon ionique de 185 pm, laissant une ouverture de 59 pm, de rayon bien inférieur au rayon du sodium, égal à 95 pm. Le cation doit donc écarter ces atomes pour se frayer un passage, ce qui nécessite cette énergie ΔG_m . Ce processus est schématisé sur la figure 11.3. Chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre avec une fréquence ν voisine de 10^{13} s^{-1} et l'on peut admettre que la fréquence de saut est égale à cette fréquence de vibration, d'où l'expression classique du coefficient de diffusion :

$$D = \alpha a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_v + \Delta G_m}{RT}\right)$$

ce qui peut s'exprimer en fonction des entropies et des enthalpies correspondantes :

$$D = \alpha a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{RT}\right) \quad (11.3)$$

Les premiers termes peuvent être considérés comme indépendants de la température, si bien que le coefficient de diffusion peut s'exprimer simplement sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (11.4)$$

On dit que la diffusion est **activée thermiquement**.

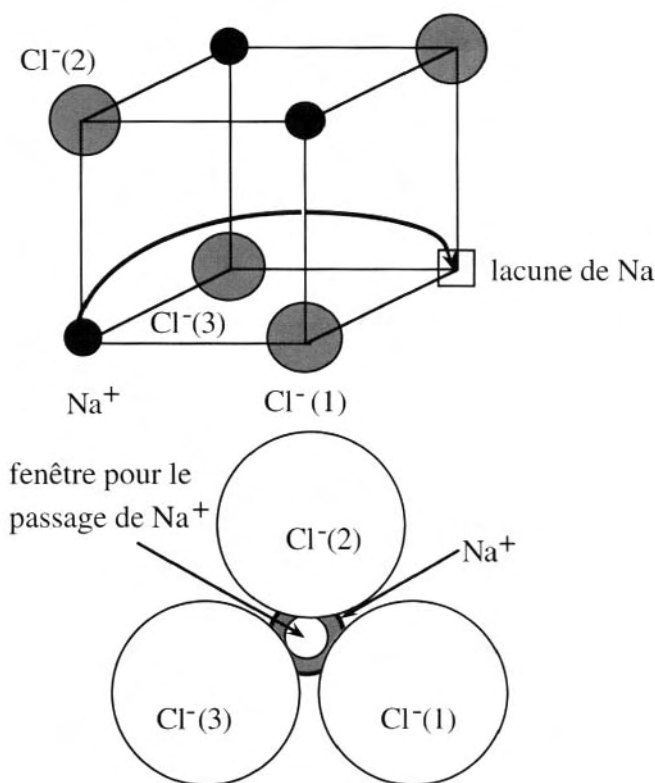


FIG. 11.3 – Chemin de diffusion d'un ion Na^+ dans un cristal de NaCl , nécessitant l'écartement des atomes de chlore, d'où l'existence d'une énergie d'activation.

11.2 Détermination du coefficient d'autodiffusion et deuxième loi de Fick

Pour étudier les déplacements aléatoires des atomes, on fait appel à des isotopes radioactifs (traceurs) puisque, chimiquement, les atomes sont indiscernables. Reprenons l'exemple d'un solide élémentaire constitué d'atomes A. Soit A^* la forme radioactive de cet élément, déposée en couche à la surface d'un bloc de A (exemple : $^{63}\text{Ni}^*$ sur ^{58}Ni). Le traceur radioactif va diffuser à l'intérieur du bloc et, après un temps théoriquement infini, sa concentration sera uniforme. On a représenté une telle évolution sur la figure 11.4a. Au temps $t = 0$, les

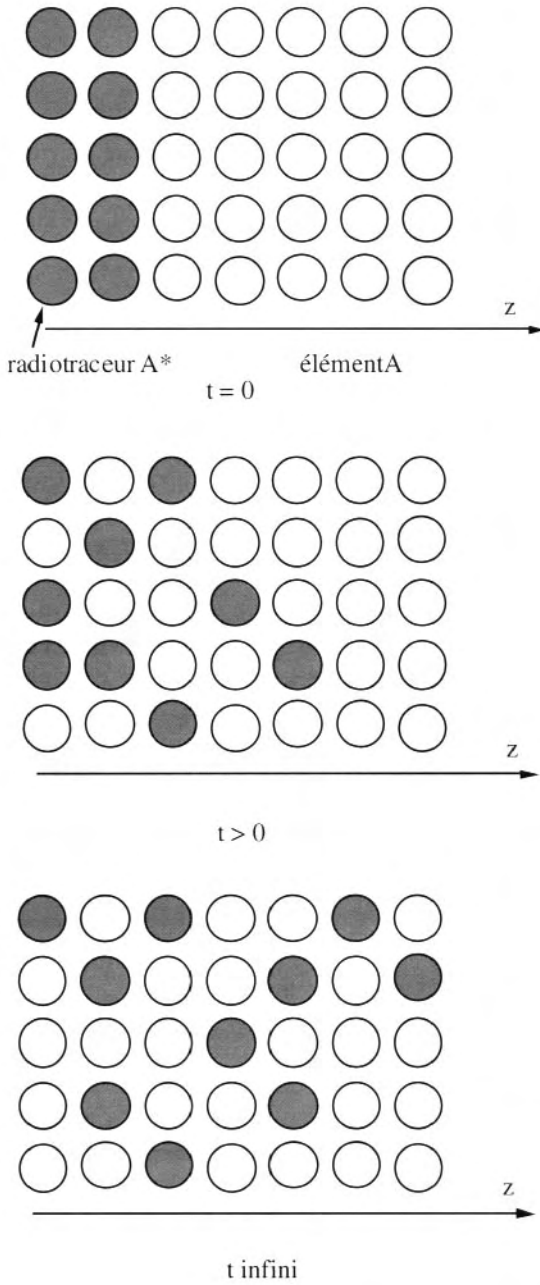


FIG. 11.4a – Diffusion, en fonction du temps, d'un isotope A* déposé à la surface d'une matrice de A.

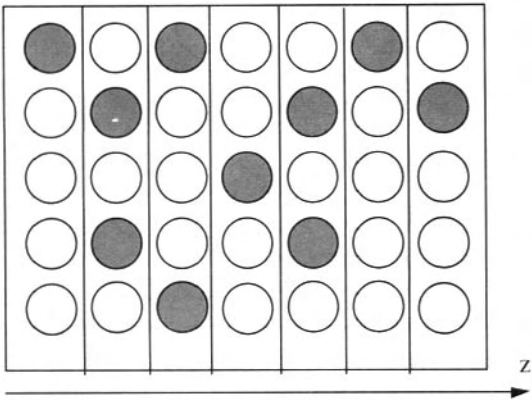


FIG. 11.4b – L'échantillon est découpé en tranches parallèlement à la surface de diffusion. Chaque tranche d'abscisse z contient une concentration $[A^*]$. Les valeurs de la concentration sont reportées sur la figure 11.4c.

atomes A^* sont répartis uniformément à la surface du solide et leur concentration est nulle à l'intérieur du solide A . Après un temps t , les atomes de A^* ont diffusé et leur concentration diminue au fur et à

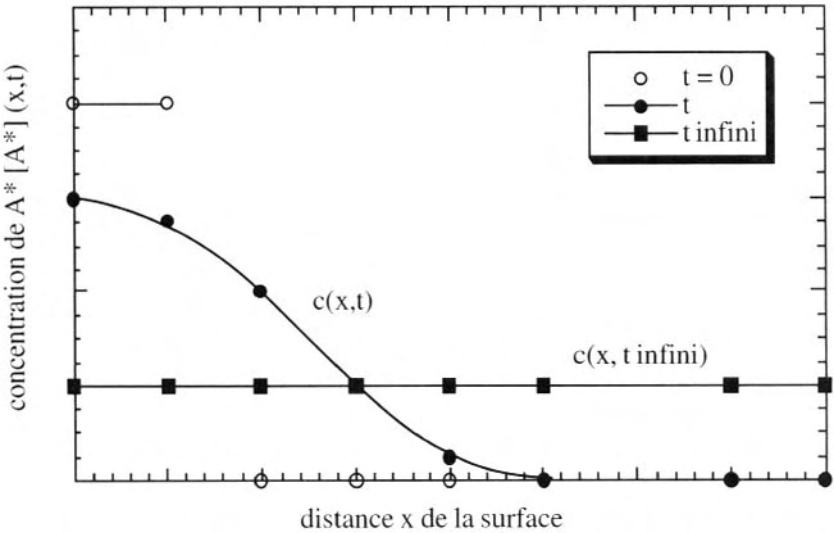


FIG. 11.4c – Profils de diffusion donnant la concentration $[A^*]$ du traceur à différentes distances de la surface, pour différents temps ($t = 0$, t quelconque et t infini). A t infini, la concentration est uniforme dans le solide.

mesure que l'on s'éloigne de la surface. Puis, après un temps infini, leur concentration est devenue uniforme au sein du solide A. Pour déterminer la concentration en fonction de la distance z à la surface, on découpe l'échantillon en tranches parallèles à cette surface, que l'on analyse avec un compteur de particules (cf. figure 11.4b). Les résultats obtenus, pour différentes durées de diffusion ($t = 0$, t quelconque et t infini), sont schématisés sur la figure 11.4c. Les courbes $C(z,t)$, donnant la concentration du traceur à une distance z de la surface après un temps t , sont des **profils de diffusion**.

La relation de Fick (11.1), appliquée au radiotraceur A^* donnant le flux J_A^* à travers un plan d'abscisse z , a pour expression :

$$J_{A^*} = -D_{A^*} \frac{dC_{A^*}}{dz} \quad (11.5)$$

D_{A^*} est le coefficient de diffusion du radiotraceur. J_A s'exprime en nombre d'atomes $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que dC_A/dz s'exprime en nombre d'atomes. cm^{-4} ; D_{A^*} s'exprime alors en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le processus considéré ci-dessus correspond à un régime transitoire et le système évolue vers un état d'équilibre où la concentration de A^* devient uniforme et constante. Il faut donc exprimer la variation de concentration de A^* en fonction du temps t , sur la tranche d'abscisse z . Considérons pour cela un cylindre de section unité et de longueur dz (cf. figure 11.5). La variation du nombre d'atomes dans ce volume $1 \times dz$ est :

flux entrant – flux sortant

$$J(z) - J(z + dz) = \left(\frac{dC_{A^*}}{dt} \right) \cdot dz$$

Le théorème des accroissements finis permet d'écrire :

$$J(z + dz) = J(z) + \left(\frac{\partial J}{\partial z} \right) dz$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \left(\frac{dC_{A^*}}{dt} \right) dz &= -dz \left(\frac{\partial J_{A^*}}{\partial z} \right) \\ &= -dz \left[-D_{A^*} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_{A^*}}{\partial z} \right) \right] \end{aligned}$$

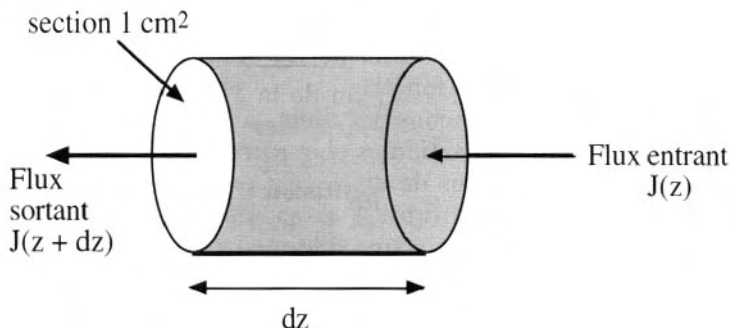


FIG. 11.5 – Flux de particules circulant selon l'axe d'un cylindre de longueur dz et de section 1 cm^2 .

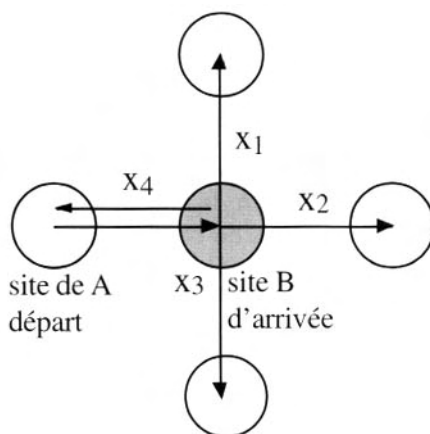


FIG. 11.6 – L'atome saute du site A sur le site B. Le retour au site A ne peut être considéré comme un saut « efficace ».

Cette équation différentielle représente la **deuxième loi de Fick**.

$$\boxed{\frac{dc_{A^*}}{dt} = D_{A^*} \frac{d^2 c_{A^*}}{dz^2} \quad (2^{\text{e}} \text{ loi de Fick})} \quad (11.6)$$

La solution de cette équation dépend de la géométrie du système et des conditions expérimentales. Le processus considéré, en supposant A et A^* indiscernables chimiquement, est un processus d'autodiffusion,

nom réservé aux processus effectués en l'absence de gradient chimique. On écrira alors $D_{A^*}^A$ = coefficient d'auto-diffusion du radiotraceur A^* dans A. Pour assimiler ce coefficient de diffusion au véritable coefficient d'autodiffusion de A, on doit introduire un **facteur de corrélation f**, permettant de tenir compte du fait que, si l'élément A revient à son point de départ, le saut est inutile. On a représenté, sur la figure 11.6, un atome quittant le site A pour sauter sur le site B. Partant du site B, il peut faire les sauts x_1, x_2, x_3 et x_4 . Ce dernier saut n'est qu'un retour au site A et ne peut être comptabilisé dans la suite de sauts participant au trajet global. Le coefficient d'autodiffusion $D_{A^*}^A$ est relié au coefficient $D_{A^*}^A$ par la relation :

$$D_A^A = f D_{A^*}^A \quad (11.7)$$

Le facteur de corrélation dépend de la structure cristalline du solide. Les valeurs de f sont portées dans le tableau 11.1 :

TAB. 11.1 – Facteurs de corrélation de quelques structures cristallines.

structure	f
diamant	0,5
cubique centré	0,727
hexagonal compact	0,7812
cubique faces centrées	0,7815

Si maintenant le bloc est constitué d'un binaire AB, on définit deux coefficients d'autodiffusion $D_{A^*}^{AB}$ et $D_{B^*}^{AB}$ en plaçant une couche de A^*B^* sur la surface du bloc. Ces coefficients d'auto-diffusion caractérisent la mobilité de chaque espèce, sous l'effet de l'agitation thermique. On peut comparer les coefficients d'autodiffusion D^* dans des systèmes binaires (cf. tableau 11.2).

On voit que, dans AgCl et AgI, les coefficients de diffusion anionique et cationique sont du même ordre de grandeur du fait que les concentrations en défauts sont identiques (défauts intrinsèques). Par contre, la diffusion de l'oxygène dans la zircone dopée est 10^{10} fois plus élevée que celle des cations en raison de la présence de lacunes anioniques extrinsèques en grande concentration. Si un ion oxygène parcourt une certaine distance en une seconde, l'ion zirconium mettra 300 ans à parcourir le même chemin. Dans le cas de l'oxyde de fer divalent non-stœchiométrique par lacunes cationiques, la vitesse de diffusion du fer est beaucoup plus

TAB. 11.2 – Coefficients de diffusion (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) dans quelques composés ioniques.

AgCl	$\text{Cl}^- = 133$ (300–400 °C)	$\text{Ag}^+ = 1,46$ (150–350 °C)
AgI	$\text{I}^- = 4,8 \cdot 10^{-5}$ (150–300 °C)	$\text{Ag}^+ = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (150–200 °C)
ZrO ₂ dopé avec CaO à 1 000 °C (lacunes d'oxygène)	$\text{O}^{2-} = 8 \cdot 10^{-8}$	$\text{Zr}^{4+} = 5 \cdot 10^{-18}$ $\text{Ca}^{2+} = 3 \cdot 10^{-18}$
Fe _{1-y} O (lacunes de Fe)	$\text{Fe}^{2+} = 10^{-5} - 10^{-7}$	$\text{O}^{2-} = 8 \cdot 10^{-13}$

élevée que celle de l'oxygène. En général, les mesures de diffusion n'ont un sens et une utilité qu'à des températures nettement plus élevées que la température ambiante. Néanmoins, la diffusion peut se manifester après des siècles de réaction. Des pièces antiques, constituées d'alliages or-cuivre, peuvent s'appauvrir en cuivre par diffusion de celui-ci vers la surface. En effet, il y a oxydation du cuivre sous forme d'hydroxydes et dissolution de ses sels dans le sol, l'or restant inaltéré. Il est apparu, avec le temps, un gradient de concentration du cuivre qui diffuse vers la surface.

11.3 Diffusion chimique. Coefficient d'hétérodiffusion

Nous allons maintenant considérer la diffusion en présence d'un gradient de composition chimique. La même expérience que précédemment, effectuée avec une couche de B* sur un bloc de A, conduit à définir un coefficient d'**hétérodiffusion** $D_{B^*}^A$ de B dans A. Plaçons une couche de A sur un bloc de AB : il s'établit un gradient de concentration de A dans AB, et de B dans A ; un flux des deux espèces s'établit à l'interface. On définit alors les coefficients de diffusion intrinsèque D_A et D_B d'après les relations :

$$J_A = -D_A^{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \text{et} \quad J_B = -D_B^{AB} \frac{dC_B}{dz}$$

Ces phénomènes d'hétérodiffusion sont d'une extrême importance. Ainsi, l'étude du monoxyde de fer divalent, contenu dans une nacelle de platine, peut être complètement faussée lors d'expériences de thermogravimétrie en atmosphère oxydo-réductrice. En présence de platine, l'oxyde de fer est décomposé avec libération d'oxygène gazeux et de fer

qui diffuse dans le platine avec formation d'une solution solide, faussant ainsi les résultats. Une telle étude doit être effectuée dans une nacelle d'oxyde de béryllium BeO , qui se révèle particulièrement inerte vis-à-vis de FeO . Un autre exemple est celui de l'étude par thermogravimétrie de la non-stœchiométrie du dioxyde de titane TiO_2 , en fonction de la pression d'oxygène. L'oxyde TiO_2 , placé dans un creuset d'alumine, réagit avec ce dernier. Les ions Al^{3+} du creuset viennent se substituer au titane Ti^{4+} et l'oxyde devient déficitaire en oxygène par dopage. D'une manière générale, à partir de $800\text{--}1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, il est nécessaire de prendre garde à la diffusion réciproque réfractaire-réactant. De plus, de nombreux métaux peuvent dissoudre de petites quantités d'oxygène sous forme de solutions solides dans lesquelles l'oxygène peut se déplacer très rapidement. On a pu déterminer, par exemple, que $L = 20\text{ cm}$ en 1 seconde, à $800\text{ }^\circ\text{C}$, pour l'oxygène dissous dans le niobium.

11.4 Détermination du coefficient de diffusion et solutions de l'équation de Fick

Au sein d'un solide soumis à une atmosphère réactive, la concentration de l'élément diffusant (oxygène dans les oxydes, carbone dans l'acier) en un point du solide, va dépendre de la distance de ce point à la surface et du temps t . La deuxième équation de Fick est une équation différentielle du second ordre à deux variables : la distance z à la surface et le temps t . Les solutions sont compliquées. Elles font l'objet de traitements mathématiques spécifiques détaillés dans des ouvrages spécialisés. Pour simplifier cette résolution, on s'arrange, expérimentalement, pour que la géométrie de l'échantillon soit simple (feuille, cylindre), afin que la diffusion se produise dans une seule direction z . En général, on utilise une feuille mince pour laquelle l'épaisseur sera beaucoup plus faible que les autres dimensions. Il existe un grand nombre de cas de figures. Donnons quelques exemples de résolution de cette équation.

1 Milieu semi-infini dont la surface est maintenue à une composition constante

C'est le cas d'une plaque dont une seule face est soumise à la concentration constante C_1 de l'espèce diffusante. Considérons, par exemple, une plaque d'acier (solution solide fer-carbone) dont une face est soumise à un mélange CH_4/H_2 qui va imposer une certaine activité du carbone et provoquer sa diffusion (cf. figure 11.7). Au temps $t = 0$, la concentration du carbone est homogène et égale à C_0 . Le mélange gazeux impose une

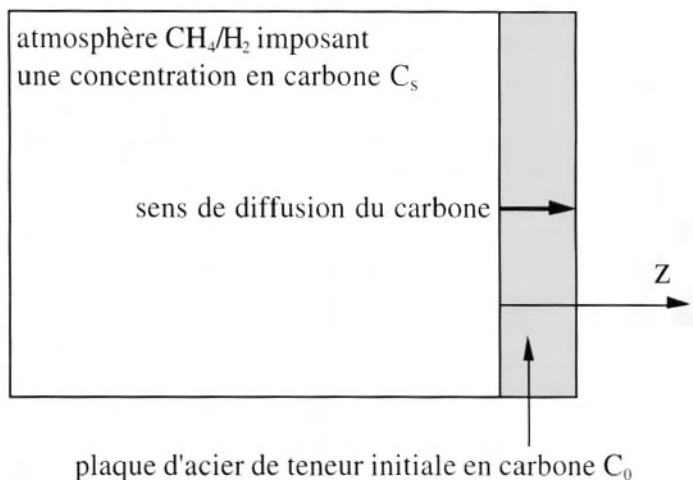


FIG. 11.7 – Plaque d'acier, d'épaisseur Δz négligeable, favorisant préférentiellement la diffusion dans la direction z . Un tel système caractérise un milieu semi-infini.

activité du carbone correspondant à une concentration C_1 . Au temps t et à la distance z de la surface, la concentration $C(z,t)$ est donnée par la solution de l'équation :

$$\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z/2\sqrt{Dt}} \exp - \lambda^2 d\lambda \quad \text{où } \lambda \text{ est une variable d'intégration.}$$

L'intégrale $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z/2\sqrt{Dt}} \exp - \lambda^2 d\lambda$ est la fonction erreur de Gauss, utilisée en probabilités, et exprimée sous la forme $\text{erf } y$, avec $y = z/2\sqrt{Dt}$.

L'expression précédente devient :

$$\boxed{\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)} \quad (11.8)$$

Les caractéristiques de cette fonction erreur sont les suivantes :

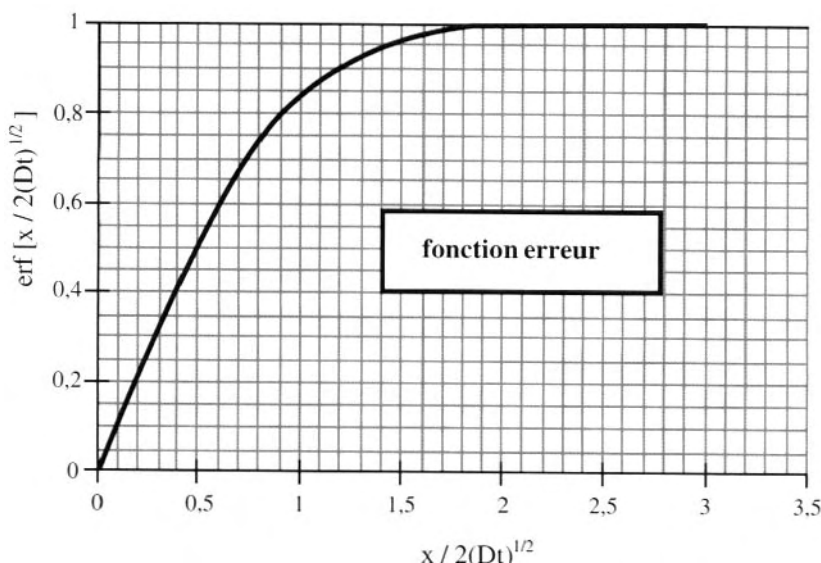
$$\text{erf}(0) = 0, \text{erf}(\infty) = 1, -\text{erf } z = \text{erf}(-z)$$

On a porté, dans le tableau 11.3, un certain nombre de valeurs numériques de cette fonction :

TAB. 11.3 – Valeurs de la fonction erf y.

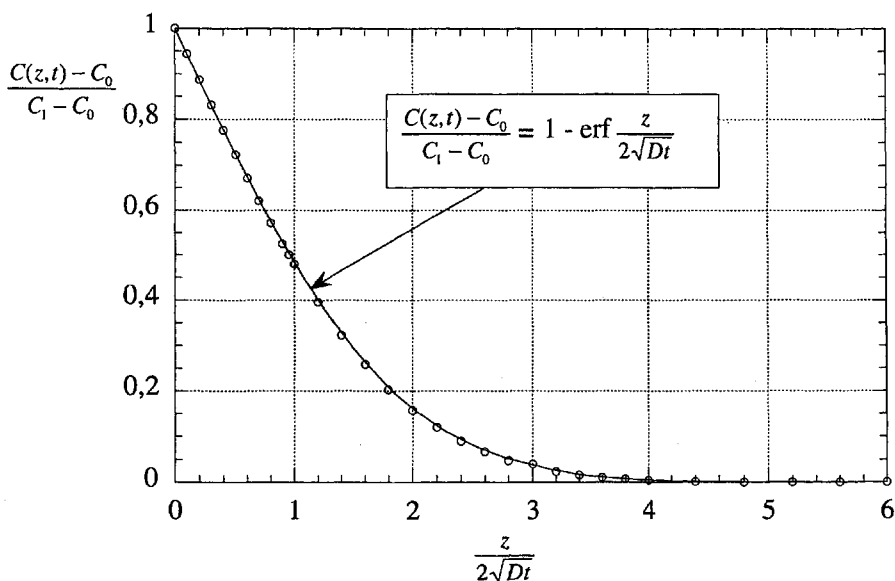
$y = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf } \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$	$y = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf } \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$
0.00	0.0000		
0.05	0.056372	1.00	0.84300
0.10	0.11300	1.10	0.88020
0.15	0.16800	1.25	0.92300
0.20	0.22300	1.30	0.93401
0.30	0.32863	1.40	0.95228
0.40	0.42800	1.50	0.96600
0.50	0.52050	1.70	0.98379
0.60	0.60400	1.80	0.98909
0.70	0.67750	2.00	0.99500
0.80	0.74200	2.50	0.99959
0.90	0.79691	3.00	1.0000

Pratiquement, sa variation est représentée sur la figure 11.8 sous la forme $\text{erf } (z/2\sqrt{Dt})$, qui est la variable utilisée en diffusion. On a réuni, dans le tableau 11.4, des valeurs de $\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0}$ exprimées en fonction de $z/2\sqrt{Dt}$, que l'on a reportées sur la figure 11.9.

FIG. 11.8 – Graphe de la fonction erreur erf y où $y = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$.

TAB. 11.4.

$\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right)$	$\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0}$	$\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right)$	$\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0}$
0.00	1.000	2.20	0.1198
0.10	0.9436	2.40	0.0897
0.20	0.8875	2.60	0.0660
0.30	0.8320	2.80	0.0477
0.40	0.7773	3.00	0.0399
0.50	0.7237	3.20	0.0236
0.60	0.6714	3.40	0.0162
0.70	0.6206	3.60	0.0109
0.80	0.5716	3.80	0.0072
0.90	0.5245	4.00	0.0047
0.95380	0.5000	4.40	0.0019
1.00	0.4795	4.80	0.0007
1.20	0.3961	5.20	0.0002
1.40	0.3222	5.60	10^{-4}
1.60	0.2579	6.00	0.0000
1.80	0.2031		
2.00	0.1573		

FIG. 11.9 – Profil de diffusion $C(z,t)$ dans un milieu semi-infini où le solide de concentration C_0 est soumis à une atmosphère de concentration C_1 .

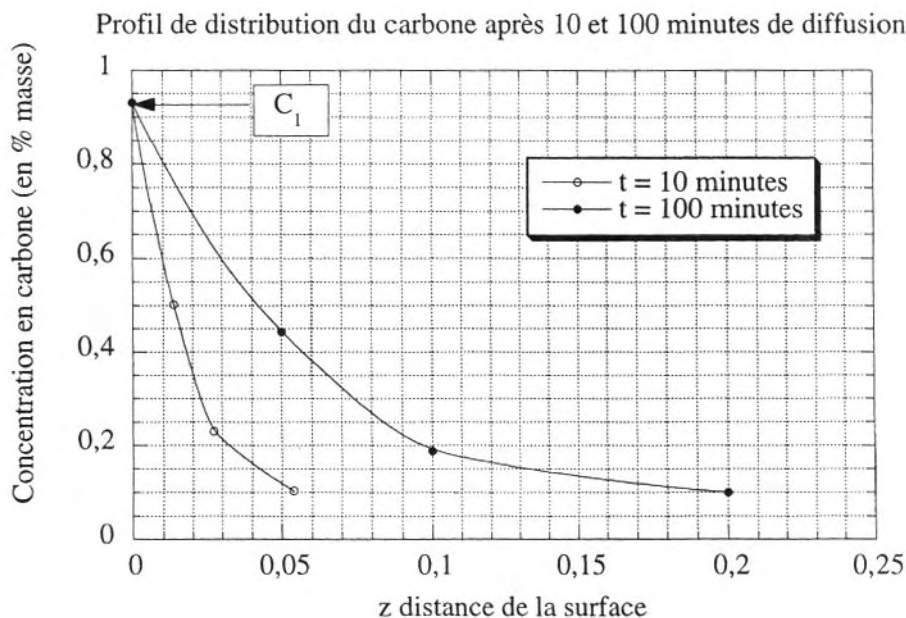


FIG. 11.10 – Profil de diffusion du carbone dans une plaque d'acier, soumise à une atmosphère carburante, suivant une seule face, selon les conditions expérimentales de la figure 11.7.

A partir de la courbe $\frac{C(z,t) - C_0}{C_1 - C_0} = f(z)$, on peut calculer les profils de diffusion du carbone pour différentes valeurs de t , connaissant la valeur du coefficient D_C . On a représenté, sur la figure 11.10, deux profils de diffusion du carbone à 1 000 °C, après 10 et 100 minutes de réaction. Ces profils donnent la concentration en carbone $C(z,t)$ à une distance z de la surface réactive. La concentration initiale est $C_0 = 0,1 \%$ et la concentration imposée par le mélange réactionnel est $C_1 = 0,93 \%$. A cette température, le coefficient de diffusion du carbone est $0,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2 Deux milieux semi-infinis en contact mutuel

C'est le cas de deux solides A et B mis au contact l'un de l'autre. Cette situation est schématisée sur la figure 11.11a. L'origine de l'abscisse est le point de séparation des deux milieux. Au temps $t = 0$, la concentration est $C_A = C_0$ pour $z < 0$ et $C_A = 0$ pour $z > 0$. Au temps t , la concentration au point z est $C(z,t)$, donnée par la relation :

$$C(z, t) = \frac{1}{2} C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (11.9)$$

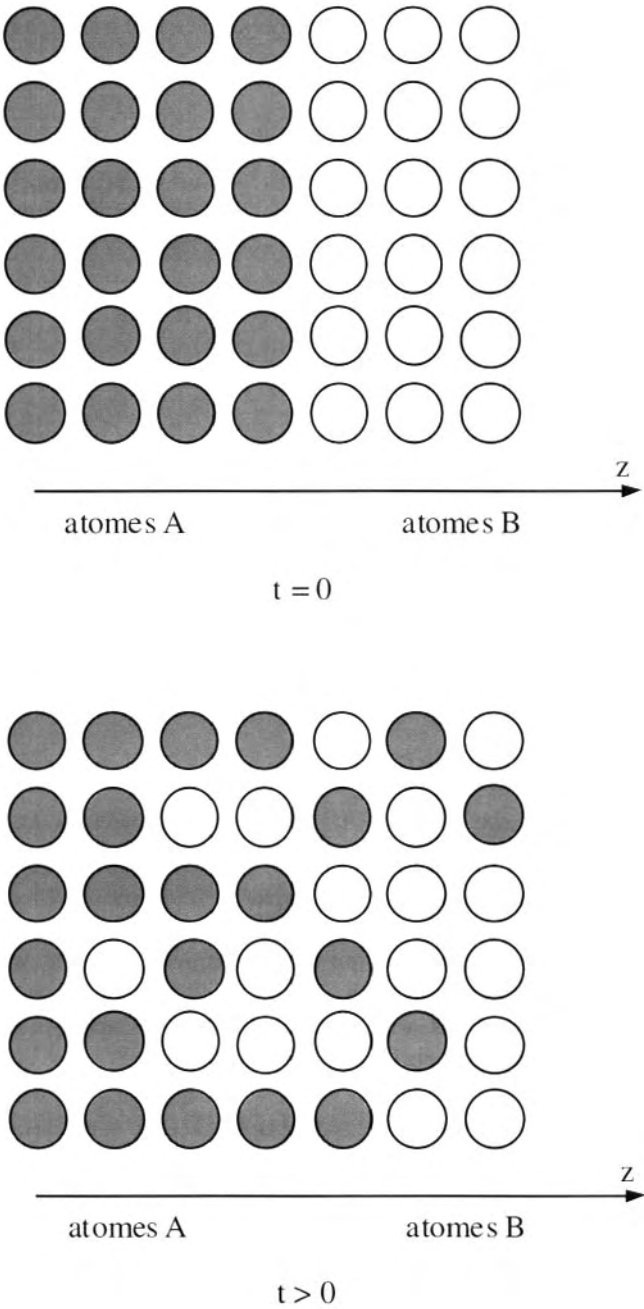


FIG. 11.11a – Répartition des atomes dans deux solides A et B, à $t = 0$, donnant une solution solide A-B à $t > 0$.

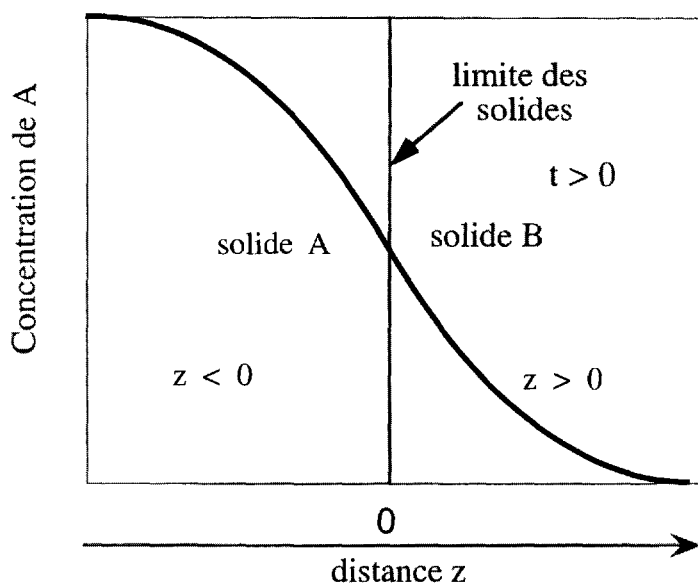


FIG. 11.11b – Diffusion mutuelle des solides A et B. Courbe donnant le profil de distribution des atomes A et B. L'origine de l'axe z est pris à la limite initiale des deux solides.

Nous avons ainsi représenté, sur la figure 11.11b, un profil de diffusion $C_A(z, t)$.

3 Fine feuille d'épaisseur $2l$

Une fine feuille de métal est représentée sur la figure 11.12. L'origine des abscisses est prise au centre de la feuille dont l'une des faces a pour abscisse $-l$ et l'autre face $+l$. Au temps $t = 0$, la concentration de l'espèce diffusante est C_0 dans tout l'échantillon, qui est alors soumis à une concentration C_1 en surface, des deux côtés. Au temps t , la distribution des concentrations est donnée par la relation :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 z^2 t}{4l^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi z}{2l} \quad (11.10)$$

Les solutions de cette équation sont représentées sous forme d'abaques réunies sur la figure 11.13. En abscisse, on porte le rapport z/l et en ordonnée, le rapport $C - C_0 / C_1 - C_0$. Chacune des courbes

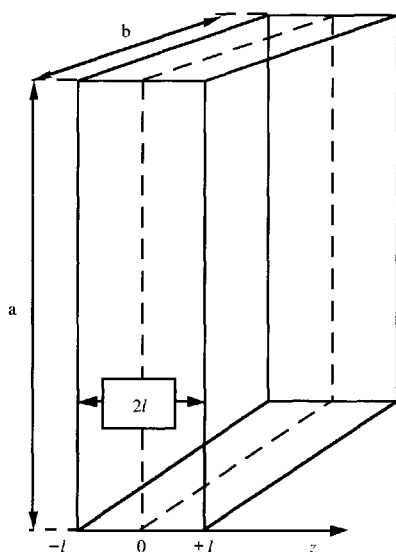


FIG. 11.12 – Diffusion dans une feuille d'épaisseur $2l$. Cette diffusion se fait uniquement selon la direction z car l'épaisseur $2l$ est beaucoup plus faible que les autres dimensions a et b ($2l \ll a, b$). La concentration de départ est C_0 et les deux faces sont soumises à la concentration C_1 .

correspond à une valeur de Dt/l^2 . C'est un exemple très concret que l'on peut détailler. Reprenons l'exemple précédent de la plaque d'acier en précisant maintenant son épaisseur $2l = 0,1$ cm. La concentration initiale en carbone de cet acier est $C_0 = 0,1$ %. Cette plaque est soumise à une atmosphère carburante (mélange CH_4/H_2), imposant une activité du carbone dans le solide correspondant à $C_1 = 0,93$ %. La diffusion du carbone s'effectue suivant la direction z perpendiculaire à la plaque, si bien qu'à chaque instant t , la concentration en carbone $C(z,t)$ est la même en tout point d'un plan d'abscisse z . Des abaques permettent alors d'obtenir la relation entre le coefficient de diffusion, les concentrations et le temps. La concentration $C = C(z,t)$ peut être calculée connaissant le coefficient de diffusion. Réciproquement, si l'on maintient, à une température constante T , une telle plaque pendant un temps t dans ces conditions expérimentales, une trempe, suivie d'analyses le long d'une section perpendiculaire à la direction de diffusion, permet de déterminer la concentration en carbone et d'en déduire le coefficient de diffusion du carbone. Dans cet exemple, l'analyse a montré qu'après 30 minutes de réaction, la concentration en carbone, dans le plan situé à $z/l = 0,5$ de la plaque, était de 0,515 %. On en déduit que le rapport $C - C_0 / C_1 - C_0 = 0,5$.

Prenons le réseau d'abaques de la figure 11.13 et portons le point d'abscisse $z/l = 0,5$ et d'ordonnée $C - C_0/C_1 - C_0 = 0,5$; on constate qu'il devrait être sur l'abaque $Dt/l^2 = 0,24$, d'où la valeur de $D = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On peut alors prévoir qu'à la même température, dans le cas d'une plaque de 1 cm d'épaisseur, la même concentration pour ce rapport z/l serait obtenue après 56 heures de réaction. Ce cas de figure peut être analysé par thermogravimétrie. Considérons une fine plaquette d'oxyde, d'épaisseur $2l$, dont la composition correspond à une teneur en oxygène C_0 . Soumettons cet oxyde à une atmosphère gazeuse, permettant de porter sa teneur en oxygène à la valeur C_1 . Cette réaction se traduit par une variation de masse de l'échantillon. Si sa masse est M_t au temps t , et M_∞ correspondant à C_1 quand l'équilibre est atteint, on a la relation :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 z^2 t}{4l^2} \right] \quad (11.11)$$

La figure 11.14 représente la variation de poids, à 1 000 °C, d'une plaquette de pentoxyde de niobium fritté sous forme de céramique,

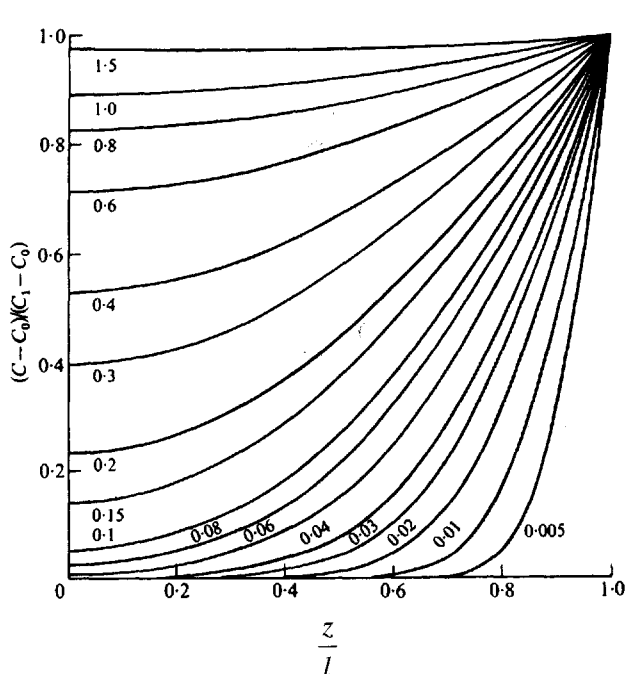


FIG. 11.13 – Profils de concentration dans une feuille d'épaisseur comprise entre $-l < z < +l$, de composition initiale C_0 , et dont la surface est maintenue à composition constante C_1 . Les nombres, sur les courbes, sont les valeurs de $\frac{Dt}{l^2}$.

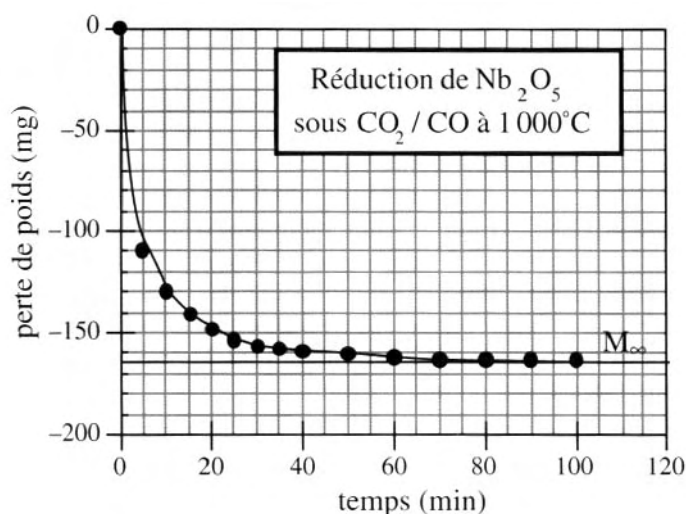


FIG. 11.14 – Evolution, avec le temps, du poids d'une plaquette de pentoxyde de niobium soumise à une atmosphère telle que $P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2}^*$ initiale.

soumise à une pression partielle d'oxygène plus faible que la pression initiale. On observe un équilibre après 80 minutes de réaction. On peut alors calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène pour différentes valeurs de M_t/M_∞ .

4 Barreau parallélépipédique de côtés a , b et c

Dans le cas d'un barreau parallélépipédique pour lequel les trois directions doivent être prises en considération, on obtient la relation 11.12, permettant de représenter l'évolution de la résistance en fonction du temps :

$$\log\left(1 - \frac{R_t}{R_\infty}\right) = \log\left(\frac{512}{\pi^6}\right) - \left(\frac{\pi^2 Dt}{9,2}\right)\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right) \quad (11.12)$$

On a porté, sur la figure 11.15, l'évolution de la résistance d'un barreau de dioxyde de titane soumis à une variation de pression partielle d'oxygène, à $1\,000^\circ\text{C}$. On constate que l'équilibre est atteint après 80 minutes de réaction, à la précision des mesures près. La valeur de la résistance correspond alors pratiquement à R_∞ . Dans le cas de mesures thermogravimétriques, on obtient la même formule, à condition de remplacer le rapport R_t/R_∞ par M_t/M_∞ . Comme précédemment, les valeurs du rapport des résistances permettent d'obtenir le coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O} .

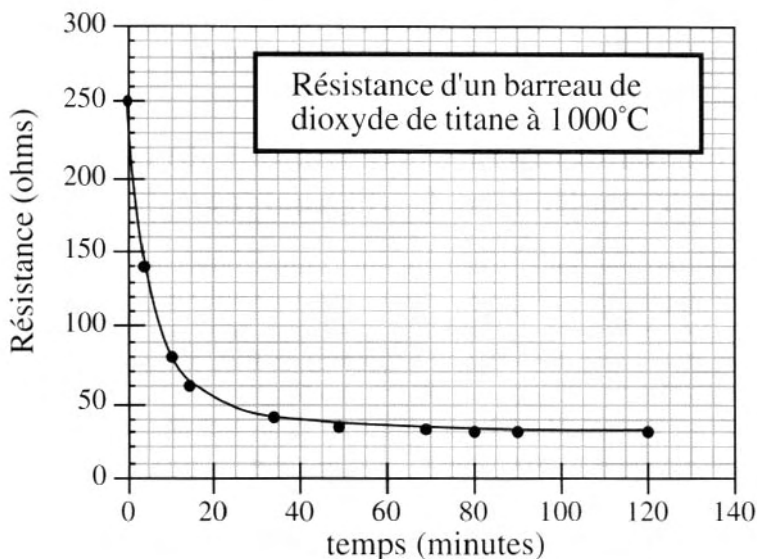


FIG. 11.15 – Variation de la résistance électrique d'une plaquette parallépipédique ($a \approx b \approx c$) de dioxyde de titane, au contact d'une atmosphère telle que $P_{O_2} < P_{O_2}^*$ initiale.

5 Diffusion chimique \tilde{D}

Dans le cas où l'entité diffusante est mal définie, on introduit un coefficient de diffusion, appelé coefficient de **diffusion chimique** \tilde{D} , permettant néanmoins de traiter les problèmes de diffusion. C'est le coefficient qui est déterminé lors des mesures que nous venons de citer précédemment. Dans le cas de binaires (1-2), on peut utiliser la relation de L.-S. Darken :

$$\tilde{D} = \left[x_2 D_1^* + x_1 D_2^* \right] \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right] \quad (11.13)$$

Les x_i sont les fractions molaires, les D^* sont les coefficient d'autodiffusion de traceurs et γ_i est le coefficient d'activité qui tend vers 1 pour une solution idéale. Dans le cas des oxydes déficitaires en métal (FeO, NiO, CoO, LaMnO₃...), les lacunes cationiques permettent la diffusion préférentielle du métal ($D_M \gg D_O$). Le coefficient de diffusion chimique \tilde{D} est alors directement relié au coefficient d'autodiffusion métallique (par lacunes) D_V par l'égalité :

$$\tilde{D} = (1 + Z) D_V$$

Z est la charge de l'espèce diffusante. On obtient une relation identique dans le cas des oxydes déficitaires en oxygène.

11.5 Relation entre le coefficient de diffusion et le coefficient L_{ii} d'Onsager

La relation de Fick n'est qu'une approximation de la relation d'Onsager appliquée à un flux d'atomes en l'absence de gradient de température. Le coefficient de diffusion peut être relié au coefficient L_{ii} de l'équation d'Onsager. En effet, considérons le flux d'une espèce chargée en milieu isotherme. Comme on l'a vu au chapitre 10, la seule force agissante sur un ion est alors le gradient de potentiel électrochimique. En identifiant les deux expressions du flux J_i , on a :

$$\begin{aligned} J_i &= -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (\text{Fick}) \\ &= L_{ii} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) \quad (\text{Onsager}) \end{aligned}$$

En milieu isotherme ($\nabla T = 0$), on obtient la relation simplifiée :

$$J_i = L_{ii} X_i \quad \text{avec } X_i = -\frac{1}{T} \nabla (-\tilde{\mu}) \text{ et } \tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \Phi$$

D'où
$$\nabla \tilde{\mu} = \nabla \mu + Z_i F \nabla \Phi$$

et
$$J_i = -\frac{L_{ii}}{T} (\nabla \mu + Z_i F \nabla \Phi)$$

De plus, en l'absence de champ électrique ($\nabla \Phi = 0$), cette relation devient :

$$J_i = -D_i \nabla c_i = -\frac{L_{ii}}{T} \nabla \mu_i$$

Si la solution est diluée en lacunes (espèce diffusante), le potentiel chimique des lacunes a pour expression :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad \text{où } a_i \text{ est l'activité de l'entité diffusante}$$

Ce potentiel chimique devient, en solution diluée :

$$\mu_i = (\mu_i^0)^* + RT \ln c_i$$

puisque l'on peut remplacer l'activité du soluté (lacunes) par la concentration de ces lacunes, à condition de prendre comme état standard le soluté pur, en solution infiniment diluée (loi de Henry), défini par $(\mu_i^0)^*$.

Il vient :

$$\nabla \mu_i = \nabla \left[(\mu_i^0)^* + RT \ln c_i \right]$$

$$\text{soit} \quad \nabla \mu_i = RT \frac{\nabla c_i}{c_i} \quad \text{car } \nabla(\mu_i^0)^* = 0$$

$$\text{d'où} \quad J_i = -\frac{L_{ii}}{T} \cdot RT \frac{\nabla c_i}{c_i} = -D_i \nabla c_i$$

On obtient la relation entre le coefficient phénoménologique d'Onsager L_{ii} et le coefficient « pratique » de Fick, qui est le coefficient de diffusion D_i :

$$L_{ii} = \frac{c_i D_i}{R}$$

11.6 Influence, sur la diffusion, de la température et des impuretés

Non seulement la diffusion dépend de la température, mais aussi de la concentration en impuretés qui peuvent engendrer des défauts ponctuels favorisant la diffusion. Prenons le cas du chlorure de potassium KCl dont les défauts intrinsèques sont des défauts de Schottky V_{Cl}^{\bullet} et V_K^{\bullet} . La diffusion des ions va augmenter avec la température en raison de l'augmentation du nombre de paires de Schottky. On peut appliquer la relation 11.3 à ce type de défauts et faire les hypothèses suivantes :

- les enthalpies de formation des lacunes anioniques et cationiques sont les mêmes, donc égales à la moitié de l'enthalpie de formation d'une paire de lacunes de Schottky, soit :

$$\Delta H_{V_K} = \Delta H_{V_{Cl}} = \frac{\Delta H_S}{2}$$

- de même, les entropies de formation des lacunes anioniques et cationiques sont identiques, donc égales à la moitié de l'entropie de formation d'une paire de lacunes de Schottky, soit :

$$\Delta S_{V_K} = \Delta S_{V_{Cl}} = \frac{\Delta S_S}{2}$$

Le coefficient de diffusion de l'un des ions, par exemple le potassium, a alors pour expression :

$$D_K = \alpha a^2 \nu \exp \left[\frac{\frac{\Delta S_S}{2} + \Delta S_m}{R} \right] \exp - \left[\frac{\frac{\Delta H_S}{2} + \Delta H_m}{RT} \right]$$

Prenons maintenant le cas du chlorure de potassium dopé par CaCl_2 . Cela conduit à la formation de lacunes cationiques telles que $[\text{Ca}_\text{K}^\bullet] = [\text{V}_\text{K}']$. La concentration en lacunes est directement imposée par la concentration en dopants, si bien que l'on peut négliger les défauts de Schottky. L'expression du coefficient de diffusion du potassium devient :

$$D_\text{K} = \alpha a^2 [\text{Ca}_\text{K}^\bullet] \exp\left(\frac{\Delta S_\text{m}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_\text{m}}{RT}\right)$$

La diffusion ne dépend plus que de la température. Si l'on reporte les variations du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de $1/T$, figure 11.16, on obtient deux droites :

- à basse température ($T < T_\text{l}$), la teneur en lacunes cationiques est imposée par le taux de calcium. C'est le domaine extrinsèque puisque les propriétés sont imposées par un élément étranger. La pente de la droite donne la valeur de l'enthalpie de migration ΔH_m ;

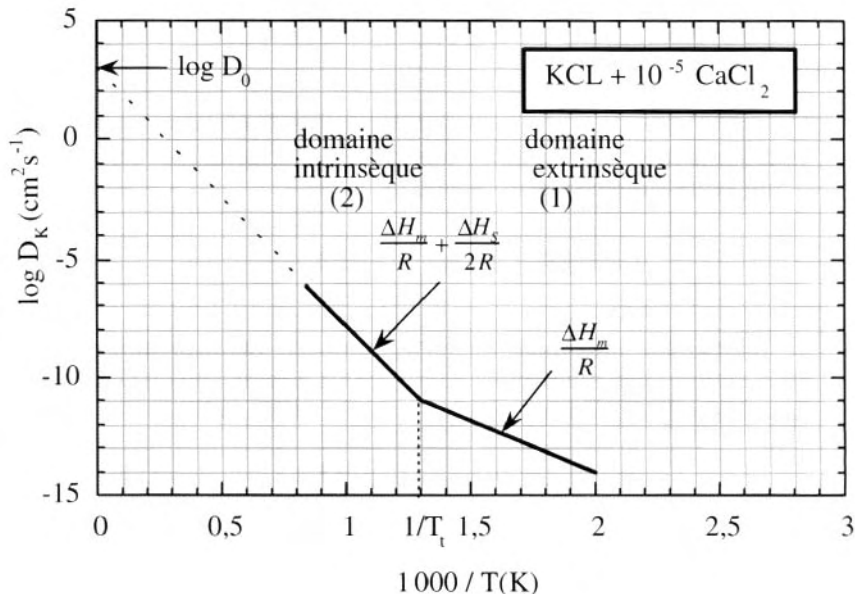


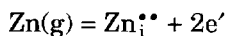
FIG. 11.16 – Diffusion du potassium dans KCl dopé avec CaCl_2 . Ces mesures permettent de déterminer, à la fois, les enthalpies de migration et de formation des défauts.

- à haute température ($T > T_i$), les défauts de Schottky apparaissent et des lacunes cationiques viennent s'ajouter à celles créées par le dopage. La pente de la droite donne la valeur de l'enthalpie de migration, à laquelle on doit ajouter la demi-enthalpie de formation des défauts intrinsèques ΔH_v . C'est l'une des méthodes utilisées pour déterminer l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques. L'extrapolation à $1/T = 0$ permet d'avoir le terme indépendant de la température D_0 , donc l'entropie correspondante. Dans le cas de KCl, on a les valeurs suivantes des enthalpies :

$$\Delta H_s = 2,6 \text{ eV}, \Delta H_m (\text{K}) = 0,7 \text{ eV} \text{ et } \Delta H_m (\text{Cl}) = 1,0 \text{ eV}$$

11.7 Diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques

Remarque générale : les mesures de diffusion en présence d'un gaz réactif doivent être faites sur un monocristal ou une céramique ne présentant pas de fissures, afin d'éviter que le gaz ne parvienne au centre du solide par l'intermédiaire de « raccourcis » que sont les fissures. On estime ainsi qu'une céramique doit avoir une densité supérieure à 95 % de la densité théorique du composé pour pouvoir être assimilée à un cristal isotrope. Un cristal présentera, quant à lui, des propriétés anisotropes avec des coefficients de diffusion dépendant des axes cristallins. Le comportement le plus courant est celui de semi-conducteurs intrinsèques en équilibre avec une atmosphère oxydo-réductrice. Un exemple particulier est celui de l'oxyde de zinc ZnO qui, chauffé en présence de vapeur de Zn, élément facilement vaporisable, incorpore un excès de zinc suivant l'équilibre :

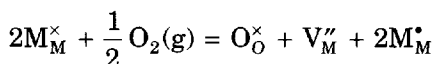


avec formation de zinc interstitiel. La concentration en interstitiels de zinc est proportionnelle à la pression de vapeur de Zn. On voit, sur la figure 11.17, que la diffusion du zinc augmente effectivement avec la pression de zinc.

Comme nous l'avons vu au chapitre 7, les oxydes non-stœchiométriques peuvent être classés en deux familles.

1 Oxydes lacunaires en cations

C'est le cas de MnO, FeO, NiO, CoO. Dans ces oxydes MO, la réaction de formation des défauts s'écrit :



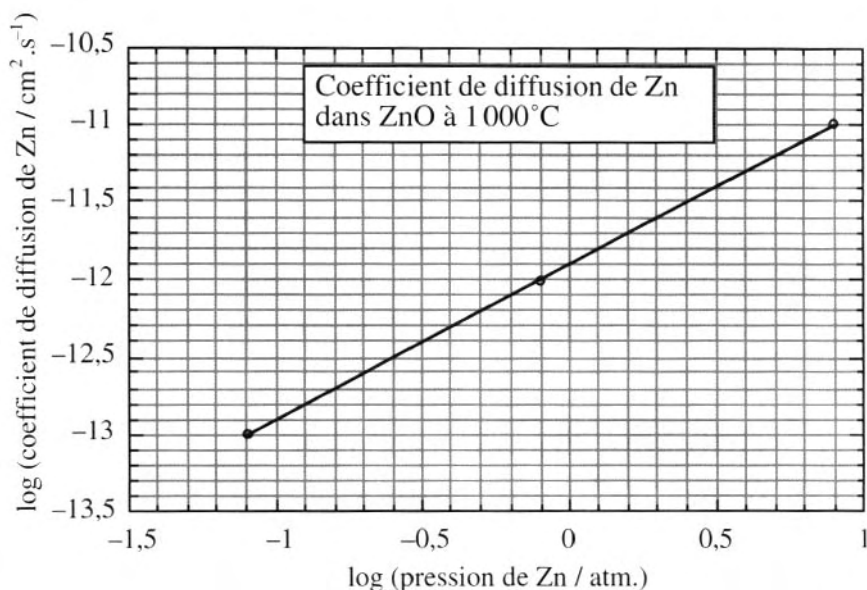


FIG. 11.17 – Coefficient de diffusion de Zn dans ZnO en fonction de la pression partielle de zinc à 1 000 °C.

où M_M^\bullet représente un trou localisé sur un cation (Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+}). Si l'on introduit l'enthalpie libre standard de réaction correspondante, on a :

$$\frac{4[V_M'']^3}{P_{O_2}^{1/2}} = K_{VM} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{VM}}{RT}\right)$$

La diffusion cationique est contrôlée par la concentration en défauts, d'où l'expression du coefficient de diffusion :

$$D_M = \alpha a^2 n[V_M''] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

La concentration cationique dépend elle-même de la pression d'oxygène, d'où :

$$D_M = \alpha a^2 n \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_{VM}}{3RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (11.14)$$

La diffusion du cobalt dans le monoxyde CoO est représentée, sur la figure 11.18, en fonction de la pression d'oxygène, à 1 100 °C. Un réseau

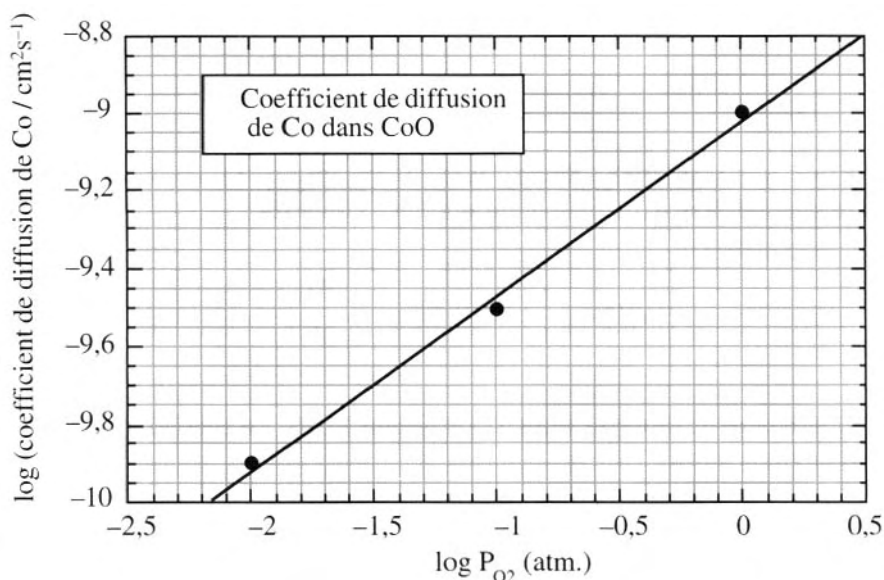


FIG. 11.18 – Diffusion du cobalt dans l'oxyde CoO à 1 000 °C.

de droites, obtenues à différentes températures, permet d'obtenir l'évolution du coefficient de diffusion du Co. En réalité, dans le cas de ces monoxydes, nous avons vu que la faible valeur de la constante diélectrique ne permettait pas d'appliquer la loi d'action des masses (cf. chapitre 7). Les résultats expérimentaux donnent effectivement une dépendance en $P_{O_2}^{1/4}$ plutôt qu'en $P_{O_2}^{1/6}$. Néanmoins, le comportement général, montrant une augmentation de la concentration des lacunes cationiques avec la pression d'oxygène, et corrélativement une augmentation du coefficient de diffusion, est bien vérifié.

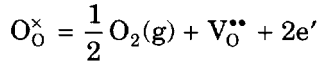
2 Oxydes lacunaires en anions

Ils sont obtenus :

- soit par dopage (ZrO_2 dopé par CaO). La concentration des lacunes anioniques correspond à la concentration du dopant $[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ca_{Zr}^{\prime\prime}]$. Le coefficient de diffusion de l'oxygène est alors :

$$D_O = \alpha a^2 n [V_O^{\bullet\bullet}] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (11.15)$$

– soit par perte d'oxygène en atmosphère réductrice suivant la réaction :



C'est le cas de TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 . La concentration en lacunes peut être exprimée de la manière suivante :

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \approx \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} \exp - \left[\frac{\Delta G_{\text{V}_\text{O}}}{3RT} \right] \quad (11.16)$$

que l'on peut reporter dans l'expression 11.15. Le coefficient de diffusion devient alors :

$$D_\text{O} = \alpha a^2 n \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} \exp - \left[\frac{\Delta G_{\text{V}_\text{O}}}{3RT} \right] \exp \left(- \frac{\Delta G_\text{m}}{RT} \right) \quad (11.17)$$

Cette expression est tout à fait vérifiée car, dans les oxydes précités, la valeur élevée de la constante diélectrique permet de respecter la loi d'action des masses. C'est le cas de Nb_2O_5 (cf. figure 11.19).

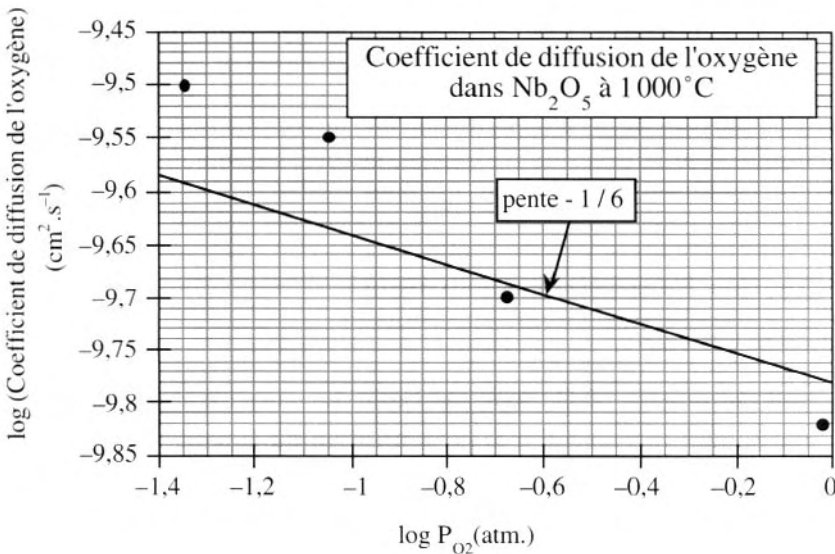


FIG. 11.19 – Diffusion de l'oxygène dans le pentoxyde de niobium à 1 000 °C.

Exercices

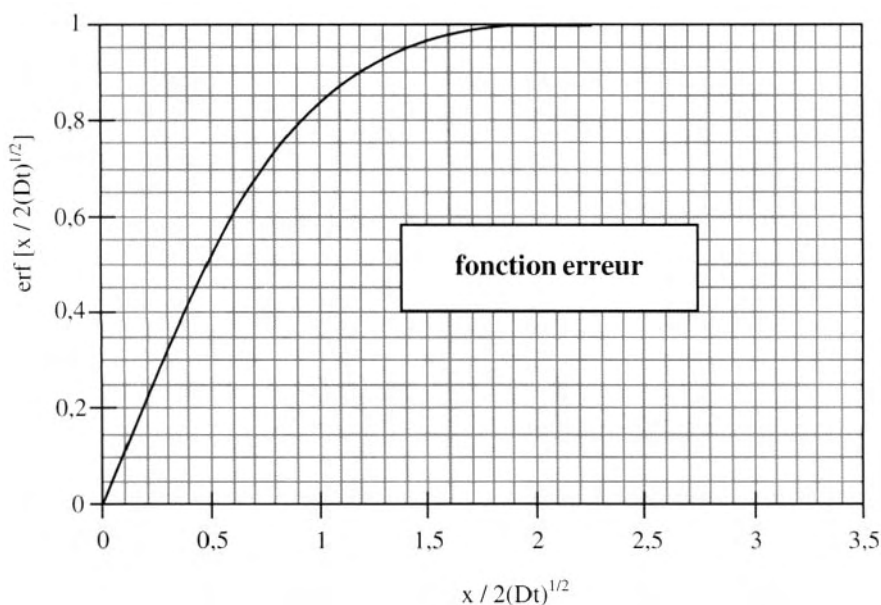
Exercice 11.1

La surface d'une feuille de nickel contient 50 % de nickel radioactif $^{63}\text{Ni}^*$. A une distance de $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ de la surface, le rapport des concentrations $[\text{Ni}^*]/[\text{Ni}] = 48/52$. On supposera que le gradient de concentration est linéaire. Les mesures montrent que le coefficient d'auto-diffusion du nickel dans le nickel est $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $1\,000^\circ\text{C}$. Déterminer le flux d'atomes de Ni^* , à cette température, à travers un plan situé à $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ de la surface. Le paramètre de réseau du nickel est 360 pm à $1\,000^\circ\text{C}$ et il y a 4 atomes par maille.

Exercice 11.2

Considérons une lame d'acier dont la concentration en carbone est $C_0 = 0,1 \%$ en masse. Cette lame est exposée, à $1\,000^\circ\text{C}$, à une atmosphère (H_2/CH_4) carburante qui maintient la surface de la lame à une concentration $C_1 = 0,93 \%$ en carbone. Donner l'allure du profil de la concentration en carbone C_z à une distance z de la surface ($z = 0$) après 10 et 100 minutes de réaction. A cette température, le coefficient de diffusion du carbone est $D = 0,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La solution est donnée par la formule suivante :

$$\frac{C_1 - C_z}{C_1 - C_0} = \text{erf} \left[\frac{z}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$



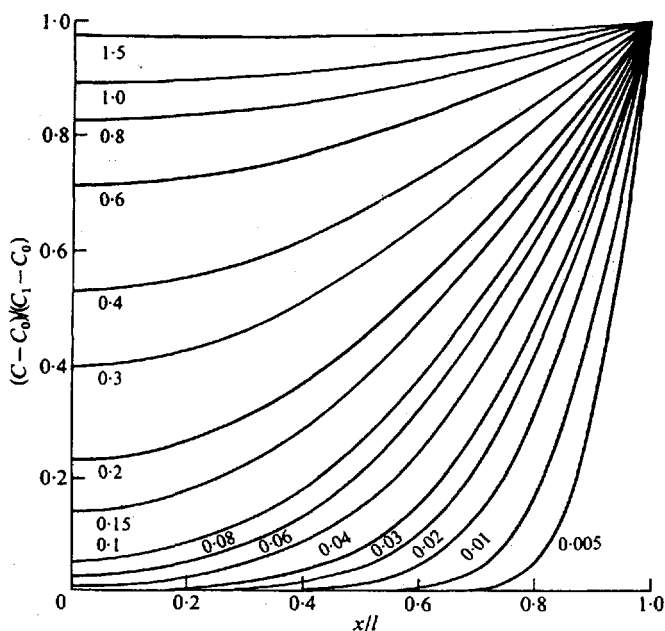
Pour déterminer ces profils, on peut opérer de 2 manières :

- Après 10 minutes de réaction, calculer $C(z)$ pour $z/2(Dt)^{1/2} = 2, 1, 0.5$ et 0.
- Après 100 minutes de réaction, calculer $C(z)$ pour $z = 0.2, 0.1, 0.05$ et 0.

Exercice 11.3

On considère une lame d'acier d'épaisseur $2l = 0,1$ cm. La concentration initiale en carbone est $C_0 = 0,1$ %. Cette lame d'acier est soumise à une atmosphère CH_4/H_2 de composition constante, correspondant à un pourcentage en carbone $C_1 = 0,93$ %. La concentration en carbone $C = C(x,t)$ en un point x compris entre $-l$ et $+l$ au temps t peut être obtenue à partir des abaques suivantes, établies à partir de la résolution de la seconde équation de Fick, donnant le rapport $(C - C_0)/(C_1 - C_0)$ en fonction de x/l pour différentes valeurs de Dt/l^2 .

- Sachant qu'après 30 minutes de réaction, la concentration en un point situé à $l/2$ de la surface est égale à $(C_1 + C_0)/2$, estimez le coefficient de diffusion du carbone dans cet acier.



Répartition des concentrations pour différents temps dans une lame d'épaisseur $-l < x < +l$ avec une concentration initiale C_0 et une concentration en surface C_1 . Les nombres associés à chaque courbe représentent les valeurs de Dt/l^2 .

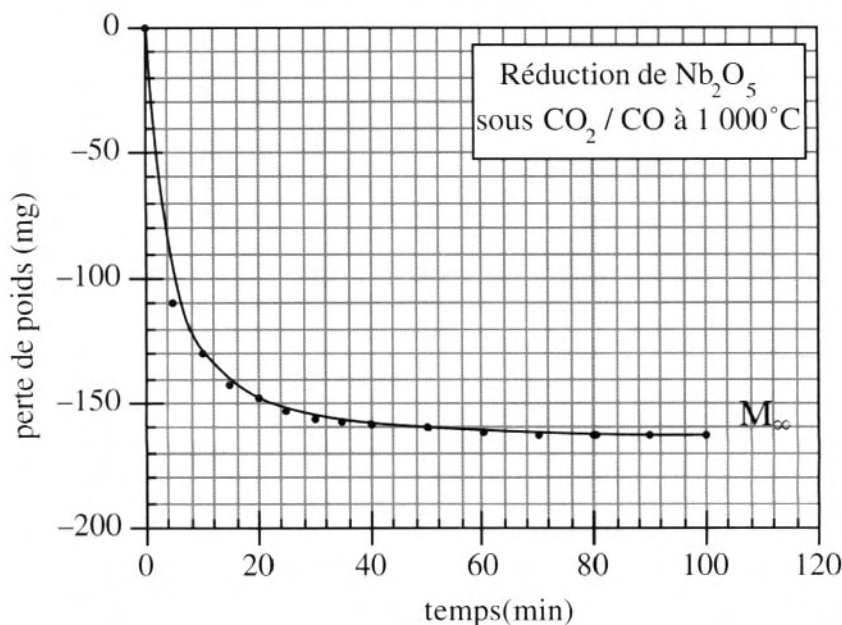
- 2°) Après combien de temps le même résultat sera-t-il obtenu pour une plaque de 1 cm d'épaisseur ?

Exercice 11.4

On considère un monocristal de Nb_2O_5 ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de largeur $2a$, d'épaisseur $2b$ et de longueur $2c$. Ce monocristal est soumis à différentes pressions partielles d'oxygène P_{O_2} et l'on mesure les variations de son poids M lorsque l'on modifie P_{O_2} . Il est possible de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la résolution de l'équation de Fick pour cette géométrie en mesurant les variations de poids M_t à différents moments t .

$$\log(1 - M_t/M_\infty) = \log\left(\frac{512}{\pi^6}\right) - \frac{\Pi^2 Dt}{\Pi^6} \left[(1/a^2) + (1/b^2) + (1/c^2) \right]$$

Les mesures sont effectuées sur un cristal dont les dimensions sont $2a = 0,07$ cm, $2b = 0,2$ cm et $2c = 1$ cm. L'enregistrement de la variation de poids obtenue lorsque l'on fait varier la pression d'oxygène à $1\,000^\circ\text{C}$ est reporté sur la figure suivante. En déduire le coefficient de diffusion D_{O} de l'oxygène dans l'oxyde.



Variation de poids quand le cristal est soumis à une variation de la pression d'oxygène qui passe de P_{initiale} à P_{finale} .

This page intentionally left blank

Chapitre 12

Transport de charges électriques. Conducteurs et isolants. Propriétés électroniques des oxydes

12.1 Relations phénoménologiques

Une des grandeurs caractéristiques d'un solide est sa conductivité électrique qui traduit la possibilité de laisser passer le courant électrique sous l'action d'une différence de potentiel électrostatique $\Delta\Phi$. L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ . Celle-ci peut être déterminée à partir de la résistance électrique R d'un barreau massif de longueur L et de section S , par la relation $R = \rho \times L/S$.

La densité de courant \mathbf{i} (A.cm^{-2}) qui traverse le barreau est : $\mathbf{i} = \mathbf{J}_e = L_{ee} \mathbf{X}_e$. *Il ne faut pas confondre l'intensité du courant $i = V/R$, exprimée en ampères, avec la densité de courant \mathbf{i} exprimée en A.cm^{-2} , c'est-à-dire en $\text{Coulombs.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.* Les ampères sont des coulombs par seconde. Les relations $\mathbf{i} = \mathbf{J}_e$ et $i = V/R$ sont deux formes de la loi d'Ohm.

Nous avons vu qu'à température constante, la force qui provoque le déplacement des électrons est :

$$\mathbf{X}_e = \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu}_e$$

où $\tilde{\mu}_e$ est le potentiel électrochimique des électrons. Le flux de charges est :

$$\boxed{J_e = \sigma E = -\sigma \nabla \Phi} \quad (12.1)$$

D'autre part, rappelons que le flux d'une mole de charges, qui n'est rien d'autre que la densité de courant, a pour expression :

$$J_e = i = ZF J_i \quad \text{où } J_i \text{ est le flux de particules.}$$

donc

$$J_i = \frac{i}{ZF} = \frac{J_e}{ZF}$$

La force généralisée qui provoque le déplacement d'une entité chargée est, dans des conditions isothermes :

$$X_e = \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu}_e \quad \text{avec} \quad \nabla \tilde{\mu}_e = \nabla \mu_e + ZF \nabla \Phi$$

En l'absence de gradient de potentiel chimique, comme c'est le cas entre deux points d'un même métal, le flux de particules chargées est :

$$J_e = L_{ee} X_e = L_{ee} \cdot \frac{1}{T} \cdot ZF \nabla \Phi \quad (12.2)$$

Si l'on considère alors un flux de charges, en éliminant $\nabla \Phi$ entre les deux expressions de J_e (12.1 et 12.2), on obtient la relation entre le coefficient phénoménologique L_{ee} des relations d'Onsager et la grandeur expérimentale :

$$L_{ee} = -\frac{\sigma T}{ZF}$$

Dans le cas plus général, toutes les entités chargées électriquement peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique $E = -\nabla \Phi$ et la conductivité correspondante est :

$$\sigma = \sigma_e (\text{électrons}) + \sigma_h (\text{trous}) + \Sigma \sigma_i (\text{ions})$$

Chacun de ces termes est lui-même le produit de trois grandeurs :

$$\begin{array}{lll} \sigma = \mathbf{n} & \times \mathbf{u} & \times \mathbf{q} \quad (12.3) \\ \text{nombre de porteurs} & \times \text{mobilité des porteurs} & \times \text{charge des} \\ \text{par unité de volume} & & \text{porteurs} \end{array}$$

La mobilité u est définie par $v = uE$, où v est la vitesse des particules sous l'action d'un champ électrique E . On voit alors que la mobilité est

TAB. 12.1 – Résistivités et conductivités de quelques solides caractéristiques.

Log ₁₀ ρ (à 25 °C) (ohm.cm)		Log ₁₀ σ (W ⁻¹ .cm ⁻¹)
Isolants :	SiO ₂ vitreux	
	Polystyrène	
	Teflon	
15	Sélénium	-15
	Diamant	
	NiO, Nylon	
10	As ₂ S ₃	
	Phosphate de Cu	-10
	Ag Br	
semi-conducteurs : 5	Si	-5
	Ge amorphe	
1	Graphite	
métaux : -5	Bi, Ni	5
	Ag, Cu	

simplement la vitesse sous un champ électrostatique unité. Les unités sont les suivantes :

- σ s'exprime en ohm⁻¹.cm⁻¹ ou ohm⁻¹.m⁻¹ ;
- n est le nombre de porteurs par cm³ ou par m³ ;
- u s'exprime en cm².V⁻¹.s⁻¹ ;
- q est la charge de l'électron : 1.6 10⁻¹⁹ C.

La conductivité électrique est une grandeur physique dont la valeur varie dans des proportions extrêmes, allant de $\sigma = \infty$, pour les supraconducteurs, à des valeurs proches de zéro pour les isolants. On a réuni, dans le tableau 12.1, des valeurs de résistivité $\rho = \sigma^{-1}$ pour quelques solides caractéristiques.

12.2 Conductivité électronique. Généralités

La conductivité électronique d'un solide dépend donc de deux facteurs qui sont le nombre de porteurs de charges (électrons e⁻ et / ou trous h⁺) et la mobilité u de ces porteurs. La mobilité est aussi une grandeur qui peut varier dans de larges proportions, comme on peut le voir à partir des données du tableau 12.2. La mobilité est directement liée à la largeur de bande dans laquelle se propagent les électrons. Dans certains cas, les électrons sont localisés et leur mobilité est fortement

réduite. On a réuni, dans ce tableau 12.2, les caractéristiques de quelques semi-conducteurs : le nombre de porteurs intrinsèques et les mobilités des électrons et des trous :

TAB. 12.2 – Concentration et mobilité des porteurs, à 300 K, de quelques semi-conducteurs.

	n_i (cm^{-3})	u_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	u_h ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Si	$1,4 \cdot 10^{10}$	1 350	480
Ge	$2,4 \cdot 10^{13}$	3 900	1 900
AsGa	$9 \cdot 10^6$	8 500	450
InSb	10^{16}	90 000 ($2 \cdot 10^6$! à 77 K)	1 250
GaP	8	300	150

Il convient d'analyser l'origine des porteurs de charge et les facteurs qui agissent sur la mobilité. Pour cela, il est nécessaire de décrire le comportement des électrons dans un solide à forte composante ionique. Nous avons vu, dans les chapitres 3 et 4, que ce comportement pouvait être expliqué par un diagramme de bandes. Si les bandes sont totalement vides ou totalement pleines, elles sont isolantes. Par contre, un état conducteur est caractérisé par une bande partiellement occupée. Entre ces deux types extrêmes, des modèles intermédiaires décrivent des états électroniques plus localisés que dans la théorie des bandes. Ils font intervenir la répulsion électronique, les interactions entre les électrons et les vibrations du réseau. La conductivité subit également l'influence des défauts et du désordre atomique. Nous prendrons comme exemples les oxydes de métaux de transition.

12.3 Classification des oxydes

Les oxydes sont très étudiés car ils présentent un grand intérêt tant du point de vue théorique que du point de vue pratique. De plus, ils montrent une très large gamme de propriétés de conduction allant des isolants aux conducteurs métalliques dont les comportements sont comparés sur la figure 12.1.

1 Oxydes métalliques, semi-conducteurs et isolants

Un oxyde est métallique si les deux critères suivants sont vérifiés :

- la résistivité est telle que : $\rho < 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$;
- $d\rho/dT > 0$.

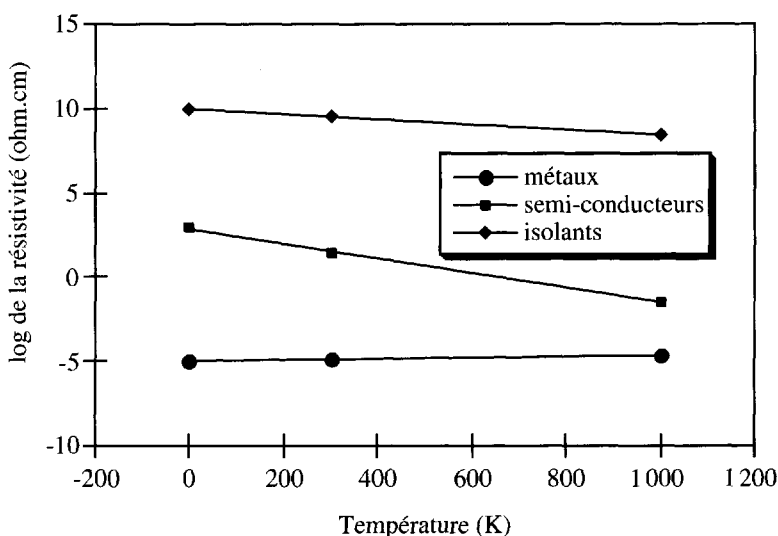


FIG. 12.1 – Propriétés électriques des trois grandes familles de solides : les conducteurs métalliques, les semi-conducteurs et les isolants. Il existe de nombreux cas intermédiaires.

Le caractère métallique est lié à l'existence d'une bande incomplètement occupée. Cette bande est, en général, une bande cationique. Lorsque la température s'élève, les atomes vibrent de plus en plus, augmentant le nombre de collisions entre les électrons et les ions du réseau, ce qui diminue la conductivité.

Un oxyde a un comportement semi-conducteur si :

- la résistivité est telle que : $10^{-2} < \rho < 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$;
- $d\rho/dT < 0$.

Cette dernière propriété montre que la conductivité de ces composés augmente lorsque la température s'élève. Ce comportement peut avoir plusieurs origines :

- accroissement du nombre de porteurs lié à l'ionisation intrinsèque. Le gap de ces composés est inférieur à 3 eV. La concentration en porteurs est :

$$n = N_C \exp - \frac{E_g}{2kT} \quad \text{donc :} \quad \sigma \propto \exp - \frac{E_g}{2kT}$$

- apparition de défauts de non-stœchiométrie, défauts atomiques et défauts électroniques. La conductivité des porteurs électroniques est bien supérieure à celle des défauts atomiques. Dans le cas des lacunes d'oxygène, à pression d'oxygène constante, la concentration des électrons est :

$$n = 2 [V_O^{\bullet\bullet}] = K_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}}}{3RT} \right) \text{ donc } \sigma \propto \exp \left(-\frac{\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}}}{3RT} \right)$$

où $\Delta H_{V_O^{\bullet\bullet}}$ est l'enthalpie de formation simultanée de lacunes d'oxygène et d'électrons.

- Cela peut être dû, également, à une augmentation de la mobilité des porteurs (cf. § 12.7.2).
- Souvent, tous ces processus apparaissent plus ou moins simultanément. La conductivité a alors pour expression la plus générale :

$$\sigma = \sigma_0 \exp -\frac{E_a}{kT} \quad (12.4)$$

σ_0 est une constante et l'énergie d'activation E_a comprend alors plusieurs termes liés aux différents processus de libération des porteurs ou d'accroissement de leur mobilité.

Un oxyde est isolant si :

- la résistivité est telle que : $\rho > 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$;
- $d\rho/dT$ positif.

Le comportement est identique à celui d'un semi-conducteur, hormis le fait que le gap variant de 4 à 10 eV, l'ionisation intrinsèque est insignifiante, ainsi que la formation de défauts de non-stœchiométrie.

2 Différences entre oxydes conducteurs et métaux

Il existe de nombreuses différences entre un véritable métal, comme le fer ou le cuivre, et les oxydes conducteurs.

- La première différence se trouve dans l'ionicité. Dans un oxyde métallique, la liaison peut être plus ou moins ionique en raison de la différence d'électronégativité entre le métal et l'oxygène (cf. chapitre 1).

Dans un métal, l'ionicté est nulle ou très faible s'il s'agit d'un alliage métallique.

- Dans un oxyde, les électrons s du métal sont transférés vers l'oxygène et ils participent à l'occupation des bandes liantes anioniques (cf. chapitre 4). Seuls les électrons d vont aller peupler les bandes qui participent à la conduction, alors que dans un métal, électrons s et d participent à la conduction en raison du recouvrement des bandes s et d.
- Dans un métal, les électrons de conduction occupent tout l'espace (mer de Fermi). Dans un oxyde, ils peuvent n'occuper qu'une partie du composé ; le terme de densité électronique moyenne n'a alors plus de sens.
- Dans un oxyde, la densité de porteurs peut varier dans de larges proportions et peut être beaucoup plus faible que dans un métal.
- Les structures cristallines des oxydes sont beaucoup plus diversifiées que celles des métaux, entraînant une grande variété de propriétés de conduction.
- Enfin, il convient de souligner le rôle important de la non-stœchiométrie et du dopage dans les oxydes qui permet le passage de l'état isolant à l'état conducteur, comme on l'a vu dans les chapitres 7 et 8.

3 Classification des oxydes stœchiométriques conducteurs

Comme nous l'avons déjà dit, l'interprétation des propriétés de conduction est très difficile et plusieurs classifications peuvent être proposées.

1. Conducteurs métalliques en raison de l'existence de bandes incomplètes fortement occupées. Ils présentent un paramagnétisme de Pauli lié à la présence d'électrons non appariés, et correspondent à des composés possédant des éléments de transition avec un ou plusieurs électrons d : ReO_3 , TiO , LaTiO_3 , RuO_2 .
2. Conducteurs métalliques nécessitant un écart à la stœchiométrie : SnO_2 , SrTiO_3 , EuO .
3. Conducteurs métalliques présentant une transition isolant-métal (I-M). Certains oxydes ne sont conducteurs qu'au-dessus d'une certaine température : V_2O_3 , Fe_3O_4 , VO_2 . Dans certains cas, la

transition I-M apparaît pour un certain taux de substitution : $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

4. Certains oxydes sont isolants, contrairement au schéma de bandes simplifié présenté précédemment (cf. chapitre 4).
5. Il peut exister également des conducteurs mono ou bidimensionnels (1D ou 2D) contrairement à la plupart des oxydes qui ont une conductivité isotrope (3D).

Nature des bandes impliquées dans la conduction.

1. *Conducteurs sp.* Les bandes $(n-1)d$ étant totalement pleines, c'est par l'intermédiaire des niveaux ns et np que la conduction apparaît : $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, SnO_{2-x} .
2. *Conducteurs $d\gamma$* (niveaux dx^2-y^2 , dz^2). Les états t_{2g} sont totalement occupés et ce sont les états e_g qui sont partiellement occupés. Cela correspond aux éléments ayant plus de 6 électrons d par cation. C'est le cas des supraconducteurs à haute température critique à base de cuivre.
3. *Conducteurs $d\epsilon$* (niveaux $d_{xy}d_{xz}d_{yz}$). Ce sont les états t_{2g} partiellement occupés qui participent aux bandes conductrices. La majorité des oxydes conducteurs appartient à cette famille.

12.4 Classification de Zaanen, Sawatsky et Allen (ZSA)

Zaanen, Sawatsky et Allen ont proposé une classification générale impliquant la totalité des composés, fondée sur la position respective des bandes anioniques et cationiques et sur leur éventuel recouvrement. Ce modèle permet de classer les matériaux, et plus particulièrement les oxydes, en 4 grandes familles : les isolants à transfert de charge, les isolants de Mott-Hubbard, les conducteurs métalliques et les semi-métaux. Avant d'étudier ces quatre cas, nous devons définir quelques grandeurs. Nous appellerons :

W = largeur de la bande

Δ = Différence énergétique entre le milieu de B.C. et le milieu de B.V., ou entre le milieu de la dernière bande pleine anionique et le milieu de la première bande vide cationique, en partant des énergies les plus basses.

U = Différence énergétique entre le milieu de la dernière bande pleine cationique et le milieu de la première bande cationique vide.

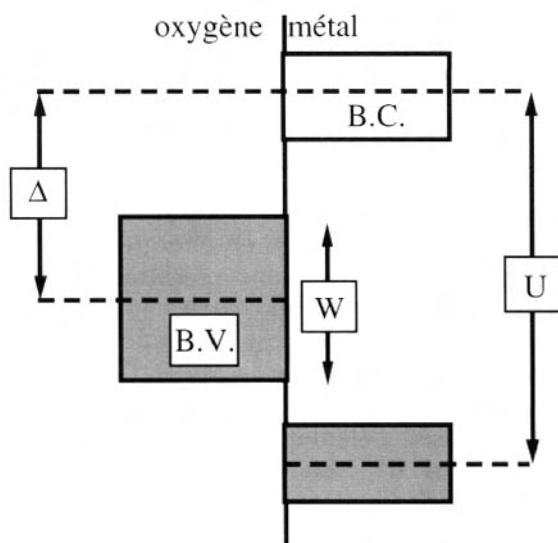


FIG. 12.2a – Isolant à transfert de charge entre la bande de valence B.V. anionique totalement occupée et la bande de conduction cationique B.C. vide.

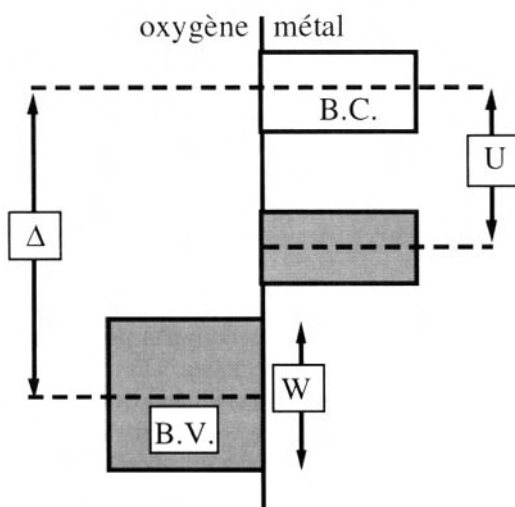


FIG. 12.2b – Isolant de Mott-Hubbard. Le transfert électronique se fait entre deux cations M^{n+} , conduisant à deux états énergétiques cationiques $M^{(n+1)+}$ et $M^{(n-1)+}$. Ces états sont équivalents à deux bandes, dites de Hubbard, séparées par un gap dit de Hubbard.

De plus, pour simplifier à l'extrême les schémas de bandes, on suppose qu'elles sont symétriques et de même largeur. Les différentes situations sont schématisées sur les figures 12.2.

1 Isolants à transfert de charge. $U > \Delta > W$

Il y a transfert d'électrons du non-métal d'électronégativité la plus élevée (donc d'orbitale la plus basse en énergie) vers le métal d'électronégativité la plus faible (et donc d'orbitale la plus élevée en énergie). C'est le cas de nombreux oxydes isolants, tels que BeO, MgO, TiO₂... La bande de valence est la bande 2p de l'oxygène et la bande de conduction est la bande s de Mg et Be, ou 3d(*t*_{2g}) de Ti (cf. figure 12.2a). Comme on l'a vu dans le chapitre 4, cette situation correspond aux composés d'éléments de transition dont la structure électronique est d⁰ et d¹⁰. La conductivité des composés stœchiométriques provient de l'ionisation intrinsèque d'autant plus élevée que la bande interdite est plus étroite. La concentration en porteurs intrinsèques, $n_i = p_i$, dépend fortement de E_g , comme on peut le constater dans le tableau 12.3.

TAB. 12.3

composé	E_g (eV)	$n_i = p_i$ (cm ⁻³) (à 773 K)	$n_i = p_i$ (cm ⁻³) (à 1273 K)	$n_i = p_i$ (cm ⁻³) (à 1773 K)
Fe ₂ O ₃	2,3	10 ¹²	3 10 ¹⁵	8 10 ¹⁶
TiO ₂	3,05	5 10 ⁹	8 10 ¹³	7 10 ¹⁵
ThO ₂ ~ ZrO ₂	5,75	8	10 ⁸	10 ¹²
Al ₂ O ₃	9,5	—	10	5 10 ⁶
BeO	10,5	—	—	2 10 ⁵

La très faible concentration en porteurs dans l'alumine et l'oxyde de béryllium fait de ces composés des isolants performants pour les dispositifs électroniques à haute température. De nombreux oxydes possèdent des écarts à la stœchiométrie, à condition que leurs cations puissent présenter des états de valence mixte (éléments de transition). Ce n'est pas le cas de BeO ou de l'alumine, qui sont stœchiométriques.

2 Isolants de Mott-Hubbard. $\Delta > U > W$

C'est le cas des monoxydes MnO, FeO, NiO, CoO (cf. figure 12.2b). La distance intercationique R est supérieure à la distance critique R_C , ce qui interdit la formation de bandes *t*_{2g} et *e*_g. Les électrons sont localisés et doivent sauter d'un site cationique à l'autre pour se

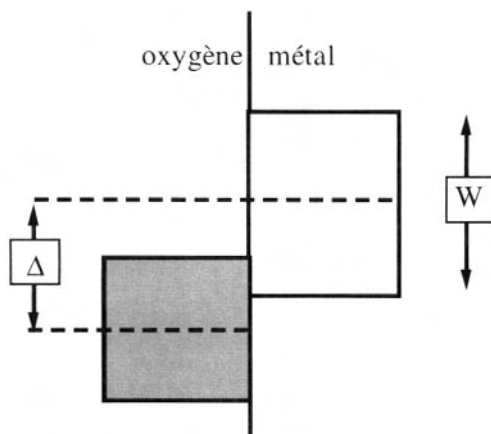


FIG. 12.2c – Semi-métal : la bande anionique pleine recouvre la bande vide conduisant à une bande large conductrice.

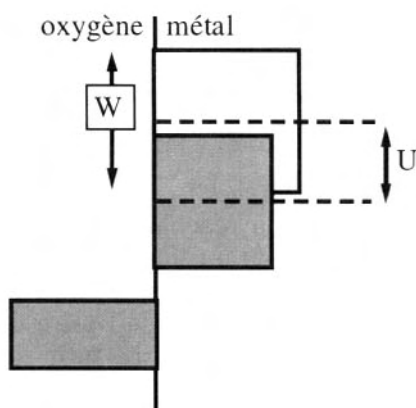
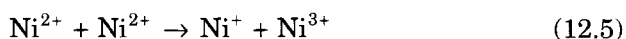
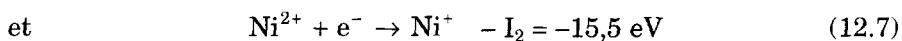
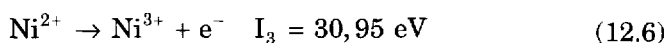


FIG. 12.2d – $U < W$. La dernière bande cationique totalement pleine recouvre la première bande cationique vide.

déplacer. Dans le cas de NiO, un tel processus peut se schématiser de la manière suivante :



La réaction (12.5) peut se décomposer en la somme des deux réactions :



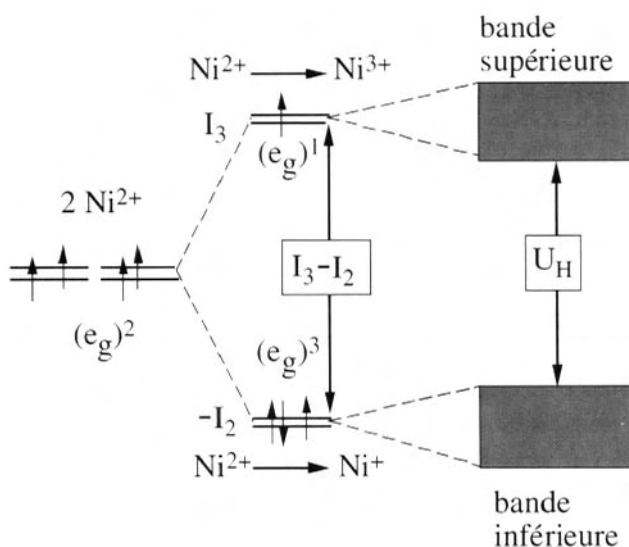


FIG. 12.3 - Introduction du gap de Hubbard. Le déplacement d'électrons entre atomes de nickel fait apparaître transitoirement des cations monovalents et trivalents. Ces transitions électroniques correspondent à des variations d'énergie entre des états réactionnels. Ces états sont nombreux et forment des bandes d'énergie.

L'énergie de la réaction (12.6) est I_3 , c'est le troisième potentiel d'ionisation du nickel, tandis que la réaction (12.7) correspond à l'affinité électronique de Ni^{2+} , autrement dit au deuxième potentiel d'ionisation du nickel, changé de signe ($-I_2$). L'énergie totale de la réaction de transfert devrait donc être $U_H = I_3 - I_2$. Elle est de l'ordre de 15 eV, ce qui est énorme. En réalité, elle doit être corrigée des termes de Madelung, associés à des ions de valences différentes de l'état 2+. On a schématisé, sur la figure 12.3, les états énergétiques correspondant à ces processus. Cette énergie $U_H \approx U$, ou gap de Hubbard, sépare des états énergétiques liés aux deux réactions ci-dessus, que l'on représente par deux bandes : la bande inférieure et la bande supérieure de Hubbard, par analogie avec les isolants à transfert de charge ; le transfert électronique s'effectue ici entre deux niveaux énergétiques cationiques.

3 Semi-métaux. $\Delta < W$

Dans ce cas, la bande anionique pleine recouvre en partie la bande cationique vide, formant ainsi une bande large partiellement occupée, donc conductrice (cf. figure 12.2c). C'est ce qui se passe dans TiS_2 , où la bande 3p du soufre est plus large que la bande 2p de l'oxygène dans TiO_2 . La bande p anionique recouvre alors la bande 4s du titane.

4 Composés pour lesquels $U < W$

Dans ce cas, la dernière bande cationique pleine est recouverte en partie par la première bande cationique vide. Toutes les deux sont d'énergie supérieure à la dernière bande anionique pleine. Ainsi, contrairement à ZnO, qui est un oxyde isolant, l'oxyde de cadmium CdO est conducteur en raison du recouvrement des bandes (e_g)⁴, totalement occupée, et (σ_g)^{*} vide (cf. figure 12.2d).

On peut alors faire un bilan des monoxydes d'éléments de transition, basé sur l'introduction d'une distance cation-cation critique R_c développée dans le chapitre 4. Ce bilan est présenté dans le tableau 12.4.

TAB. 12.4 – Bilan comparé des monoxydes de métaux de transition.

$R < R_c$ Exemples : TiO, VO, NbO Recouvrement élevé des orbitales	Augmentation de la charge nucléaire = contraction des orbitales →	$R > R_c$ Exemples : FeO, NiO, CoO Faible recouvrement des orbitales Electrons localisés
Electrons délocalisés Largeur de bande $b > b_c$ Energie électronique majoritairement cinétique Oxydes conducteurs	Contraction critique R_c largeur de bande critique b_c	Largeur de bande $b < b_c$ Energie électronique majoritairement potentielle Oxydes isolants

12.5 Influence des distorsions cristallines sur la conductivité

Considérons une famille d'oxydes, telle que celle des pérovskites, de formule générale $RTiO_3$, où R est une terre rare ionisée 3+. Nous avons vu que les pérovskites étaient caractérisées par leur facteur de tolérance t de Goldschmidt (cf. chapitre 2). Or, la plupart des pérovskites ABO_3 présentent une distorsion liée à l'angle B-O-B, où B est le métal de transition. Cet angle, égal à 180° dans une pérovskite idéale, correspond à $t = 1$. Il permet un recouvrement maximum des orbitales atomiques et le déplacement des électrons dans la bande cationique t_{2g} . Dans l'exemple choisi, cette bande est occupée par

l'électron d^1 de l'ion Ti^{3+} . Si R est le lanthane, le facteur de tolérance correspond à un angle suffisamment ouvert pour que le recouvrement soit assuré et l'oxyde est conducteur à température ambiante. Mais, lorsque le rayon ionique de R décroît, le facteur de tolérance diminue, l'angle Ti-O-Ti se referme et le recouvrement des orbitales n'est plus assuré : le système devient isolant. On a représenté, sur la figure 12.4, l'évolution du facteur de tolérance avec l'angle Ti-O-Ti. $LaTiO_3$ est conducteur : sa résistivité est de $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot cm$ à 300 K. Cette résistivité augmente rapidement lorsque t et l'angle Ti-O-Ti diminuent, ainsi $YTiO_3$ a une résistivité de $77 \Omega \cdot cm$.

Ce comportement peut aussi être observé avec $LaNiO_3$ où la substitution du lanthane par l'euprimum, de rayon ionique plus petit, conduit à la diminution de l'angle Ni-O-Ni lorsque le taux de substitution augmente (cf. figure 12.5a). Il y a corrélativement diminution du facteur de tolérance. Ces résultats sont reportés sur la figure 12.5b. $LaNiO_3$ est conducteur, avec une résistivité de $10^{-3} \Omega \cdot cm$, tandis que $EuNiO_3$ est isolant.

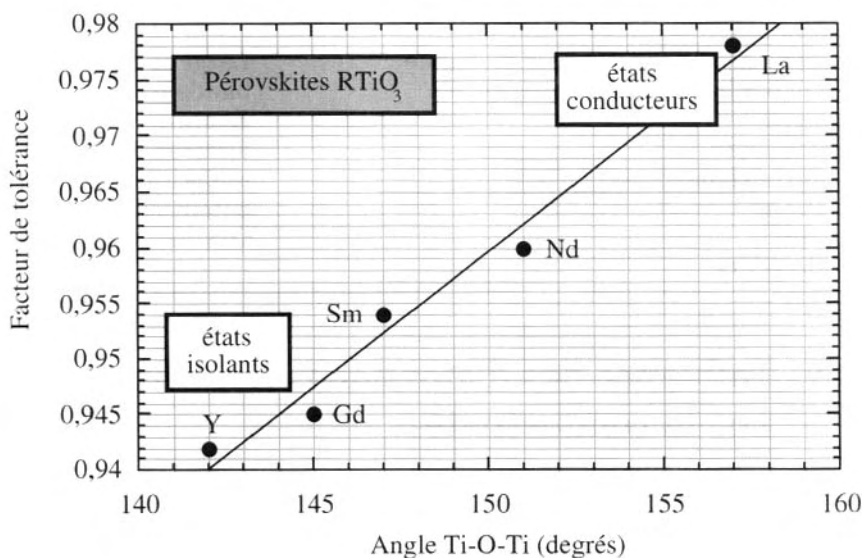


FIG. 12.4 - Facteur de tolérance t , fonction de l'angle Ti-O-Ti, dans $RTiO_3$. La diminution de l'angle Ti-O-Ti se traduit par une diminution du recouvrement des orbitales. Les bandes deviennent de plus en plus étroites et les systèmes $RTiO_3$ tendent vers des états isolants.

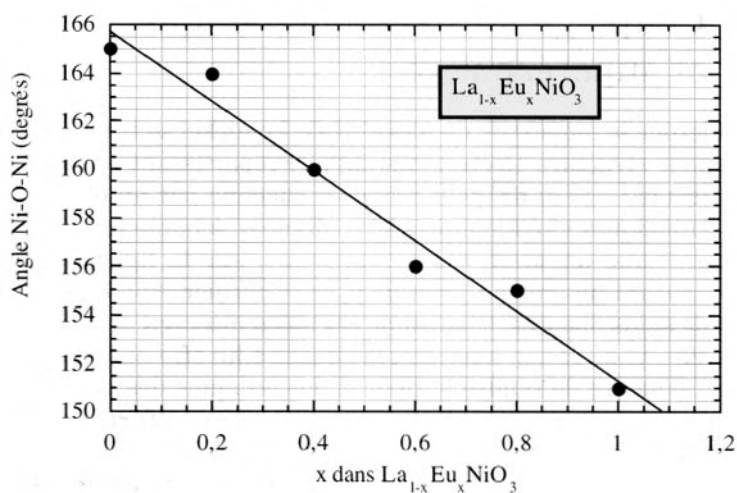


FIG. 12.5a – Propriétés structurales de la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. La substitution progressive du lanthane, de rayon ionique 150 pm, par l'euprimum, de rayon 142 pm, se traduit par une diminution de l'angle Ni-O-Ni. Corrélativement, le recouvrement des orbitales diminue également : LaNiO_3 est conducteur tandis que EuTiO_3 est isolant.

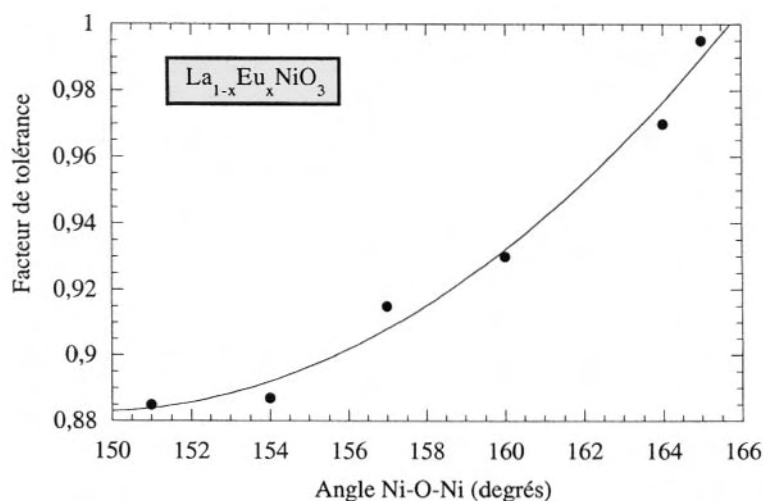


FIG. 12.5b – La substitution du lanthane par l'euprimum se traduit par une diminution de l'angle Ni-O-Ni, ce qui entraîne une diminution du facteur de tolérance.

12.6 Couplage antiferromagnétique et superéchange

Considérons le monoxyde de nickel NiO. Le nickel se trouve dans l'état Ni^{2+} et a pour structure électronique $3d^8$, se répartissant en $(t_{2g})^6$ et $(e_g)^2$. Les orbitales $dx^2 - y^2$ et dz^2 sont occupées chacune par un électron. Si les orbitales anioniques et cationiques sont alignées, à basse température, un ordre magnétique apparaît. On a représenté, sur la figure 12.6a, deux cations entourant un anion. L'orbitale p_x de ce dernier est occupée par deux électrons de spins opposés. Chacun de ces spins interagit avec l'électron de l'orbitale $dx^2 - y^2$ du cation adjacent, le forçant à lui être antiparallèle. Cela a pour conséquence de rendre antiparallèles les spins des deux atomes de nickel. Ce comportement traduit un **couplage antiferromagnétique** entre les spins des atomes de nickel plus proches voisins via l'atome d'oxygène qui les sépare. Cette interaction, appelée **superéchange**, est schématisée sur la figure 12.6b où l'on a représenté les 3 OM issues des 3 OA de 2 atomes de nickel entourant un atome d'oxygène. L'OM liante est occupée par deux électrons, ainsi que l'OM non liante, caractérisant ce couplage. L'orbitale antiliante est vide. Cet ordre antiferromagnétique n'apparaît qu'en-dessous d'une certaine température appelée température de Néel, T_N . Le système est un isolant électronique. Au-dessus de T_N , l'ordre magnétique disparaît et, si le diagramme de bandes est favorable, le système devient conducteur. Ce comportement caractérise une transition isolant-métal. Un processus identique se produit avec MnO où ce sont les orbitales t_{2g} qui donnent lieu au couplage.

La température de Néel, qui est la température de mise en ordre, dépend de l'intensité des interactions entre les ions voisins. Dans le cas des monoxydes des éléments de transition de la première période, T_N augmente du manganèse au nickel :

MnO	FeO	CoO	NiO
122 K	198 K	292 K	530 K

La valeur de 530 K, pour NiO, est exceptionnellement élevée. On interprète cette élévation de la température de Néel, lorsque l'on passe de MnO à NiO, par une augmentation de la covalence. Celle-ci est liée au mélange des orbitales cationiques et anioniques induisant un élargissement des bandes d'énergie.

Si les orbitales cationiques et l'orbitale anionique ne sont plus alignées, il n'y a plus possibilité de couplage (cf. figure 12.6c-d), les spins cationiques restent parallèles en-dessous de la température de Curie T_C : le système est **ferromagnétique** et isolant. Au-dessus de T_C , le système devient désordonné et, en raison de la distorsion, il reste isolant.

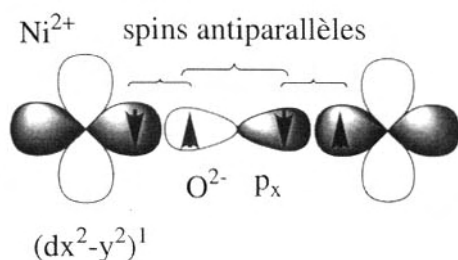


FIG. 12.6a – Quand la structure de l'oxyde est presque idéale, les orbitales du métal et de l'oxygène sont alignées, permettant un couplage antiferromagnétique. Les électrons des cations interagissent par l'intermédiaire des orbitales p de l'oxygène : c'est le **superéchange**.

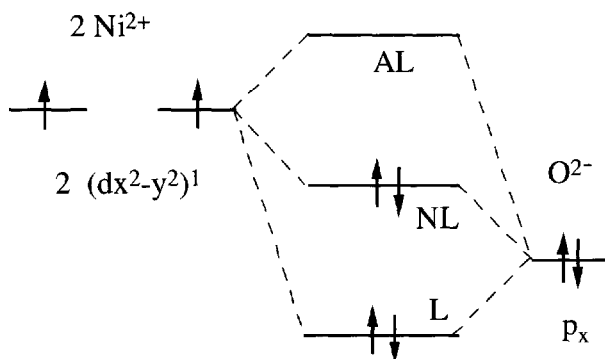


FIG. 12.6b – Dans le cas du couplage antiferromagnétique, les deux orbitales cationiques interagissent avec l'orbitale de l'oxygène pour donner 3 OM. Les niveaux liant (L) et non liant (NL) sont tous les deux occupés par deux électrons de spins opposés. Le niveau anti-liant (AL) est vide.

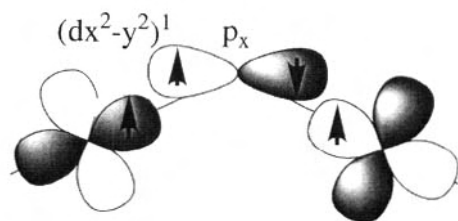


FIG. 12.6c – Les orbitales cationiques et anioniques ne sont plus suffisamment alignées. Il n'y a plus couplage entre les spins cationiques : le système est ferromagnétique.

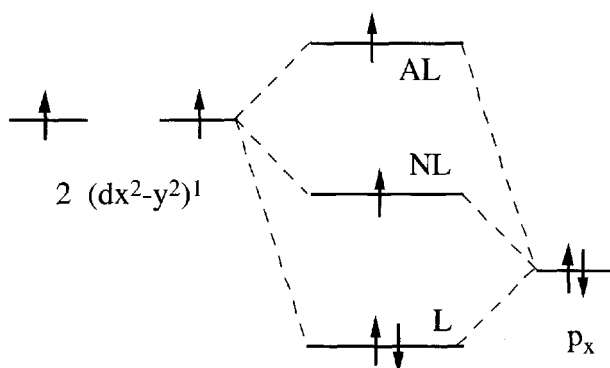


FIG. 12.6d – Les 2 orbitales cationiques interagissent encore avec l'orbitale p de l'oxygène pour donner 3 OM. Le niveau liant est occupé par deux électrons de spins opposés. Les niveaux non liant et anti-liant sont occupés chacun par un électron ; les spins de ces deux électrons sont parallèles. Il n'y a plus couplage entre les spins cationiques qui s'ignorent.

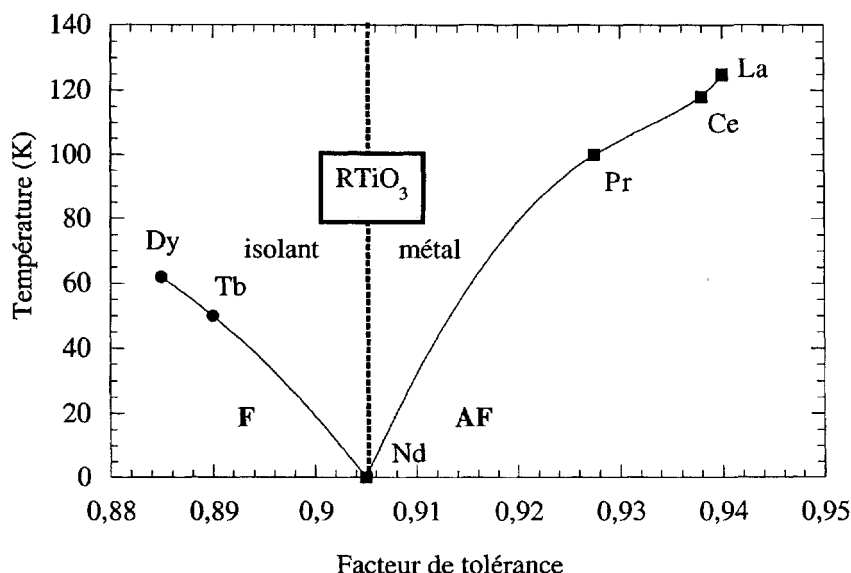


FIG. 12.7 – Transition isolant-métal dans les pérovskites RTiO_3 où R est une terre rare. La température de transition entre l'état anti-ferromagnétique (AF) et l'état métallique est la température de Néel représentée par la courbe séparant ces deux états. L'autre courbe, donnant la température de transition entre l'état ferro-magnétique (F) et l'état isolant, caractérise la température de Curie. On voit que le néodyme est à la frontière des deux comportements.

Une transition isolant-métal, ainsi qu'une transition ferro/antiferromagnétique caractéristique peuvent être mises en évidence dans le système RTiO_3 évoqué ci-dessus. Partons de LaTiO_3 et considérons un ion oxygène encadré par deux ions Ti^{3+} . A basse température, ce système est antiferromagnétique car l'angle Ti-O-Ti est élevé ; il devient conducteur métallique au-dessus de la température de Néel, voisine de 125 K. Si, maintenant, on substitue le lanthane par des terres rares dont le rayon ionique est de plus en plus petit, une distorsion apparaît et la température de Néel devient de plus en plus faible, pour s'annuler si R est le néodyme (cf. figure 12.7). Si le rayon ionique des substituants continue à diminuer, le système devient alors ferromagnétique à basse température et isolant au-dessus de la température de Curie. On a donc, à la fois, une transition isolant-métal et une évolution ferro/antiferromagnétique. Par contre, dans le cas du manganite de lanthane LaMnO_3 , où la substitution de La^{3+} par Sr^{2+} ou Ca^{2+} conduit à la formation de trous localisés sur les ions Mn^{4+} (cf. chapitre 8), l'état ferromagnétique disparaît au profit d'un état métallique.

12.7 Mobilité des porteurs de charge dans les oxydes. Polarons et masse effective

La mobilité μ des porteurs de charge électronique traduit la difficulté avec laquelle ces entités se déplacent dans le solide, sous l'action d'un champ électrique. La mobilité est une grandeur qui caractérise le type de conduction. Dans le cas des oxydes, elle varie de 10^3 à $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, comme on peut le voir dans le tableau 12.5.

On peut ainsi distinguer les oxydes à partir du mécanisme de transport des électrons et/ou des trous :

- Les oxydes conducteurs métalliques : la mobilité est proche de celle des électrons dans un véritable métal. Ainsi, dans l'oxyde de

TAB. 12.5

solide	mobilité des porteurs ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	composé	mobilité des porteurs ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Cu (métal)	35 (300 K)	ReO_3	2 300 (4,2 K) 33 (300 K)
KTaO_3	30 (300 K)	SrTiO_3	3 (1 000 K)
TiO_{2-x}	0,1–0,3	$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$	0,1 (1 000 K)
NiO_{1+x} , CoO_{1+x}	(300–1 000 K)		
ZrO_2 , CeO_2 (n)	10^{-2} (1 000 K)	$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$	10^{-5} (500 K)

rhénium ReO_3 , la mobilité des électrons varie de $2\,300\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 4,2 K, à $33\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 300 K. La diminution de la mobilité électronique est due aux collisions entre les électrons et les ions qui vibrent de plus en plus lorsque la température s'élève. Cela se traduit par un coefficient $d\rho/dT > 0$. On a porté, sur la figure 12.8, l'évolution de la résistance électrique de la pérovskite métallique SrNbO_3 , dans laquelle le niobium a la structure d^1 .

- Les oxydes semi-conducteurs possèdent un coefficient $d\rho/dT < 0$. C'est le cas de TiO_{2-x} , NiO_{1+x} ou CoO_{1+x} . On voit que la mobilité de leurs porteurs est beaucoup plus faible que celle des électrons et des trous des vrais semi-conducteurs cités dans le tableau 12.2. Ainsi, on doit distinguer les « vrais » semi-conducteurs à large bande, de type covalent, tels que Si, AsGa ou InSb, des oxydes non-stœchiométriques comme TiO_{2-x} à liaison ionique et bande étroite. Dans le premier cas, les bandes de valence et de conduction sont très larges (plusieurs eV), ce qui se traduit par des mobilités élevées. Par contre, dans les oxydes non-stœchiométriques, la bande de conduction, qui assure le déplacement des électrons libérés lors de la formation des lacunes d'oxygène est très étroite et la mobilité de ces porteurs est devenue très faible. Ces deux familles de composés se différencient fondamentalement par la

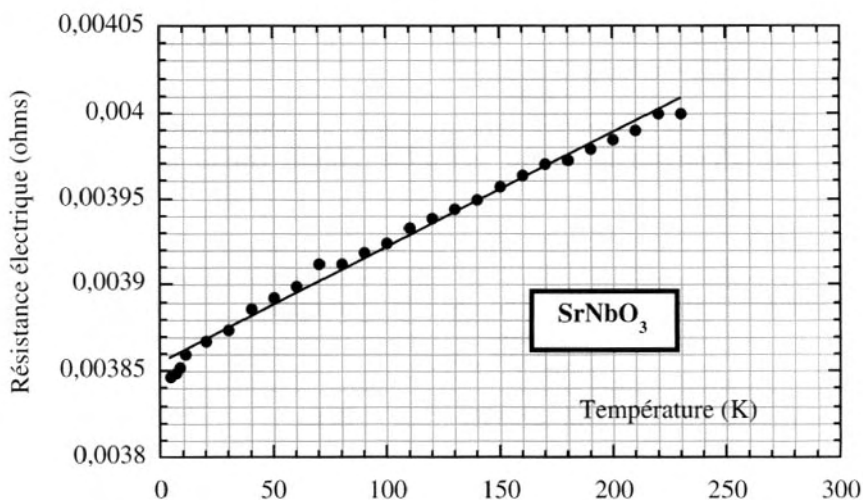


FIG. 12.8 – Résistance électrique d'un barreau de SrNbO_3 . La faible valeur de R et son évolution avec la température caractérisent un comportement métallique.

largeur de la bande dans laquelle se déplacent les électrons (ou les trous). En règle générale :

La mobilité des porteurs de charge est d'autant plus élevée que la bande est plus large.

1 Electrons localisés ou polarons

Dans de nombreux oxydes de métaux de transition, donc possédant des cations susceptibles de changer de valence, les électrons (ou les trous) se déplacent dans une bande qui peut devenir tellement étroite qu'elle est remplacée par des états localisés. Ces états ont pour origine les vibrations quantifiées du réseau que l'on appelle des phonons. Il existe deux types de phonons, schématisés sur la figure 12.9. Si les anions et les cations vibrent en phase (cf. figure 12.9a), on parle de **phonons acoustiques** ; s'ils vibrent en opposition de phase (cf. figure 12.9b), les phonons sont des **phonons optiques**. Ce dernier cas est très important car il y a apparition d'un moment électrique périodique qui interfère avec les électrons. Tout électron induit une déformation du réseau qui tend à l'autopiéger. Il y a polarisation du réseau, comme on peut le représenter sur la figure 12.10a.

La configuration :
électron + polarisation du réseau = couplage des électrons avec les phonons optiques
s'appelle un **petit polaron**.

On parle de petits polarons lorsque la déformation est limitée aux plus proches voisins de l'électron localisé. Si la déformation s'étend dans un rayon de plusieurs distances interatomiques (cf. figure 12.10b), le petit polaron devient un **grand polaron**, à la limite d'une bande étroite.

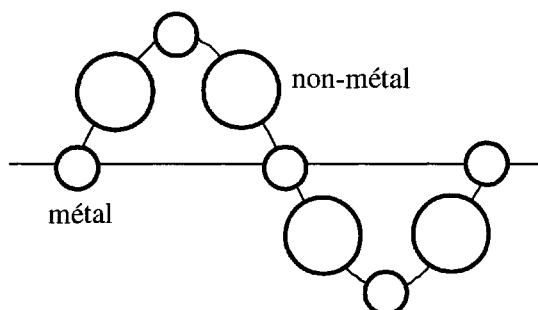
Dans tous ces cas, chaque électron est localisé sur un seul site et ne peut se mouvoir que par sauts d'un site à l'autre (processus de **hopping**). C'est un processus activé thermiquement et les sauts ne peuvent se produire qu'avec l'assistance de phonons. La mobilité des électrons a pour expression :

$$u = (1 - c) \frac{ea^2 v_O}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (12.8)$$

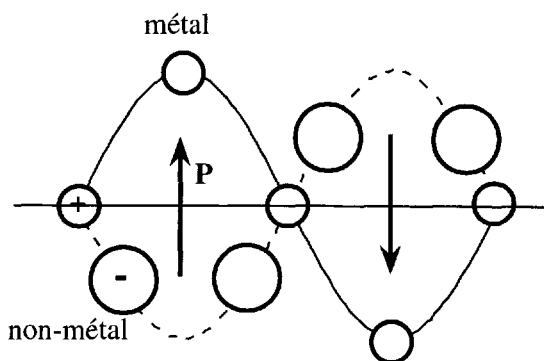
- c est la concentration en électrons localisés, définie par n/N , où n est le nombre d'électrons localisés susceptibles de se déplacer et N

le nombre total de sites cationiques.

- (1-c) représente donc le nombre de sites d'accueil potentiels pour ces électrons.
- a est la distance interatomique entre deux sites potentiels.
- ν_0 est la fréquence moyenne des phonons optiques, soit 10^{13} s^{-1} .
- E_a est l'énergie d'activation de sauts.
- La quantité $\frac{ea^2\nu_0}{kT}$ est de l'ordre de $0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

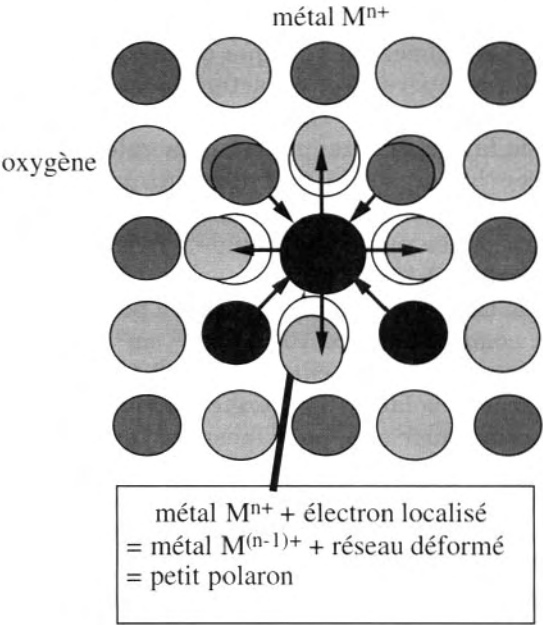


mode acoustique: métal et non-métal vibrent dans le même sens

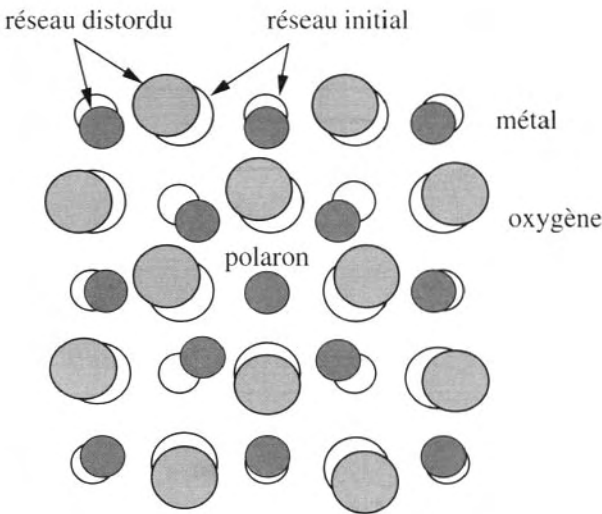


mode optique: métal et non-métal vibrent en opposition d'où apparition d'un moment dipolaire périodique

FIG. 12.9 – Les deux types de vibrations atomiques dans un solide : les modes acoustique et optique.



a) Petit polaron



b) Grand polaron

FIG. 12.10 - Le piégeage d'un électron par les vibrations du réseau conduit à la formation de polarons.

On a porté, sur la figure 12.11a, la conductivité électrique σ en fonction de la température pour la phase CrTa_2O_6 qui possède une structure trirutile ordonnée. On voit que cette conductivité augmente rapidement avec la température, caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Sur la figure 12.11b, on a tracé $\text{Ln } \sigma$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite obtenue donne la valeur de l'énergie d'activation. Cette courbe présente une discontinuité à 300 °C et se décompose en deux droites de pentes voisines et proches de 0,5 eV. Ce comportement caractérise une transition de phase pratiquement indiscernable sur la courbe 12.11a.

Les mobilités qui caractérisent les composés à petits polarons sont très faibles. Elles sont comprises entre 10^{-5} et $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Si les mobilités sont plus élevées, comprises entre 10^{-2} et $0,1\text{--}0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, elles caractérisent des grands polarons ; l'énergie d'activation devient nulle.

Il convient de remarquer que, pour mesurer l'énergie d'activation de mobilité, il faut que la concentration en porteurs soit constante. Pour cela, il suffit de fixer cette concentration par dopage, comme nous l'avons vu dans le chapitre 8. Le dopage de NiO par l'oxyde de lithium fixe la concentration en trous, sous atmosphère oxydante. De même, la substitution du titane par le niobium dans TiO_2 , en atmosphère réductrice, permet de fixer une concentration en électrons constante. Sinon, il faut tenir compte, dans l'énergie d'activation de conductivité, de tous les processus possibles : création et migration des porteurs.

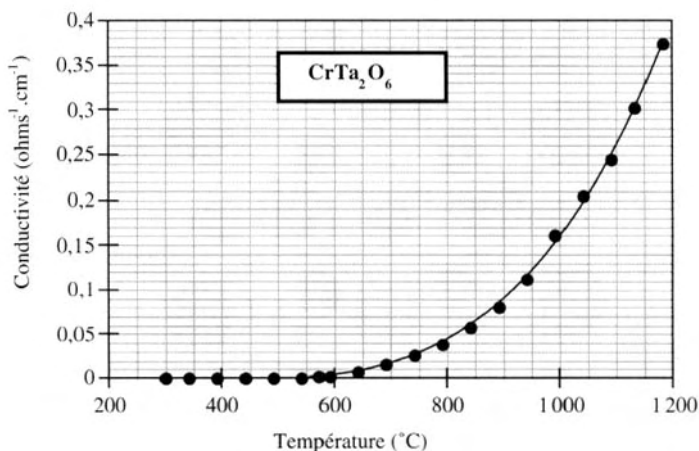


FIG. 12.11a – Conductivité électrique, en fonction de la température, d'un barreau fritté de l'oxyde CrTa_2O_6 . On voit que ce composé est relativement conducteur, tout en possédant un comportement semi-conducteur.

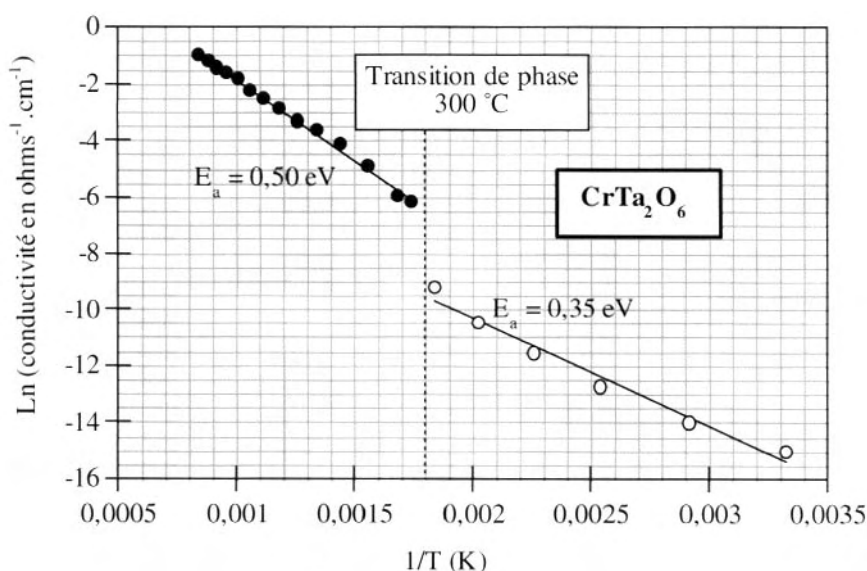


FIG. 12.11b – Graphe donnant les variations du logarithme népérien de la conductivité électrique de l'oxyde CrTa_2O_6 en fonction de l'inverse de la température absolue. On obtient deux droites dont les pentes permettent de calculer les énergies d'activation de la conductivité. On voit que la frontière distinguant ces deux droites se trouve vers 300 °C. Ce comportement permet de mettre en évidence une transition de phase.

2 Mobilité et masse effective

Si la mobilité traduit la facilité avec laquelle un électron (ou un trou) se déplace dans un solide, une faible mobilité peut s'interpréter aussi par une masse de l'électron plus élevée que s'il était libre. On définit ainsi une masse effective m^* comme un multiple de la masse m_0 de l'électron libre. C'est cette grandeur qui est utilisée pour définir la densité d'états effective (cf. chapitre 6).

La mobilité d'un électron est d'autant plus faible que sa masse effective m^* est plus élevée. Cette masse effective élevée caractérise un polaron ou une bande étroite.

On a réuni, dans le tableau 12.6, les propriétés de conduction concernant divers oxydes : la nature des porteurs, leur mobilité, leur masse effective et l'énergie d'activation de mobilité.

TAB. 12.6 – Caractéristiques des porteurs de charge de quelques oxydes.

Composé	Type de porteurs	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Masse effective (m^*/m_0)	Energie d'activation E_a (eV)	Remarques
ZrO ₂	n	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	0,55	petits polarons
(1073 K)	p	$5 \cdot 10^{-5}$	—	1,4	
CeO _{2-x}	n	$8 \cdot 10^{-3}$	—	0,4	petits polarons
TiO _{2-x}	n	0,1–0,3	20	0–0,1	grands polarons
La _{1-x} Sr _x VO ₃	p	0,15	17	0,1	grands polarons
SrTiO _{3-x}	n	3	12	0	bande étroite
KTaO _{3-x}	n	30	0,8	0	bande large

On a reporté, sur la figure 12.12, les valeurs de la mobilité en fonction de la masse effective, mettant en évidence le lien entre ces deux grandeurs. L'exemple du tantalate de potassium KTaO_{3-x} est particulièrement remarquable. La grande mobilité des porteurs et leur faible masse effective traduisent une large bande de conduction. Des calculs effectués par différents théoriciens conduisent, en effet, à une valeur moyenne de $9 \pm 0,5$ eV pour la largeur de cette bande.

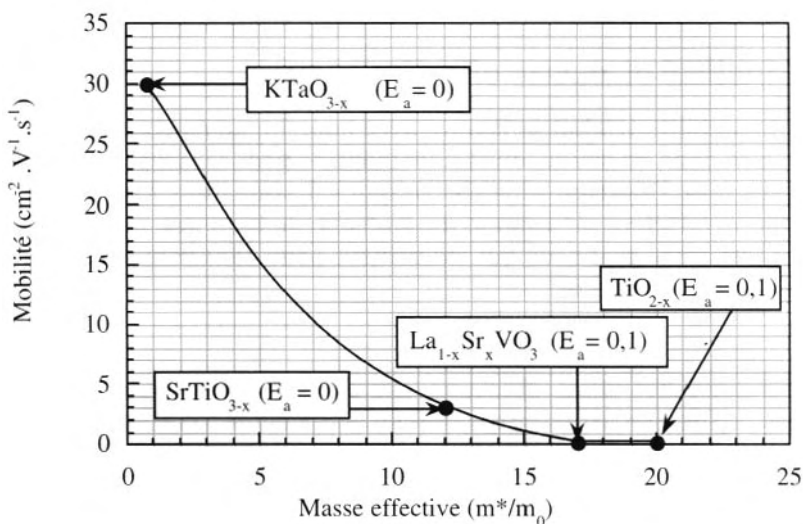


FIG. 12.12 – Relation entre la mobilité des électrons et leur masse effective dans quelques oxydes.

3 Conduction électronique par double échange

Dans le manganite de lanthane LaMnO_3 , le manganèse se trouve à l'état $3+$, de structure électronique $(t_{2g})^3(e_g)^1$. La substitution partielle du lanthane par le calcium ou le strontium induit, par compensation de charge, la formation de Mn^{4+} , de structure électronique $(t_{2g})^3(e_g)^0$. Pour une concentration suffisante en substituant, le composé, initialement isolant, devient conducteur métallique. La distance intercationique R est supérieure à la distance critique R_c , comme dans MnO (cf. chapitre 4) et interdit l'existence d'une bande t_{2g} . Cette conductivité élevée n'est pas non plus en accord avec un comportement de polarons qui se propagent par sauts. Zener a proposé, pour expliquer ce comportement, un mécanisme de conduction schématisé sur la figure 12.13. Considérons un ion Mn^{3+} dont le niveau e_g est occupé par un électron. Ce cation est séparé d'un ion Mn^{4+} , dont le niveau e_g est vide, par un ion oxygène, dont les orbitales sont totalement occupées. L'électron de l'ion Mn^{3+} est transféré sur l'ion Mn^{4+} via l'ion

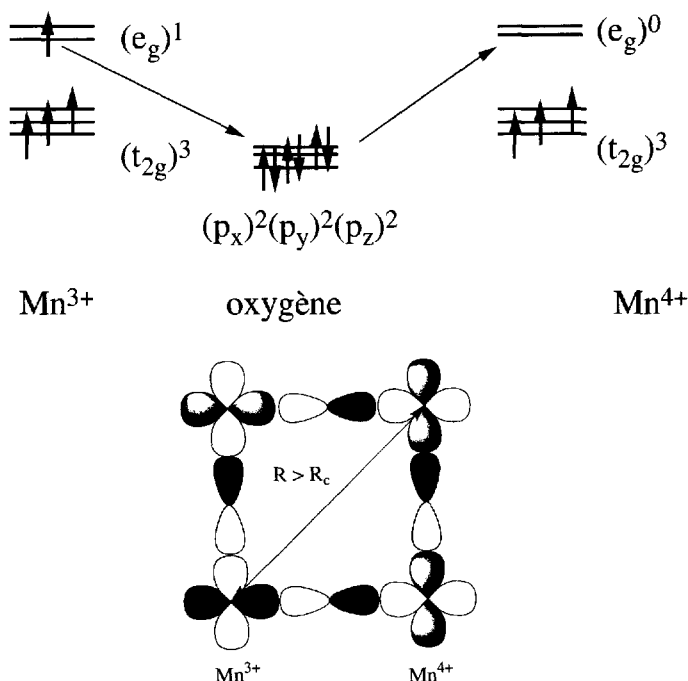


FIG. 12.13 – Mécanisme de double échange : l'ion Mn^{3+} cède un électron à l'ion oxygène. Celui-ci, ayant ses orbitales totalement occupées, donne un électron à l'ion Mn^{4+} dont l'orbitale e_g^* est vide.

oxygène. Ce mécanisme implique donc un transfert d'électron de l'ion Mn^{3+} vers l'ion O^{2-} et un transfert simultané d'un électron anionique vers l'ion Mn^{4+} . Ce processus porte le nom de **double échange**. Il permet également d'interpréter la conductivité de la magnétite Fe_3O_4 .

12.8 Classification des pérovskites de J.-B. Goodenough

Les propriétés des oxydes ont été généralisées par **J.-B. Goodenough**. En particulier, il a classé les pérovskites ABO_3 selon une approche intuitive qui tient compte uniquement des interactions métal-oxygène-métal B-O-B. En effet, les cations de transition B sont séparés les uns des autres par les atomes d'oxygène et les cations A et ne peuvent avoir d'interactions entre eux, comme dans les monoxydes. Le schéma de bandes d'une pérovskite peut être décrit à partir du diagramme d'OM du groupement $(\text{BO}_3)^{n-}$ qui correspond au diagramme décrit § 4.3.4. A partir de cette description moléculaire, on obtient un schéma de bandes qui est décrit dans le chapitre 4 et dont on peut développer la partie qui concerne les orbitales d.

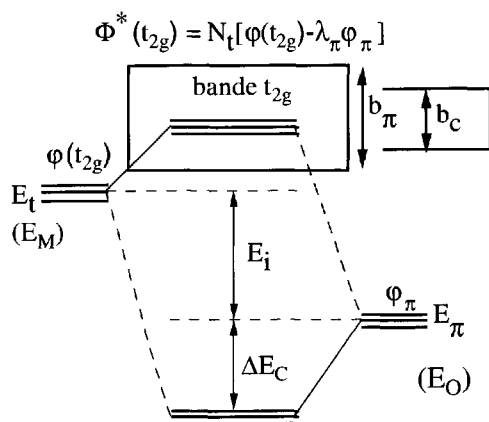
Considérons tout d'abord les orbitales t_{2g} . Elles se combinent avec les orbitales p de l'oxygène pour donner des orbitales cristallines liantes, occupées par les électrons de l'oxygène (ligand donneur π), et des orbitales cristallines antiliantes (cf. figure 12.14). On a vu, dans le chapitre 3, que les orbitales antiliantes étaient à forte contribution cationique, si bien que leur expression analytique pouvait se mettre sous la forme :

$$\Phi^*(t_{2g}) = N_t [\varphi(t_{2g}) - \lambda_\pi \varphi_\pi]$$

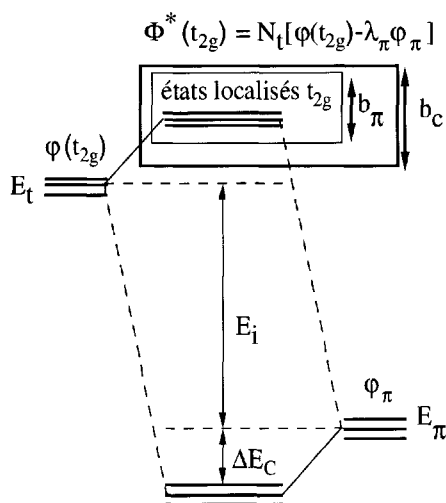
N_t est la constante de normalisation, $\varphi(t_{2g})$ est une combinaison linéaire des trois OA t_{2g} et φ_π est une combinaison linéaire symétrisée (CLS) des OA p_π des anions. Le signe moins rappelle que la bande t_{2g} est une bande à caractère antiliant. Le coefficient λ_π , qui précise la contribution anionique, a pour expression :

$$\lambda_\pi = \frac{\beta_{t-\pi}}{E_t - E_\pi}$$

$\beta_{t-\pi}$ est l'intégrale de résonance, définie § 3.2.1, et que l'on appelle aussi intégrale ou énergie de transfert. On voit donc que plus l'écart énergétique entre les orbitales cationiques d'énergie E_t et les orbitales anioniques d'énergie E_π est élevé, plus le coefficient λ_π est faible. Ce coefficient, appelé coefficient de couplage covalent, donne la contribution des OA p de l'oxygène aux orbitales cristallines $\Phi^*(t_{2g})$. S'il est élevé, la bande correspondante est fortement covalente et large, malgré son caractère antiliant, comme le rappelle le signe moins dans l'expression analytique de $\Phi^*(t_{2g})$. Ce cas est schématisé sur la figure 12.14a.



- a) Forte interaction entre les orbitales t_{2g} des cations et les orbitales anioniques. Le coefficient de couplage λ_π et l'intégrale de recouvrement S_π sont élevés. Il y a formation d'une bande cationique de largeur supérieure à la largeur critique b_c . Le système est conducteur.



- b) Faible interaction entre les orbitales t_{2g} des cations et les orbitales anioniques. La composante ionique est prépondérante, d'où une faible énergie d'interaction. Le coefficient λ_π et l'intégrale de recouvrement sont faibles. Il y a formation d'états cationiques localisés. La largeur b_π de la bande est inférieure à la largeur critique b_c . Le système est isolant.

FIG. 12.14 – Les deux types d'interactions entre orbitales cationiques et anioniques.

On a vu, dans la méthode du recouvrement angulaire (cf. chapitre 1), que l'interaction entre une orbitale cationique φ_M , d'énergie E_M , et une orbitale anionique φ_O , d'énergie E_O , était caractérisée par une énergie d'interaction ΔE_C . Cette énergie est liée à l'intégrale de recouvrement S_π par la relation :

$$\Delta E_C = \frac{S_\pi^2}{E_M - E_O}$$

Or, l'énergie de transfert $\beta_{t-\pi}$ est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement (§ 3.2.1), qui est elle-même proportionnelle au carré de λ_π :

$$S_\pi \propto \lambda^2$$

Deux cas extrêmes peuvent alors se présenter :

$E_M - E_O$ c'est-à-dire $(E_t - E_\pi)$ faible	$E_M - E_O$ c'est-à-dire $(E_t - E_\pi)$ élevée (cf. figure 12.14b)
Caractère covalent et faible contribution ionique ΔE_i	Caractère ionique ΔE_i élevé et faible contribution covalente
énergie de transfert $\beta_{t-\pi}$ et coefficient de couplage covalent λ_π élevés	énergie de transfert $\beta_{t-\pi}$ et coefficient de couplage covalent λ_π faibles
Intégrale de recouvrement élevée	Intégrale de recouvrement faible
Bande large	Bande étroite et états localisés

J.-B. Goodenough a introduit la notion de largeur de bande critique b_c , liée à l'énergie de transfert critique $(\beta_{t-\pi})_C$ et à une intégrale de recouvrement critique S_C . Le critère fondamental pour caractériser la conduction dans les pérovskites est alors la largeur de bande b :

- si $b > b_c$ le système est métallique ;
- si $b < b_c$ le système est isolant.

De même, les orbitales e_g deviennent, elles aussi, des orbitales cristallines, à forte dominante cationique :

$$\Phi^*(e_g) = N_e [\varphi(e_g) - \lambda_\sigma \varphi_\sigma]$$

N_e est la constante de normalisation, $\varphi(e_g)$ est une combinaison linéaire des OA e_g du métal et φ_σ est une CLS des OA p_σ et s de ces mêmes atomes d'oxygène. Le coefficients λ_σ , qui donne la contribution des orbitales anioniques, a pour expression :

$$\lambda_\sigma = \frac{\beta_{e-\sigma}}{E_e - E_\sigma}$$

On obtient les mêmes conséquences que dans le cas des orbitales t_{2g} .

En résumé, dans les pérovskites, les deux types d'interactions importantes, entre le métal B et l'oxygène pour la formation de bandes, sont les intégrales de recouvrement. On a :

$$S_s \propto \lambda_\sigma^2 \quad \text{et} \quad S_\pi \propto \lambda_\pi^2$$

Pratiquement, l'inégalité $S_s > S_\pi$ entraîne entre les énergies de transfert la relation $\beta_s > \beta_\pi$.

Les propriétés de conduction des pérovskites dépendent d'un paramètre fondamental qui est la largeur de la bande dans laquelle se déplacent les porteurs. Celle-ci doit être comparée à une largeur de bande critique b_c . Cette largeur dépend du recouvrement des orbitales, qui dépend lui-même des distances interatomiques et, comme nous l'avons vu précédemment, de l'angle des liaisons, en particulier de l'angle B-O-B.

Ceci conduit aux situations suivantes :

- Si : $b_c > b_\sigma > b_\pi$: états localisés que nous écrirons e_g et t_{2g} ;
 $b_\sigma > b_c > b_\pi$: états localisés pour t_{2g} mais délocalisés pour e_g ; on écrira : $t_{2g} \sigma^*$;
 et $b_\sigma > b_\pi > b_c$: tous les états sont délocalisés et on écrira $\pi^* \sigma^*$.

Les différents cas, suivant le nombre d'électrons d du métal, ont été regroupés dans le tableau 12.7. Les pérovskites sont classées, dans chaque colonne, en fonction de la configuration électronique des états localisés. Les oxydes ayant un nombre de spin faible ou un état de valence élevé pour B ont tendance à posséder une forte énergie de transfert puisque le degré de recouvrement est fortement influencé par les distances interatomiques.

Comme on l'a dit précédemment, les orbitales sont collectives (orbitales cristallines) si :

$$b_\sigma > b_\pi > b_c$$

ce qui a pour conséquence une délocalisation des électrons. Toutefois, ils peuvent être magnétiquement ordonnés à basse température.

La répartition des électrons se fait différemment, selon que les états sont localisés ou délocalisés. Prenons l'exemple d'un ion d^5 . Si les électrons sont localisés, on a la distribution haut spin du ligand oxygène, $(t_{2g})^3(e_g)^2$. Si les électrons sont délocalisés, on a $(\pi^*)^5 (\sigma^*)^0$. Cette comparaison est

TAB. 12.7 – Exemples de pérovskites dont le cation B a une structure électronique qui varie de d^0 à d^6 . On a représenté en grisé les états localisés.

états localisés	$(t_{2g})^0(e_g)^0$ isolants	$(t_{2g})^1(e_g)^0$ isolants	$(t_{2g})^2(e_g)^0$ isolants	$(t_{2g})^3(e_g)^0$ isolants	$(t_{2g})^3(e_g)^1$ isolants	$(t_{2g})^3(e_g)^2$ isolants	$(t_{2g})^4(e_g)^2$ isolants
	$\pi^{*0}\sigma^{*0}$	GdTiO ₃ YTiO ₃ NdTiO ₃	YVO ₃ GdVO ₃ LaVO ₃	GdCrO ₃ LaCrO ₃	GdMnO ₃ LaMnO ₃	GdFeO ₃ LaFeO ₃	GdCoO ₃ LaCoO ₃
A ^{III} B ^{III} O ₃	LaScO ₃	$\pi^{*1}\sigma^{*0}$ conducteurs LaTiO ₃	$\pi^{*2}\sigma^{*0}$ conducteurs PbCrO ₃				
A ^{II} B ^{IV} O ₃	SrTiO ₃ BaTiO ₃ CaZrO ₃ BaZrO ₃	SrVO ₃ CaVO ₃ BaNbO ₃	CaMoO ₃ BaMoO ₃	CaMnO ₃	$\pi^{*4}\sigma^{*0}$ conducteurs SrFeO ₃ CaRuO ₃ SrRuO ₃	$\pi^{*5}\sigma^{*0}$ conducteurs LaRhO ₃ SrCoO ₃	$\pi^{*6}\sigma^{*0}$ conducteurs
A ^I B ^V O ₃	KTaO ₃						

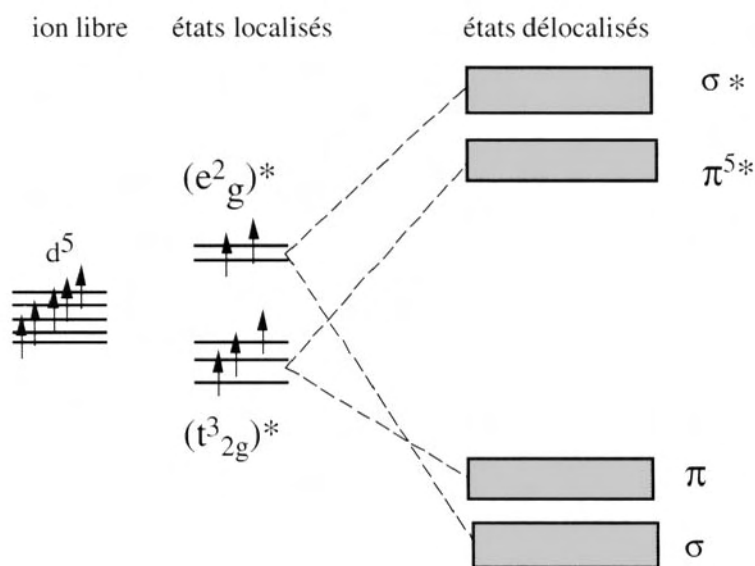


FIG. 12.15 – Répartition des électrons, dans le cas d'un ion d^5 , suivant que les niveaux d sont localisés ou délocalisés.

schématisée sur la figure 12.15. On rappelle que les bandes σ et π liantes sont des bandes anioniques, occupées par les électrons de l'oxygène puisque celui-ci est, à la fois, donneur σ et donneur π .

Les caractéristiques de ces oxydes, hormis ceux dont la structure d^0 conduit à des isolants, sont les suivantes :

1 Eléments d^1

Etats conducteurs : $b_\pi > b_c$ ($\pi^{*1} \sigma^{*0}$). La bande est relativement large, car le recouvrement des orbitales est suffisamment important. Le facteur de tolérance t est élevé et proche de l'unité.

Exemples :

$SrVO_3$: $t = 1,02$. Il est conducteur métallique ($\rho = 3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$) ;

$CaVO_3$: $t = 0,985$. Il est aussi très conducteur ($\rho = 3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot cm$) ;

$BaNbO_3$: $t = 1,03$. Il est conducteur métallique ;

$LaTiO_3$: $t = 0,95$. Ce composé présente une transition isolant-métal à la température de Néel, qui est de 125 K. C'est un isolant antiferromagnétique en-dessous de cette température et conducteur métallique ($\rho = 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot cm$) au-dessus de cette même température.

Etats isolants : $b_\pi < b_c (t_{2g}^{*1} \sigma^{*0})$. La bande est devenue étroite car le recouvrement des orbitales est plus faible en raison de la distorsion. Le facteur de tolérance t a diminué.

Exemples :

GdTiO_3 : $t = 0,92$ et YTiO_3 : $t = 0,86$. Ces deux composés sont devenus des isolants. Dans le premier, l'antiferromagnétisme a disparu, tandis que le deuxième est devenu ferromagnétique à basse température.

2 Eléments d^2

Etats conducteurs : $b_\pi > b_c (\pi^{*2} \sigma^{*0})$.

$\text{Pb}^{(\text{II})}\text{Cr}^{(\text{IV})}\text{O}_3$: $t = 0,95$.

CaCrO_3 : $t = 1$ ($\rho = 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et SrCrO_3 ($\rho = 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

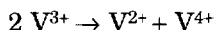
C'est aussi le cas de pérovskites à base de molybdène :

CaMoO_3 ($\rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), SrMoO_3 ($\rho = 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et BaMoO_3 ($\rho = 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$).

Etats isolants : $b_\pi < b_c (t_{2g}^{*2} \sigma^{*0})$.

GdVO_3 : $t = 0,9$ et YVO_3 : $t = 0,88$.

Par contre, LaVO_3 , bien qu'ayant un facteur de tolérance favorable ($t = 0,99$), est semi-conducteur. Le lanthane doit être partiellement remplacé par le strontium pour que le composé devienne conducteur métallique. La conduction se fait par saut et le gap est un gap de Hubbard. Le processus de conduction est :



3 Eléments d^3

Etats conducteurs : $b_\pi > b_c (\pi^{*3} \sigma^{*0})$.

Seuls les composés du $\text{Mn}^{(\text{IV})}$ sont conducteurs, en présence de $\text{Mn}^{(\text{III})}$, dans les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\rho = 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) et $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($\rho = 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$). La conduction se fait par double échange, ce qui explique la nécessité de valence mixte.

Etats isolants : $b_\pi < b_c (t_{2g}^{*3} \sigma^{*0})$.

C'est le cas des composés du chrome (III), YCrO_3 , GdCrO_3 et LaCrO_3 ainsi que de CaMnO_3 .

4 Eléments d^4

Etats conducteurs : $b_\sigma > b_\pi > b_c (\pi^{*4} \sigma^{*0})$. On a deux bandes σ^* et π^* .

Exemples :

$\text{SrFe}^{(\text{IV})}\text{O}_3$ ($\rho = 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), CaRuO_3 ($\rho = 2,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et SrRuO_3 ($\rho = 2,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Etats isolants : $b_\sigma < b_\pi < b_c (t_{2g}^{*3} e_g^{*1})$.

C'est encore le cas des composés du $Mn^{(III)}$: $YMnO_3$, $GdMnO_3$ et $LaMnO_3$, le premier étant ferromagnétique tandis que les deux derniers sont antiferromagnétiques.

5 Eléments d^5

Etats conducteurs : $b_\sigma > b_\pi > b_c$ ($\pi^{*5} \sigma^{*0}$). Exemple : $SrCoO_3$ ($\rho = 10^2 \Omega \cdot cm$).

Etats isolants : $b_\sigma < b_\pi < b_c$ ($t_{2g}^{*3} e_g^{*2}$). Exemples : $YFeO_3$, $GdFeO_3$ et $LaFeO_3$.

6 Eléments d^6

Etats conducteurs : $b_\sigma > b_\pi > b_c$ ($\pi^{*6} \sigma^{*0}$). On connaît un exemple, celui de $LaRhO_3$.

Etats isolants : $b_\sigma < b_\pi < b_c$ ($t_{2g}^{*4} e_g^{*2}$). Exemples : $GdCoO_3$ et $LaCoO_3$.

7 Eléments d^7

Etats conducteurs : Une nouvelle situation apparaît. Les états t_{2g}^* sont localisés, mais non les états e_g^* . On a donc la configuration électronique :

$b_\sigma > b_c > b_\pi$ ($t_{2g}^{*6} \sigma^{*1}$). Exemple : $LaNiO_3$. ($\rho = 10^{-3} \Omega \cdot cm$).

Etats isolants : $b_\sigma < b_\pi < b_c$ ($t_{2g}^{*4} e_g^{*2}$). Exemple : $YNiO_3$.

Exercices

Exercice 12.1

Classer, suivant la systématique de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA), les oxydes suivants :

- structure NaCl : SrO , NbO , VO , CoO ;
- structure rutile : CrO_2 , WO_2 , PtO_2 , IrO_2 , RuO_2 ;
- structure pérovskites : $BaZrO_3$, $LaNiO_3$, $YNiO_3$, $BaPbO_3$, $BaBiO_3$.

Exercice 12.2

Le dioxyde de titane TiO_2 stœchiométrique est un isolant à transfert de charge. Réduit, il devient sous-stœchiométrique TiO_{2-x} . On mesure à

1 100 °C les écarts à la stœchiométrie x et sa conductivité électrique σ . Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

$-\log_{10} P_{O_2}$ (atm)	x	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
5,65	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,05
6,415	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,069
8,422	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,176
9,394	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,338
9,856	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,381
10,505	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,451
13,368	$26,3 \cdot 10^{-4}$	1,57

- 1°) Tracer la courbe $\log_{10} \sigma = f[\log_{10} P_{O_2}]$. Quel type de défauts peut expliquer le résultat obtenu ? Quels sont les porteurs de charge à l'origine de la conductivité ?
- 2°) A partir du modèle de défauts proposé, calculer la mobilité des porteurs de charge. La masse molaire de TiO_2 est 79,9 et sa masse volumique $4,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les porteurs de charge sont-ils des porteurs libres ou des polarons ?
- 3°) On porte sur un graphique les valeurs de $[\log_{10} \sigma]_{P_{O_2}} = f(1/T)$ où T est en Kelvin et les valeurs de σ sont obtenues pour des pressions d'oxygène constante. On obtient un faisceau de droites dont la pente est égale à $1,08 \cdot 10^4 \text{ K}$. Quel renseignement peut-on tirer de ces droites ?
- 4°) On constate que, à chaque température, σ passe par un minimum σ_m tel que $\log_{10} \sigma_m = -3,24$ à $1\,173 \text{ K}$ pour $\log_{10} P_{O_2} = -1,2$ et $\log_{10} \sigma_m = -3,96$ à $1\,073 \text{ K}$ pour $\log_{10} P_{O_2} = -2,2$. Estimer, à partir de ces valeurs, la largeur de bande interdite. On négligera l'influence de la température sur la mobilité des porteurs de charge.
- 5°) Calculer la densité d'états effective N_C à $1\,100 \text{ °C}$. On prendra comme masse effective $m^* = 3 m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos, égale à $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$. En supposant $N_C \approx N_V$, calculer la conductivité du dioxyde stœchiométrique à 25 et $1\,100 \text{ °C}$.
- 6°) A partir des données précédentes, calculer la position du niveau de Fermi pour $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$ et $6,8 \cdot 10^{-4}$ à $1\,100 \text{ °C}$. Que peut-on dire du niveau donneur correspondant aux défauts ?

Exercice 12.3

La magnétite Fe_3O_4 , de structure spinelle, contient des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . La conductivité de ce matériau, à température ambiante, est relativement élevée ($200 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La mobilité des porteurs de charges est peu élevée ($\approx 1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et le libre parcours moyen de ces porteurs correspond à la distance Fe-Fe.

- 1°) Préciser l'état de spin des ions fer dans ce matériau. Le fer a pour structure électronique $3d^6 4s^2$.
- 2°) Proposer un modèle de conduction pour expliquer les propriétés de conduction. En effet, la faible valeur de la mobilité des porteurs et les propriétés magnétiques, liées à des états localisés de ces porteurs, sont en contradiction avec un modèle de bandes.

Exercice 12.4

Les propriétés électriques des sesquioxydes M_2O_3 des éléments de transition, comme les monoxydes, sont liées à l'existence d'une distance cation-cation critique R_C définie par la relation de Goodenough :

$$R_C (\text{pm}) = 320 - 5m - 3(z - z_{\text{Tl}}) - 4[s(s + 1)]$$

où m est la valence de l'ion, z le numéro atomique de l'élément et s son spin. D'autre part, on a déterminé expérimentalement les distances cation-cation dans les sesquioxydes M_2O_3 .

Ti	V	Cr	Mn	Fe
299 pm	288 pm	289 pm	333 pm	297 pm

Quels sont les oxydes isolants et les oxydes conducteurs ?

Exercice 12.5

Les pérovskites MVO_3 et MMnO_3 , où $M = \text{Sr}^{2+}$ ou La^{3+} , ont des propriétés de conduction totalement différentes. Prévoir les phases isolantes et les phases conductrices. Quelle phase peut présenter un effet Jahn-Teller ? Que peut-on dire des solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ où $M = \text{Mn}$ ou V ? On donne les rayons ioniques des différents ions :

O^{2-} (121 pm), Sr^{2+} (158 pm), La^{3+} (150 pm), V^{3+} (78 pm), V^{4+} (72 pm), Mn^{3+} (78,5 pm) et Mn^{4+} (67 pm).

Exercice 12.6

Considérons le spinelle CoFe_2O_4 dont la formulation est $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{O}}\text{O}_4$. Cet oxyde devient non-stœchiométrique en présence soit d'un excès de fer, soit d'un excès de cobalt pour donner les composés

$\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ et $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Dans le premier cas, l'énergie d'activation de conductivité est voisine de 0,15 eV, tandis que dans le deuxième cas, cette énergie est de l'ordre de 0,6–0,7 eV.

- 1°) Quelle est la charge des ions à l'origine de la non-stœchiométrie ?
- 2°) En supposant que la conductivité s'effectue suivant un processus de *hopping*, proposer un schéma de transfert, en précisant le type de conduction n ou p. On indique que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} se trouvent dans un état H.S. tandis que les ions Co^{2+} passent de l'état H.S. à l'état B.S. pour devenir Co^{3+} . Expliquer alors la différence d'énergie d'activation.

Chapitre 13

Electrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles. Réactivité des solides

L'ÉLECTROCHIMIE DES SOLIDES traite des propriétés et des applications liées à la conduction ionique, que le conducteur soit purement ionique ou mixte, c'est-à-dire possédant une conduction électronique partielle.

Dès 1839, Faraday avait remarqué la conductivité élevée de PbF_2 et Ag_2S à l'état solide. Puis, en 1884, Warburg met en évidence la conduction par les ions Na^+ dans le verre de Thuringe, tandis que Haber procède à l'électrolyse de BaCl_2 en vérifiant les lois de Faraday. En 1897, Nernst découvre les propriétés de conduction de la zircone dopée, qualité qu'il attribue au déplacement des ions oxygène. Néanmoins, il fallut un demi-siècle pour que C. Wagner, dans sa thèse, en 1943, explique complètement la conduction ionique.

Les conducteurs purement ioniques sont des composés dont la structure électronique est constituée d'une bande de valence et d'une bande de conduction, séparées par un gap d'au moins 4 eV. Dans ces conditions, l'ionisation électronique intrinsèque, sous l'action de la température ou de la lumière, ne peut se produire. Ce sont des solides pour lesquels, à la stœchiométrie, les défauts atomiques (Schottky ou Frenkel) sont en concentration beaucoup plus importante que les porteurs de charge électroniques ($K_S, K_F \gg K_I$). La conductivité électronique σ_e est pratiquement négligeable devant la conductivité ionique σ_i . Les matériaux conducteurs ioniques sont caractérisés par le nombre de transport t des entités mobiles sous l'action d'un gradient de potentiel électrostatique. Les nombres de transport sont définis

à partir des conductivités ionique σ_i et électronique σ_e . On a ainsi le nombre de transport ionique :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum \sigma} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \text{ avec } t_i + t_e = 1 \text{ où } t_e \text{ est le nombre de transport électronique.}$$

L'expression générale de la conductivité est :

$$\sigma_i = [\text{concentration des porteurs}] \times \text{mobilité des porteurs } u_i \times \text{charge des porteurs} \quad (13.1)$$

$$\sigma_i = c_i \times u_i \times q_i$$

où u_i est la mobilité des porteurs, c_i leur concentration et q_i leur charge. Elle peut s'exprimer, en fonction des unités choisies :

$$\sigma = [\text{concentration des porteurs}] \times [\text{mobilité des porteurs}] \times [\text{charge des porteurs}]$$

$$\text{de l'ordre de } 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{de l'ordre de } 10^{-19} \text{C}$$

ou

$$\sigma = [\text{moles}] \times [\text{mobilité}] \times [\text{charge d'une mole de porteurs}]$$

$$\text{de l'ordre de } 10^{-2} - 10^{-4}$$

$$\text{de l'ordre de } 10^5 \text{C}$$

$$\sigma \text{ s'exprime en } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ ou en } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Un matériau peut être considéré comme conducteur ionique si $t_i \geq 0,99$. La mobilité des ions étant beaucoup plus faible que celle des porteurs de charge électroniques, il faut que la concentration en défauts soit au moins 10^4 à 10^5 fois plus élevée que la concentration en électrons ou trous. Pour satisfaire à ces conditions, un tel matériau doit posséder une quantité importante de défauts intrinsèques naturels ou, plus généralement, obtenus par dopage. Ainsi, on doit insérer près de 15 % de CaO ou d' Y_2O_3 dans la zircone ZrO_2 pour obtenir un bon conducteur ionique. De plus, la mobilité des espèces diffusantes doit être relativement élevée, ce qui nécessite une température d'utilisation suffisamment élevée, au moins la moitié de la température de fusion. Ces composés peuvent servir **d'électrolytes solides** dans des piles sèches.

13.1 Nature des conducteurs ioniques

Les conducteurs ioniques appartiennent à différentes catégories de solides. Ils font l'objet d'applications diverses à des fins technologiques et dans le domaine de la recherche fondamentale. On peut les classer de la manière suivante :

1 Les halogénures alcalins purs ou dopés

Ils sont conducteurs ioniques intrinsèques ou dopés par un cation de valence supérieure. Ce sont alors les lacunes cationiques qui sont les promoteurs de la conduction. Seul LiI présente un intérêt, avec une conductivité de $5,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 30 °C à l'état pur, et de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dopé à 1 % de CaI_2 . Les autres halogénures de Li forment des composés plus complexes tels que LiAlF_4 ou LiAlCl_4 , dopés avec Al_2O_3 , mais ayant des conductivités identiques. Dans ces composés, ce sont les petits ions Li^+ qui sont les porteurs de charge. On utilise aussi le lithium dans Li_2MCl_4 avec $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ou Cd . Ces derniers composés ont des conductivités qui varient entre $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C et $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à 400 °C. Actuellement, les batteries au Li sont largement utilisées, en particulier celles qui utilisent l'iodure dopé à l'alumine, avec une tension de 1,9 V. Des batteries mettant en œuvre des films minces sont aussi à l'étude dans le cadre de la miniaturisation ou pour de forts débits.

2 Les halogénures d'argent et de cuivre

L'iodure d'argent AgI existe sous deux formes cristallines. La forme α de structure cubique, stable à haute température ($T > 149$ °C), et la forme β de type wurtzite, stable à basse température. $\alpha\text{-AgI}$ possède une conductivité ionique élevée, de l'ordre de $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 200 °C, à un point tel que l'on a parlé de **superconducteur ionique**. C'est aussi le cas de $\alpha\text{-CuBr}$, avec une conductivité de $500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ au-dessus de 480 °C. Bien que très conducteurs, ces halogénures nécessitent des températures de travail élevées, dissuasives pour des utilisations pratiques. Des sels plus complexes tels que MAg_4I_5 , avec $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$, sont aussi de bons conducteurs ioniques, avec $\sigma \approx 0,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3 Les halogénures alcalino-terreux

Le composé utilisé à l'échelle industrielle est la fluorine (fluorure de calcium CaF_2) qui existe à l'état naturel par milliers de tonnes et qui sert de fondant dans le traitement des minerais. La fluorine sert aussi à fabriquer des prismes en spectroscopie infrarouge. La conductivité de CaF_2 , à 1 273 K, est de $3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à l'état pur. Elle a pour origine les ions F^- interstitiels. Pour augmenter ses propriétés de conduction, la fluorine est dopée par des fluorures de terres rares trivalentes comme La ou Gd. La conductivité de CaF_2 dopé passe à $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour 10 % de dopant.

4 L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et dérivés

L'oxyde de bismuth trivalent a la structure de la fluorine, mais avec 25 % de lacunes anioniques ordonnées. C'est un conducteur par ions O^{2-} . Il est très conducteur au-dessus de 750 °C ($\sigma \approx 2\text{--}5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le bismuth

possède un doublet non liant et il est très déformable, permettant le passage des anions. Il peut réagir avec l'oxyde de vanadium pour donner des composés du type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, à propriétés catalytiques, et susceptibles de diverses substitutions avec formations d'oxydes ternaires de structures complexes, du type Bi-Na-V-O (Bimevox).

5 Les oxydes de métaux de transition de structure fluorine

Ce sont les oxydes comprenant des éléments de transition tels que Zr, Hf ou Ce dans leur état d'oxydation maximum (d^0). Ils sont des isolants électroniques avec un gap supérieur à 4 eV. Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , dopé et stabilisé par CaO ou Y_2O_3 , est utilisé à l'échelle industrielle avec des conductivités de l'ordre de 10^{-1} – $10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 950 °C. Ces composés, en tant qu'oxydes, sont sensibles à la pression d'oxygène qui, lorsqu'elle est trop basse, fait apparaître des lacunes d'oxygène et des électrons, diminuant ainsi le nombre de transport ionique. Leur utilisation, en tant qu'électrolyte solide, dépend fortement de la température et de la pression d'oxygène.

6 Superconducteurs ioniques

Les premiers conducteurs possédant des conductivités ioniques supérieures à $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ont été appelés superconducteurs ioniques ; ils sont liés à des structures complexes. On peut citer les NASICON (*Na-SuperIonic-CONductors*). Ce sont des oxydes comme $(\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12})$ ou l'alumine- β ($\text{Na}_2\text{O}, 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$).

Remarque : L'utilisation des oxydes en tant qu'électrolytes solides, en particulier la zircone, implique des températures élevées, de l'ordre de 800 °C. L'un des objectifs technologiques que se fixent les industriels est d'obtenir des matériaux nécessitant des températures d'utilisation plus basses. Très récemment (2001), on a proposé l'emploi d'une pérovskite, LaGaO_3 , qui pourrait fonctionner dès 600 °C.

13.2 Corrélation entre diffusion chimique et conductivité ionique. Relation de Nernst-Einstein

Les ions possèdent la double caractéristique de se mouvoir sous l'action de deux forces, un gradient de potentiel chimique et un gradient de potentiel électrostatique. L'étude de ces propriétés peut donc se faire soit en mesurant leur coefficient de diffusion chimique D , soit en mesurant leur conductivité électrique σ . Ces deux grandeurs sont reliées entre

elles par la relation de Nernst-Einstein que l'on peut établir en considérant la dualité des ions, espèces chimiques chargées, susceptibles de se déplacer sous l'action de deux forces, $\nabla\mu$ et $\nabla\Phi$.

Considérons un conducteur purement ionique comme la zircone dopée à l'oxyde de calcium. L'instauration d'un champ électrique dans ce matériau provoque le déplacement des ions, mais à condition que ces ions puissent sauter de site en site, ce qui nécessite des sites disponibles, donc des lacunes (ou des sites interstitiels). Un tel schéma est représenté sur la figure 13.1, où seuls les ions avoisinant une lacune peuvent se déplacer. La concentration en porteurs « efficaces » de la relation 13.1 est donc égale à la concentration en lacunes. C'est la raison pour laquelle nous parlerons indifféremment d'ions ou de lacunes associées. La mobilité u_i des ions (\equiv lacunes) est alors reliée à leur coefficient d'autodiffusion D_i . En effet, considérons le flux d'une espèce chargée en milieu isotherme. La seule force agissante est le gradient de potentiel électrochimique :

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} = L_{ii} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) \text{ selon Onsager}$$

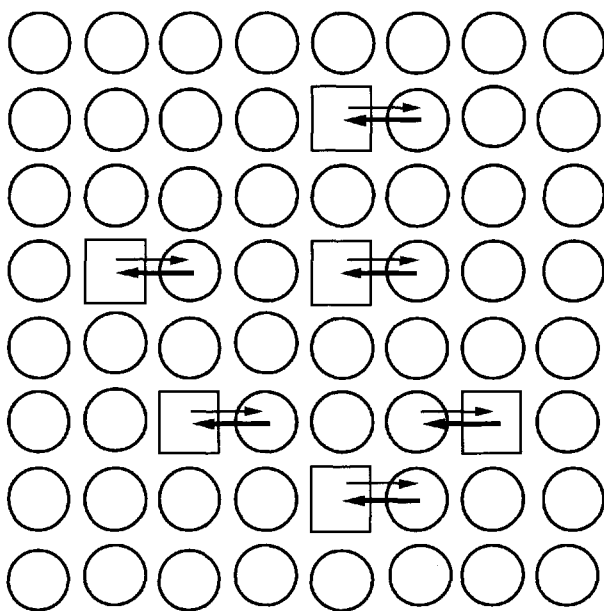


FIG. 13.1 – Réseau d'ions oxygène dans un oxyde avec quelques lacunes représentées par des carrés. Les lacunes se déplacent en sens inverse de celui des ions oxygène ($J_V = -J_O$).

En milieu isotherme ($\nabla T = 0$) :

$$J_i = L_{ii} X_i \text{ avec } X_i = -\frac{1}{T} \nabla(-\tilde{\mu}) \text{ et } \tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \Phi$$

$$\text{D'où } \nabla \tilde{\mu} = \nabla \mu + Z_i F \nabla \Phi$$

et

$$\boxed{J_i = -\frac{L_{ii}}{T} (\nabla \mu + Z_i F \nabla \Phi)} \quad (13.2)$$

Le flux dépend de deux composantes, l'une chimique, l'autre électrique. Supposons alors qu'une seule force agit.

1 Absence de gradient de potentiel chimique ($\nabla \mu = 0$)

On obtient ainsi la composante électrique puisque seul le gradient de potentiel électrostatique est la force agissante : $J_i = -\frac{L_{ii}}{T} Z_i F \nabla \Phi$

D'autre part, le flux d'ions, en tant que particules, est :

$$J_i = \frac{\sigma}{Z_i F} \nabla \Phi$$

puisque que la loi d'Ohm $i = -\sigma \nabla \Phi$ traduit, en fait, un flux de charges J_e et que le flux des particules chargées J_i est donné par :

$$J_e = Z F J_i \quad (13.3)$$

donc : *Le flux de charges est égal au flux de particules multiplié par la charge de ces particules.*

D'où, en éliminant $\nabla \Phi$ entre les deux expressions :

$$\boxed{L_{ii} = \frac{\sigma T}{Z_i^2 F^2}} \quad (13.4)$$

2 Absence de champ électrique ($\nabla \Phi = 0$)

On obtient alors la composante chimique :

$$J_i = -D_i \nabla c_i = -\frac{L_{ii}}{T} \nabla \mu_i$$

Si la concentration des lacunes (espèces diffusantes) est suffisamment faible, leur potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \text{ d'où } \nabla \mu_i = \nabla \mu_i^0 + RT \nabla \ln c_i$$

soit

$$\nabla \mu_i = RT \frac{\nabla c_i}{c_i} \quad \text{car } \nabla \mu_i^0 = 0$$

d'où
$$J_i = -\frac{L_{ii}}{T} \cdot RT \frac{\nabla c_i}{c_i} = -D_i \nabla c_i$$

et

$$\boxed{L_{ii} = \frac{c_i D_i}{R}} \quad (13.5)$$

En identifiant les deux expressions 13.4 et 13.5 de L_{ii} :

$$\frac{c_i D_i}{RT} = \frac{\sigma T}{Z_i^2 F^2}$$

on obtient l'expression de la conductivité électrique en fonction du coefficient de diffusion chimique, montrant que la connaissance de l'un permet la détermination de l'autre :

$$\boxed{\sigma = \frac{c_i D_i \times Z_i^2}{RT}} \quad (13.6)$$

En égalant les deux expressions des (13.1) et (13.6), il vient :

$$\frac{c_i D_i}{RT} \times Z_i^2 F^2 F^2 = c_i u_i \times ZF$$

on obtient la relation entre la mobilité des porteurs, sous l'action d'un champ électrique, et leur coefficient de diffusion, sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, (**relation de Nernst-Einstein**):

$$\boxed{u_i = \frac{ZF}{RT} \times D_i} \quad (13.7)$$

13.3 Détermination de la conductivité ionique σ_i

La conductivité ionique et la diffusion chimique sont les deux aspects d'un même processus qui apparaît en présence de deux forces de nature différente. Les mesures de diffusion chimique ou de conductivité électrique sont indifféremment utilisées pour déterminer u_i et D_i à partir de la relation 13.7. Leur comportement avec la température est le même. Rappelons l'expression du coefficient de diffusion (cf. chapitre 11) :

$$D = \alpha a^2 \nu \exp \left(-\frac{\Delta G_v + \Delta G_m}{RT} \right)$$

où a est le paramètre du cristal si sa structure est cubique, ν la fréquence de vibration des atomes, ΔG_v et ΔG_m les enthalpies libres de

migration et de formation des lacunes. Exprimons le coefficient de diffusion D en fonction des entropies et des enthalpies correspondantes :

$$D = \alpha a^2 \nu \exp \left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R} \right) \exp - \left(\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{RT} \right)$$

Les premiers termes peuvent être considérés comme indépendants de la température, si bien que le coefficient de diffusion peut s'exprimer simplement sous la forme :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

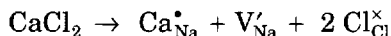
où Q représente l'énergie d'activation du processus de diffusion. Si l'on remplace le coefficient de diffusion de la relation 11.7 par son expression précédente, on obtient la mobilité :

$$u_i = \frac{ZF}{RT} D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

si bien que la conductivité ionique $\sigma = c_i \times u_i \times ZF$ prend la forme :

$$\sigma_i = \frac{c_i D_0 Z^2 F^2}{RT} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (13.8)$$

où c_i est la concentration en espèces migrantes, dépendant directement de la concentration en défauts. La conductivité ionique dépend donc de la concentration en défauts, de la température et de la charge des ions. C'est un processus thermiquement activé puisque de même nature que la diffusion. Pour déterminer l'énergie d'activation Q , on détermine la valeur de σ à différentes températures et l'on trace le graphe $\ln \sigma T$ en fonction de $1/T$. Les courbes obtenues vont avoir l'allure de la figure 13.2 où l'on a représenté $\ln \sigma T$ pour NaCl dopé avec du CaCl_2 . Le dopage se traduit par la formation de lacunes cationiques extrinsèques suivant la réaction :



La concentration en lacunes cationiques dépend de la concentration en dopants suivant la condition d'électroneutralité $[\text{Ca}_{\text{Na}}^\bullet] = [V'_{\text{Na}}]$. Le domaine est appelé extrinsèque et la droite obtenue a pour pente $Q = - \frac{\Delta H_m}{R}$, où ΔH_m est l'enthalpie de migration des lacunes cationiques. Dans le domaine haute température, les défauts intrinsèques apparaissent suivant l'équilibre de Schottky : $0 = V'_{\text{Na}} + V^\bullet_{\text{Cl}}$. La présence de lacunes cationiques dues aux impuretés fait évoluer cet équilibre dans le

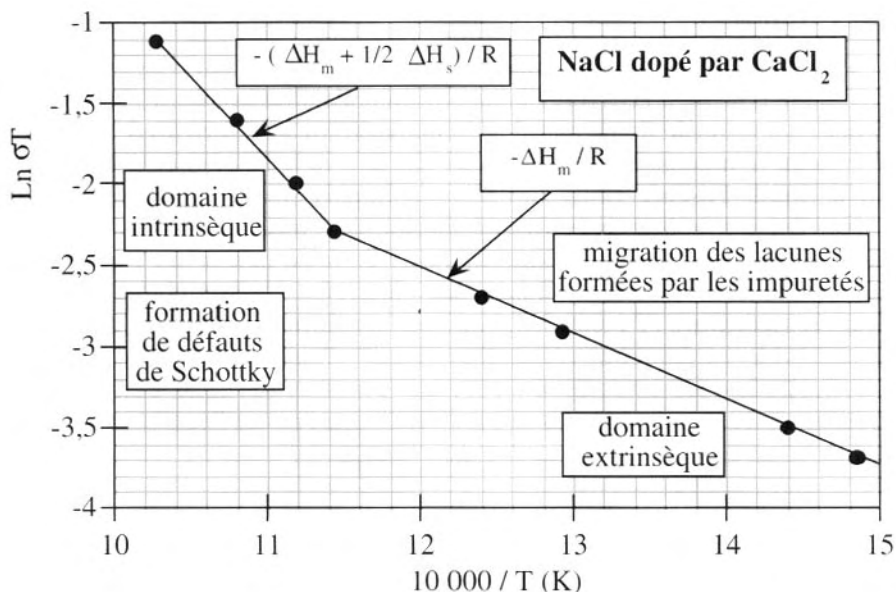


FIG. 13.2 – Conductivité de NaCl dopé avec CaCl_2 qui induit des lacunes cationiques. Le domaine basse température $15 \cdot 10^{-4}$ – $11,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ correspond à la migration de ces lacunes extrinsèques. A plus haute température, les défauts intrinsèques de Schottky apparaissent. Les conductivités sont exprimées en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

sens de la formation préférentielle de lacunes cationiques, si bien que l'énergie d'activation devient :

$$Q = - \left(\frac{\Delta H_m + 1/2 \Delta H_s}{R} \right)$$

où ΔH_s est l'enthalpie de formation d'une paire de lacunes. Le facteur $1/2$ vient du fait qu'il y a formation d'un seul type de lacunes. On retrouve le comportement du coefficient de diffusion traité au § 11.6, ce qui montre bien l'équivalence entre diffusion et conduction ionique.

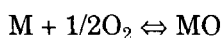
Les mesures de conductivité ionique constituent une méthode pour déterminer l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques (cf. chapitre 9).

13.4 Les piles à électrolytes solides

Les conducteurs ioniques solides trouvent de nombreuses applications technologiques, en particulier dans les piles dont ils sont l'électrolyte. Prenons deux exemples.

1 Piles à O^{2-}

L'électrolyte est en général de la zircone dopée par CaO ou Y_2O_3 . L'exemple type peut être représenté par une pile dont les électrodes sont un couple métal-oxyde de ce métal, schématisée sur la figure 13.3. Les deux électrodes sont constituées d'une part par le couple Ni-NiO et d'autre part par le couple Fe-FeO. Elles sont placées de part et d'autre de l'électrolyte solide. On y a soudé deux fils de platine permettant, soit de faire des mesures de potentiel électrostatique, soit de faire passer un courant. Ce sont des conducteurs métalliques par électrons. L'ensemble est porté à haute température ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) dans une enceinte où l'on a fait préalablement le vide ou dans une atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Chacune des électrodes est caractérisée par une pression partielle d'oxygène en équilibre avec le métal M et son oxyde telle que l'on ait l'équilibre :



solide pur gaz solide pur

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K(T) = 1/(P_{O_2})^{1/2}$$

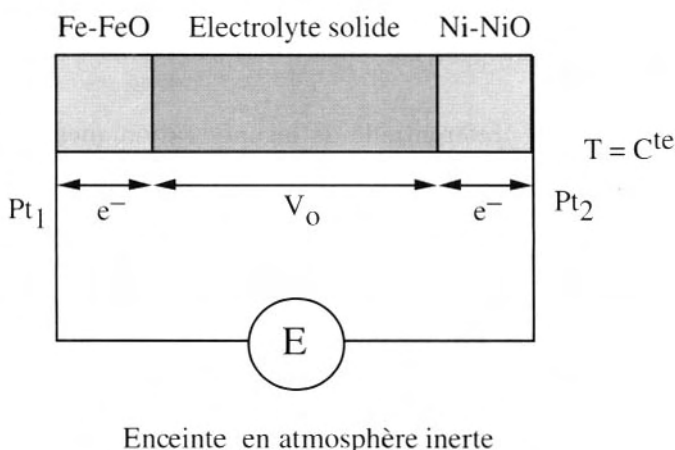


FIG. 13.3 – Un électrolyte de zircone dopée avec CaO ou avec de l'oxyde d'yttrium est serré entre deux électrodes composées chacune d'un métal et de son oxyde. Ces électrodes sont reliées à un voltmètre par l'intermédiaire d'un fil de platine. Chaque électrode est en équilibre avec une pression partielle d'oxygène ce qui impose un gradient de potentiel chimique. Il y a maintien d'un état stationnaire et apparition d'un gradient de potentiel électrostatique se traduisant par une force électromotrice lue sur le voltmètre.

d'où la variation d'enthalpie libre standard : $\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T) = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2}$

Cette pile sera symbolisée par :



L'électrode répertoriée (1) est, dans notre exemple, constituée du couple Fe/FeO en équilibre avec la pression $(P_{O_2})_1$; l'électrode (2) est constituée du couple Ni/NiO en équilibre avec la pression $(P_{O_2})_2$. Expérimentalement, $(P_{O_2})_2 > (P_{O_2})_1$. Si ces pressions sont très faibles, inférieures à 10^{-10} atm., la pile peut se trouver dans une enceinte unique, sinon il est nécessaire de séparer les électrodes car il pourrait y avoir un transfert d'oxygène de l'électrode à P_{O_2} élevée vers l'électrode à faible P_{O_2} , par l'intermédiaire de la phase gazeuse. En l'absence de toute circulation de courant, on mesure une différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre les deux électrodes. Ce comportement est celui d'un phénomène complexe (cf. chapitre 10) :

Le gradient de potentiel chimique de l'oxygène $\nabla\mu_{O_2}$, créé par la différence de P_{O_2} entre les deux électrodes, a induit un gradient de potentiel électrostatique $\nabla\Phi$.

Par convention, la force électromotrice (fem) E de cette pile, mesurée entre le platine (1) et le platine (2), est :

$$E = \Phi(\text{Pt}_2) - \Phi(\text{Pt}_1) \quad (13.9)$$

en multipliant par $F = 1$ faraday, il vient :

$$FE = F\Phi(\text{Pt}_2) - F\Phi(\text{Pt}_1)$$

Cette différence est égale à $\bar{\mu}_e(\text{Pt}_1) - \bar{\mu}_e(\text{Pt}_2)$. En effet, puisque $Z = -1$, le potentiel électrochimique des électrons a pour expression :

$$\tilde{\mu} = \mu_e - F\Phi \quad (13.10)$$

Or, dans le cas considéré, il s'agit du même métal, en l'occurrence le platine ; le potentiel chimique est le même en 1 et en 2. On a donc la relation fondamentale :

$$FE = F\Phi(\text{Pt}_2) - F\Phi(\text{Pt}_1) = \tilde{\mu}_e(\text{Pt}_1) - \tilde{\mu}_e(\text{Pt}_2) \quad (13.11)$$

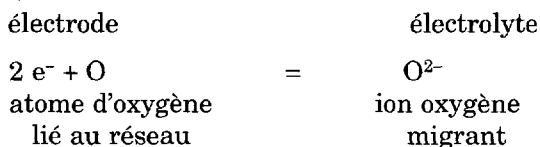
Règle : La force électromotrice d'une pile est égale à la différence des potentiels électrochimiques des électrons dans l'électrode 1 et l'électrode 2.

Si l'on évite le transfert d'oxygène entre les deux électrodes, la fem de la pile reste constante dans le temps et aucun courant ne circule dans le circuit extérieur. Le système est dans un régime stationnaire. En effet, les porteurs de charges dans l'électrolyte solide sont les ions O^{2-} susceptibles de se mouvoir sous l'action de deux forces : $\nabla\mu(O_2)$, imposé par les deux électrodes, et $\nabla\Phi$, résultant du couplage. Si aucun courant ne circule, c'est parce que ces deux forces se compensent et l'on a :

$$\boxed{\nabla\tilde{\mu}_{O^{2-}} = \nabla\mu_{O^{2-}} - 2F\nabla\Phi = 0} \quad (13.12)$$

Dans un électrolyte solide placé dans une pile à l'équilibre, le gradient de potentiel électrochimique de l'ion responsable de la conduction ionique est nul.

A chaque interface électrode-électrolyte, on peut considérer un *équilibre virtuel* :



On montre que la condition d'équilibre est alors :

$$2\tilde{\mu}_e + \mu_O = \tilde{\mu}_{O^{2-}} \quad (13.13)$$

On remarque que c'est la condition d'équilibre déjà vue : $\sum v_i \mu_i = 0$, avec les potentiels électrochimiques qui remplacent les potentiels chimiques des espèces migrantes chargées (électrons et ions). Cet équilibre est réalisé aux deux interfaces avec les deux équilibres virtuels correspondants, d'où :

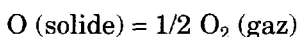
$$\tilde{\mu}_e(1) = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O_2}(1) - \frac{1}{2} \mu_O(1)$$

et
$$\tilde{\mu}_e(2) = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O_2}(2) - \frac{1}{2} \mu_O(2)$$

En portant ces deux expressions dans la relation (13.11) et en raison de la constance du potentiel électrochimique des ions oxygène, on obtient :

$$FE = \frac{1}{2} \mu_O(2) - \frac{1}{2} \mu_O(1) \quad (13.14)$$

En écrivant la condition d'équilibre entre l'oxygène dans chacun des réseaux d'électrode et l'oxygène dans le gaz en équilibre avec l'électrode correspondante, on a :



d'où
$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2} \quad \text{avec} \quad \mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln P_{\text{O}_2}$$

Le potentiel chimique standard de l'oxygène $\mu_{\text{O}_2}^{\circ}$ étant le même dans les deux électrodes, la relation (13.14) devient :

$$FE = \frac{RT}{4} \left[\ln P_{\text{O}_2}(2) - \ln P_{\text{O}_2}(1) \right]$$

On obtient alors l'expression de la fem de cette pile :

$$E \text{ (volt)} = \frac{RT}{4F} \left[\ln \frac{P_{\text{O}_2}(2)}{P_{\text{O}_2}(1)} \right] \quad (13.15)$$

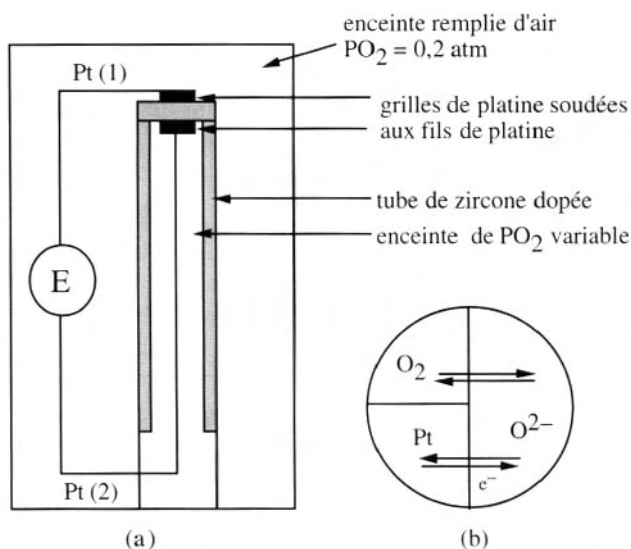
Remarque : Il apparaît une différence de potentiel (ddp), dite de Galvani, à chaque fois que l'on met en contact deux solides différents. Elle est impossible à mesurer. C'est la raison pour laquelle toute ddp doit être mesurée entre deux points d'un même métal et que l'on soude aux deux électrodes des fils de même nature, en l'occurrence du platine, métal noble.

2 Pile à gaz. Sondes à oxygène

La pile la plus simple peut être constituée d'un simple tube fermé de zirconie dopée formant deux compartiments séparés (cf. figure 13.4a). A l'extrémité fermée du tube, de part et d'autre de la paroi, on fait adhérer une grille de platine ou l'on procède à un badigeonnage de laque de platine, formant un dépôt poreux. Ces électrodes de platine permettent les échanges d'oxygène et d'électrons entre l'atmosphère gazeuse et l'électrolyte solide. La réaction globale :



qui se faisait initialement entre deux solides, l'électrode et l'électrolyte, va se faire maintenant au contact de trois phases, entre trois entités : les ions dans l'électrolyte, les électrons dans le platine et l'oxygène non ionisé dans le gaz. On a proposé le modèle de contact triple pour interpréter le processus d'échange schématisé sur la figure 13.4b. Les deux côtés du tube sont à des pressions d'oxygène différentes et, si l'une des pressions est celle de l'air, elle sert de



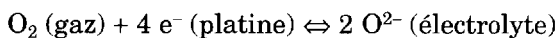
Pile à gaz contenant deux atmosphères différentes. Les échanges gazeux se font au travers des grilles de platine

FIG. 13.4 – Une pile à gaz (a) est constituée d'un tube d'électrolyte de zircone dopée et les électrodes sont des grilles de platine. Les échanges sont schématisés en (b).

référence. La mesure de la fem de cette pile permet alors de connaître la valeur de l'autre pression d'oxygène. On a ainsi fabriqué une sonde à oxygène. Ce type de sonde est très utilisé dans l'industrie, par exemple :

- en métallurgie, pour mesurer la pression d'oxygène au-dessus des creusets de traitement des minerais ou d'élaboration des aciers, afin de contrôler l'admission de méthane dans l'atmosphère réactionnelle ;
- dans les automobiles, pour contrôler la composition des gaz d'échappement et, après traitement de cette information, pour ajuster la composition des gaz réactionnels de manière à optimiser la combustion et limiter la pollution (sonde λ).

Dans les deux cas, la pression d'oxygène de référence est celle de l'air et les équilibres d'électrodes sont :



3 Piles à combustible utilisées comme générateur

La pile à combustible la plus simple, et en fait la seule qui soit actuellement opérationnelle, est la pile dans laquelle on effectue électrochimiquement la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène. C'est le schéma précédent, avec de l'air dans un compartiment et de l'hydrogène (ou de l'oxyde de carbone, du méthane ou du méthanol) dans l'autre, représenté sur la figure 13.5. Les processus sont les suivants :

électrode réductrice (anode)	électrode oxydante (cathode)	réaction globale
$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
$\text{CH}_4 + 4 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

L'objectif, dans les prochaines années, est de réaliser des piles dans lesquelles on pourra brûler des hydrocarbures, du méthanol ou de l'éthanol. Actuellement, seul l'hydrogène est utilisé car il n'empoisonne pas les électrodes.

Des résultats précédents, on peut déduire la méthode pour exprimer la fem d'une pile :

- on pose $FE = F (\Phi_2 - \Phi_1) = \tilde{\mu}_e (Pt_1) - \tilde{\mu}_e (Pt_2)$;
- on écrit les équilibres virtuels aux interfaces électrolyte solide-électrode, sous forme d'égalité entre potentiels chimiques et électrochimiques ;
- on exprime le potentiel électrochimique des électrons à chaque interface en fonction des autres potentiels, que l'on porte dans l'expression de E ;
- la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction globale et la fem de la pile sont reliées par :

$$\Delta G = n FE$$

où n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

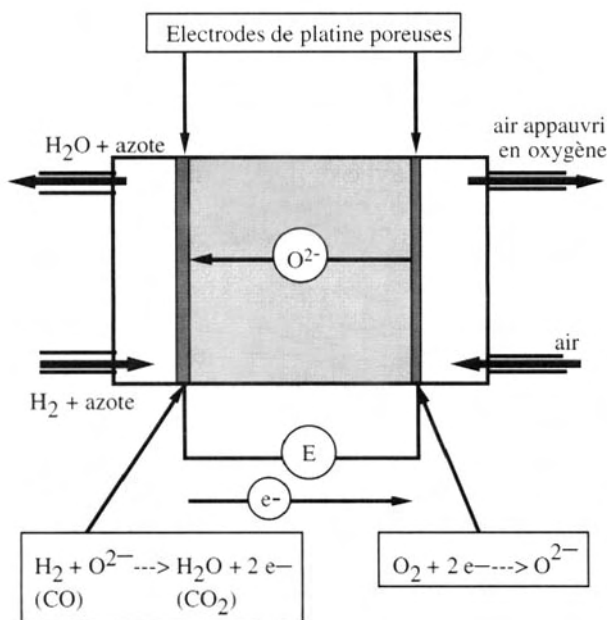
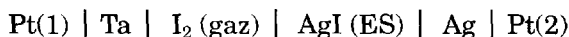


FIG. 13.5 – Une pile à combustible est une pile utilisée comme générateur que l'on fait donc débiter. Un carburant (hydrogène, monoxyde de carbone, méthane...), circulant dans le compartiment de gauche, est oxydé par l'oxygène qui provient du compartiment de droite, sous forme d'ion O^{2-} , traversant l'électrolyte. Le rendement est beaucoup plus grand que dans une machine thermique.

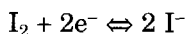
4 Piles à ions Ag^+

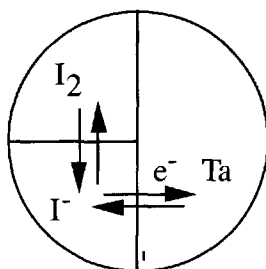
Une telle pile est représentée sur la figure 13.6. Elle comprend un conteneur en tantale qui joue le rôle d'électrode métallique. Ce conteneur est fermé par une plaque isolante au travers de laquelle passe un barreau d'argent pénétrant dans une masse d'iodure d'argent. Au contact du tantale se trouve un cristal d'iode qui, par sublimation, impose une pression de vapeur d'iode. Le tantale métal assure la circulation des électrons. Cette pile est schématisée ainsi :



Les équilibres correspondant aux électrodes indexées sur la figure sont alors :

Electrode 1.





Contact triple entre les ions I^- de l'électrolyte, l'iode gazeux et les électrons du tantale.

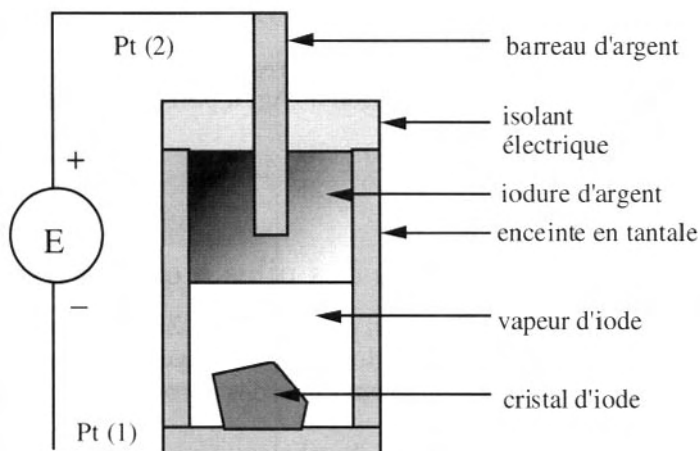


FIG. 13.6 – Pile faisant intervenir l'iodure d'argent comme électrolyte. Les ions Ag^+ et I^- sont impliqués tous les deux dans les mécanismes de transport.

$$\text{d'où} \quad \mu_{I_2} + 2\tilde{\mu}_e = 2\tilde{\mu}_{I^-} \quad \text{et} \quad \tilde{\mu}_e(1) = \tilde{\mu}_{I^-} - \frac{1}{2}\mu_{I_2}$$



$$\text{d'où} \quad \mu_{Ag} = \tilde{\mu}_{Ag^+} + \tilde{\mu}_e \quad \text{et} \quad \tilde{\mu}_e(2) = \mu_{Ag} - \tilde{\mu}_{Ag^+}$$

L'application de la relation (13.11) permet d'exprimer la fem de la pile, d'où :

$$FE = \tilde{\mu}_{I^-} + \tilde{\mu}_{Ag^+} - \frac{1}{2}\mu_{I_2} - \mu_{Ag}$$

On peut remarquer que $(\text{Ag}^+ + \text{I}^-)$ représente en fait AgI , si bien que l'on peut écrire :

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}_{\text{I}^-} = \mu_{\text{AgI}}$$

et

$$\text{FE} = \mu_{\text{AgI}} - \mu_{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2}$$

Ag et AgI sont des solides purs et leur potentiel chimique se limite à leur potentiel chimique standard. L'iode est gazeux dans la réaction qui concerne la pile et son potentiel chimique dépend aussi de sa pression. On a donc :

$$\text{FE} = \mu_{\text{AgI}}^\circ - \mu_{\text{Ag}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2}^\circ - \frac{1}{2} \text{RT} \ln P_{\text{I}_2}$$

Le terme dépendant des potentiels correspond, en fait, à la variation d'enthalpie libre standard de formation de AgI à partir des éléments, d'où :

$$E = \frac{\Delta G_f^\circ(\text{AgI})}{F} - \frac{\text{RT}}{2F} \ln P_{\text{I}_2}$$

5 Conditions d'utilisation des piles à oxygène

Considérons un cas pratique qui est celui de la Zircone ZrO_2 . C'est un isolant à température ambiante. Lorsque cet oxyde est porté à haute température, deux processus peuvent créer des porteurs et le rendre conducteur.

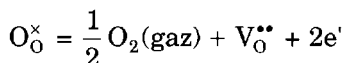
a) La formation de défauts de Schottky :

$$0 = V_{\text{Zr}}^{4'} + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \quad (\text{constante d'équilibre } K_S)$$

b) L'ionisation intrinsèque :

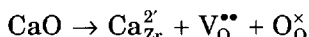
$$0 = e' + h^\bullet \quad (\text{constante d'équilibre } K_i)$$

Nous avons vu que si $K_S \gg K_i$, le processus a) l'emporte sur le processus b) et le matériau est un conducteur ionique intrinsèque. Mais, lorsque la pression d'oxygène diminue, il y a départ d'oxygène et formation simultanée de lacunes anioniques et d'électrons suivant la réaction :



avec une dépendance en P_{O_2} de $-1/6$ pour la concentration en lacunes et en électrons n . L'apparition de porteurs électroniques rend le matériau **conducteur mixte**, avec une conduction électronique

dominante puisque ces porteurs se déplacent beaucoup plus rapidement que les ions. D'une manière générale, on peut admettre que le conducteur est considéré comme conducteur ionique tant que le rapport σ_i / σ_e des conductivités ionique σ_i et électronique σ_e est supérieur à 100. Pour maintenir une forte conductivité ionique, il est nécessaire de créer un grand nombre de lacunes anioniques sans libérer d'électrons. Pour cela, il suffit de doper ZrO_2 par CaO ou Y_2O_3 . Dans le cas de CaO , on a le processus :



On a reporté, sur la figure 13.7, la dépendance de la concentration en lacunes et en électrons (n) dans ZrO_2 en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} . Si l'oxyde est pur, la concentration en lacunes dépend de l'équilibre de Schottky et correspond à un très faible domaine de P_{O_2} . L'incorporation de CaO augmente fortement la concentration en lacunes et fait rétrograder la concentration électronique. On augmente ainsi fortement le domaine de P_{O_2} dans lequel la concentration lacunaire l'emporte sur la concentration électronique (domaine extrinsèque). L'analyse de cette figure montre que, pour les pressions

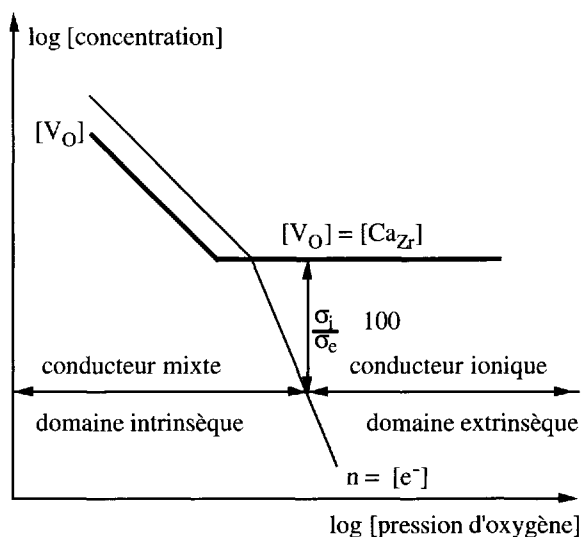


FIG. 13.7 – Evolution de la concentration des lacunes d'oxygène et des électrons, en fonction de la pression d'oxygène, dans la zircone dopée à l'oxyde de calcium CaO . Il se dégage deux domaines. L'un, extrinsèque, à conduction majoritairement ionique et l'autre, intrinsèque, où le départ d'oxygène du réseau crée des lacunes anioniques et l'apparition d'électrons conduisant à un conducteur mixte.

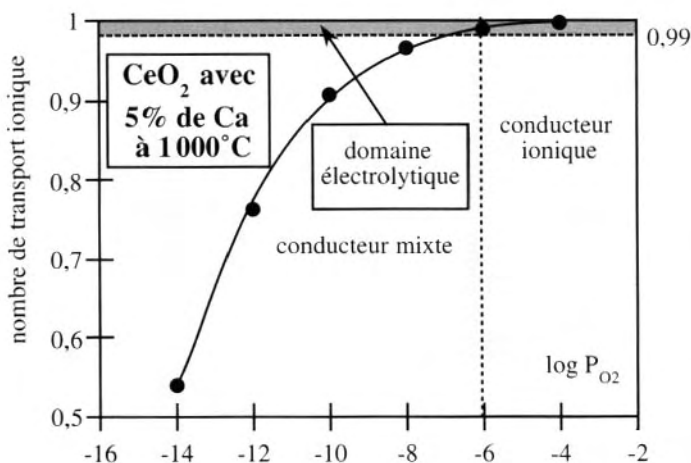
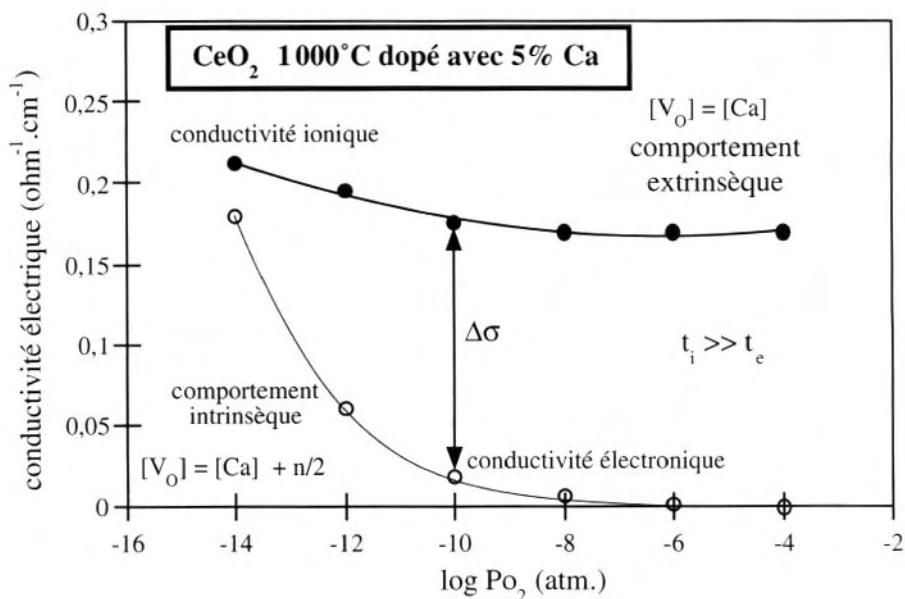


FIG. 13.8 – Evolution des conductivités ionique et électronique dans l'oxyde de cérium dopé à 5 % de calcium. On voit qu'il apparaît deux domaines. Pour une pression d'oxygène supérieure à 10^{-7} atm., le nombre de transport ionique est supérieur à 0,99 et le matériau peut être considéré comme un conducteur ionique. Pour les pressions inférieures, la conductivité électronique n'est plus négligeable : le matériau est devenu un conducteur mixte.

d'oxygène les plus « élevées » (par exemple de 1 à 10^{-16} atm. à $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$), la concentration des lacunes anioniques est largement supérieure à celle des électrons. Mais, au fur et à mesure que cette pression baisse, il se forme des lacunes intrinsèques accompagnées de la libération d'électrons. Lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment basse, la concentration des lacunes intrinsèques (et d'électrons) n'est plus négligeable devant la concentration des lacunes extrinsèques. Lorsque le rapport des conductivités ionique et électronique atteint la valeur 100 , le nombre de transport ionique n'est plus égal à l'unité. Un début de court-circuit interne, que nous décrirons plus loin, se produit et le matériau ne peut plus être utilisé à des fins électrolytiques.

Un autre cas qui a été très étudié, en vue d'applications électrolytiques, est celui du dioxyde de cérium. On a reporté, sur la figure 13.8, les conductivités ionique et électronique de CeO_2 (dopé à 5% de Ca) à $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression d'oxygène, ainsi que la variation du nombre de transport ionique. Ce dernier devient inférieur à $0,99$ pour P_{O_2} voisin de 10^{-6} atm. C'est au-dessus de cette valeur que l'oxyde peut être considéré comme utilisable en tant qu'électrolyte solide. Cette frontière $t_i = 0,99$, délimitant le domaine électrolytique, a été reportée sur la figure 13.9. C'est la zircone dopée qui est habituellement utilisée, car son

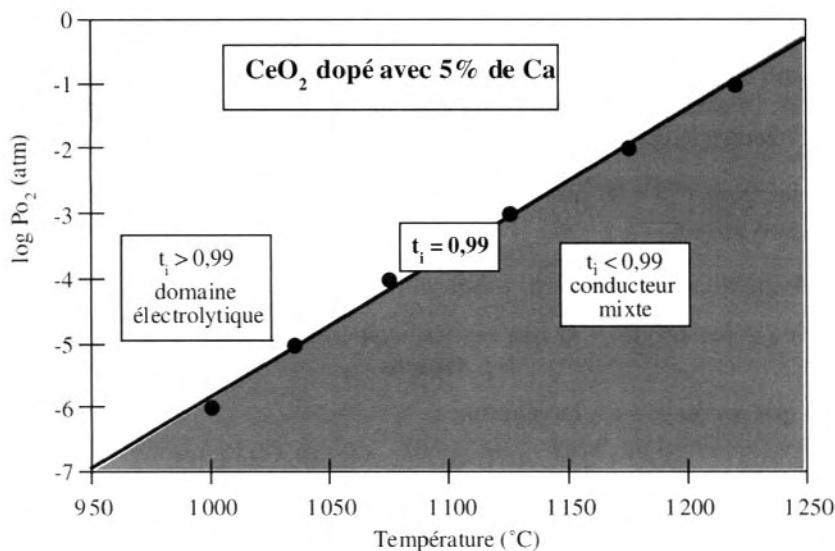


FIG. 13.9 – Les points correspondant à un nombre de transport ionique égal à $0,99$ sont reportés en fonction de la température et de la pression d'oxygène pour CeO_2 dopé avec CaO . On définit ainsi un domaine électrolytique pour $t_i > 0,99$.

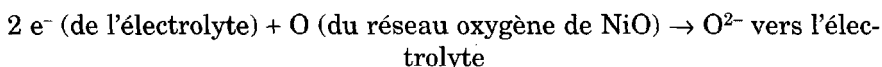
nombre de transport ionique est supérieur à 0,99 pour des pressions d'oxygène comprises entre une atmosphère et des valeurs de l'ordre de 10^{-24} à 10^{-18} atm., entre 700 et 1 100 °C. Pour des pressions plus basses, on utilise de la thorine ThO_2 yttrée.

13.5 Les conducteurs mixtes. Propriétés de transport

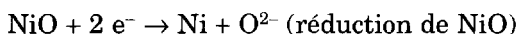
Ce sont des solides dans lesquels deux entités différentes (électronique et ionique) peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Les oxydes non-stœchiométriques sont des conducteurs mixtes par lacunes d'oxygène et électrons ou lacunes métalliques et trous. C'est aussi le cas des sulfures comme Cu_2S . Ces composés ne peuvent être utilisés comme électrolytes solides car la présence de porteurs de charges électroniques induit un court-circuit interne. C'est le cas d'une pile dont l'électrolyte est à base de zircone, lorsque la pression d'oxygène devient très faible (10^{-20} atm.) et qu'il apparaît simultanément des lacunes d'oxygène et des électrons. Une telle pile est schématisée sur la figure 13.10. Les processus qui se produisent sont les suivants :

- l'oxygène sous forme ionique va diffuser de l'électrode (2) où son potentiel est le plus élevé vers l'électrode (1) où son potentiel est le plus faible. Cette diffusion est favorisée par les lacunes anioniques qui se propagent en sens inverse. Pour garder la neutralité électrique de l'électrolyte, les électrons vont alors diffuser de l'électrode (1) vers l'électrode (2) ;
- les processus d'interface électrode-électrolyte (ES) sont alors les suivants :

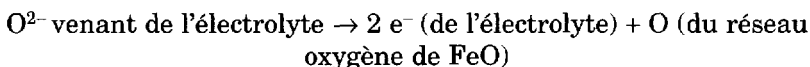
A l'interface électrode (2) – ES :



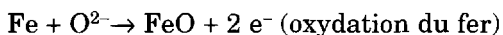
ce qui correspond à la réaction :



A l'interface électrode (1) – ES :



d'où la réaction :



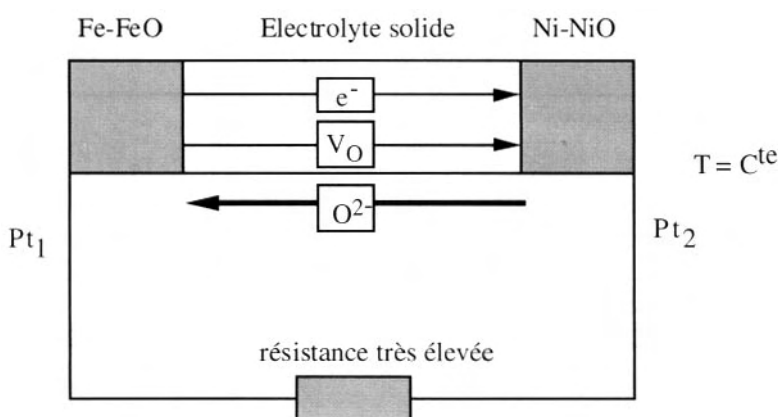
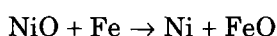


FIG. 13.10 – Pile de la figure 13.3 quand l'électrolyte est un oxyde conducteur mixte. La présence d'électrons dans l'électrolyte correspond à un court-circuit interne. Les électrons vont dans le même sens que les lacunes anioniques et en sens inverse des ions oxygène.

La réaction chimique globale qui se produit est donc :



1 Mesure directe de la conductivité dans les oxydes

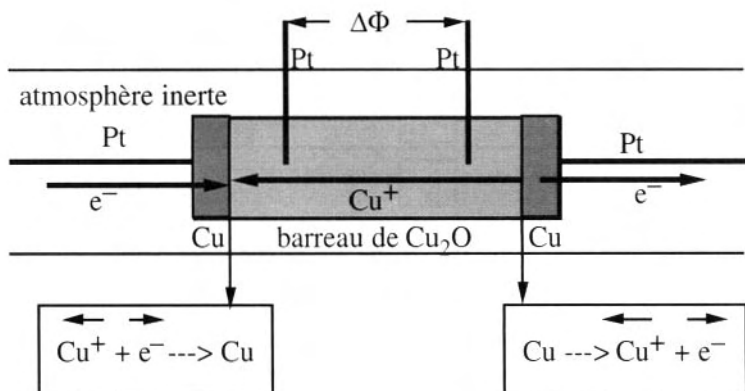
La conductivité totale σ peut être mesurée à partir de la densité de courant i (flux de charges) définie à partir de la loi d'Ohm, en régime stationnaire, c'est-à-dire avec i et $\nabla\Phi$ maintenus constants :

$$\sigma = \left(\frac{-i}{\nabla\Phi} \right)_{stat}$$

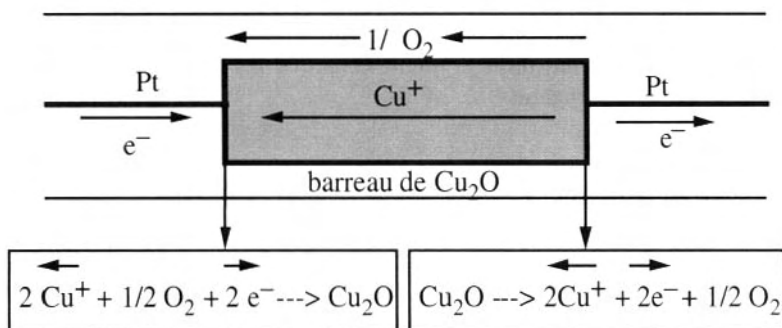
Quand un courant passe à travers un conducteur mixte, des réactions électrochimiques se produisent aux interfaces électrodes-conducteur mixte se traduisant par des modifications de composition.

a) Mesure à composition constante

Il faut que l'échantillon soit de composition uniforme pour éviter d'éventuels gradients de potentiels chimiques. En effet, considérons



- a) Barreau d'oxyde cuivreux maintenu à composition constante par la présence de cuivre métal à ses deux extrémités, dans une atmosphère inerte.



- b) Barreau d'oxyde cuivreux maintenu à pression d'oxygène constante. Le transfert d'électrons est compensé par un échange d'oxygène avec l'atmosphère gazeuse.

FIG. 13.11 – Deux montages utilisés pour mesurer la conductivité totale de l'oxyde mixte Cu_2O .

un barreau d'oxyde cuivreux, Cu_2O , aux extrémités duquel on a soudé des fils de platine. L'ensemble est porté à 500°C , dans une atmosphère de gaz inerte pour éviter l'oxydation en CuO , oxyde cuivrique. On fait alors circuler un courant par les fils de platine. A l'interface Pt-oxyde par laquelle arrivent les électrons, il y a réduction des ions Cu^+ en Cu qui circulent dans l'oxyde, tandis qu'à l'autre extrémité, les atomes de Cu redonnent des ions Cu^+ en libérant des électrons.

La conséquence de ce processus d'oxydoréduction des ions cuivre est qu'en régime stationnaire, seuls les électrons peuvent être échangés et qu'il apparaît un gradient de composition dans le barreau de cuivre. Pour éviter l'apparition de ce gradient de composition, on place, à chaque extrémité du barreau, un bloc de cuivre métal (figure 13.11a). La mesure de la conductivité se fait par l'intermédiaire de deux électrodes de platine. A chacune des extrémités du barreau, la présence de cuivre métal impose un équilibre $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$, donc une stœchiométrie constante. Les électrodes peuvent alors échanger non seulement des électrons avec Cu_2O , mais aussi des ions Cu^+ qui sont transportés dans le barreau en sens contraire des électrons. Du cuivre passe ainsi d'une électrode à l'autre.

b) Mesure à pression d'oxygène constante

Une autre approche consiste à effectuer ce type de mesure sous $P_{\text{O}_2} = \text{constante}$. Dans ces conditions, le potentiel chimique de l'oxygène ainsi que la composition O/Cu , sont constants. Les électrodes vont alors échanger non seulement des électrons mais aussi de l'oxygène. Ces processus sont schématisés sur la figure 13.11.b :

- à droite, l'oxyde cuivreux perd des ions O^{2-} qui libèrent de l'oxygène gazeux, tandis que les électrons sortent par le fil de platine de conduction. Les ions Cu^+ vont alors circuler de la droite vers la gauche ;
- à gauche, l'oxygène excédentaire, provenant de l'électrode de droite par l'intermédiaire de la phase gazeuse, donne naissance à des ions O^{2-} qui vont reformer Cu_2O avec les ions Cu^+ circulant dans le barreau.

Dans ces deux cas, on peut déterminer la conductivité de l'échantillon à partir du courant et de la différence de potentiel mesurée entre deux points de la phase solide.

2 Mesure des conductivités partielles

En général, on mesure l'une ou l'autre des conductivités, ionique ou électronique, dans le cas où il n'y a que deux types de porteurs, en empêchant la circulation de l'un des porteurs à l'aide d'électrodes dites bloquantes. Ainsi, les métaux sont des électrodes bloquantes pour les ions, tandis que les électrolytes solides sont des électrodes bloquantes pour les électrons.

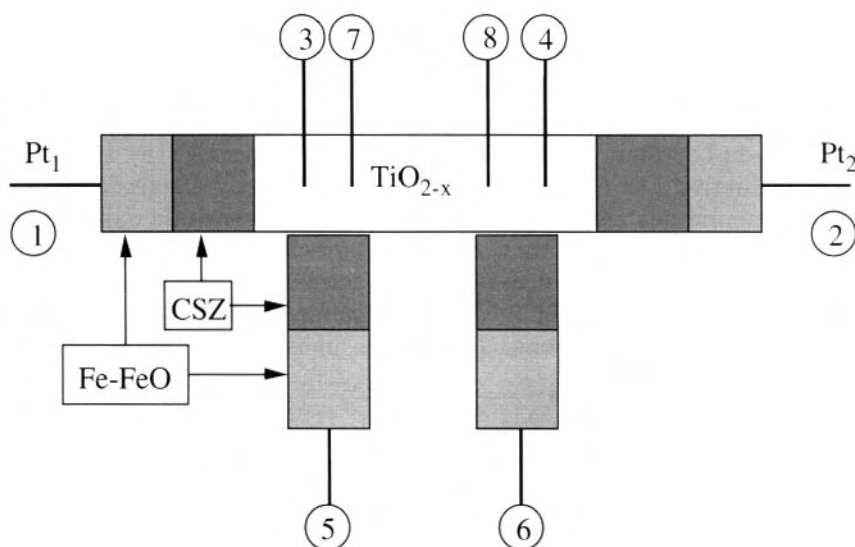


FIG. 13.12 – Montage symétrique pour mesurer les conductivités électronique et ionique partielles. La zircone stabilisée à l'oxyde de calcium (CSZ = *calcia stabilized zirconia*) est une électrode bloquante pour les électrons.

Prenons le cas du dioxyde de titane réduit, conducteur mixte par les lacunes d'oxygène créées et les électrons. Pour mesurer les conductivités partielles, on réalise le dispositif symétrique de la figure 13.12. Les entités mobiles sont les ions O^{2-} , référencés (1), et les électrons, référencés (2). Les équations de flux en milieu isotherme (simplifiées par C. Wagner) sont, pour les ions :

$$J_1 = L_{11}\nabla\tilde{\mu}_1 + L_{12}\nabla\tilde{\mu}_2 \quad (13.16)$$

et pour les électrons :

$$J_2 = L_{22}\nabla\tilde{\mu}_2 + L_{21}\nabla\tilde{\mu}_1 \quad (13.17)$$

a) Mesure de la conductivité électronique σ'_2

On fait passer le courant i par les fils de platine (3) et (4) et l'on mesure une différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre les fils de platine (7) et (8). Connaissant l'écart entre ces fils, on peut introduire le gradient $\nabla\Phi$. Initialement, toutes les espèces se déplacent mais les ions sont rapidement bloqués au contact des fils de platine, si bien qu'en régime stationnaire, on a :

$$J_1 = 0 \text{ d'où } \nabla\tilde{\mu}_1 = -\frac{L_{12}\nabla\tilde{\mu}_2}{L_{11}} \text{ et } i = i_2 = -J_2F$$

En combinant les relations 13.16 et 13.17, il vient alors :

$$J_2 = (L_{22} - L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}}) \nabla \tilde{\mu}_2 = -\frac{i}{F} \text{ avec } L_{21} = L_{12} \text{ (Onsager)}$$

Comme les mesures sont prises entre deux fils de platine, le potentiel chimique des électrons est le même et l'on a $\nabla \tilde{\mu}_2 = -F \nabla \Phi$. On définit alors une conductivité électronique σ'_2 , en l'absence de conductivité ionique, que l'on obtient par mesure de i et $\nabla \Phi$ sous très faible courant :

$$\sigma'_2 = -\left(\frac{i}{\nabla \Phi}\right)_{i \rightarrow 0}$$

soit

$$\sigma'_2 = -\left(\frac{i}{\nabla \Phi}\right) = \frac{F \nabla \tilde{\mu}_2 \left(L_{22} - L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}}\right)}{\nabla \Phi} \quad (13.18)$$

b) Mesure de la conductivité ionique σ'_1

Lorsqu'on fait circuler le courant entre les fils de platine (1) et (2), les électrons circulent dans le platine et dans les électrodes Fe-FeO, mais sont arrêtés par la zircone qui, en tant que conducteur ionique, est une électrode bloquante pour les électrons. Le transfert de charges électriques va se faire alors par les ions qui prennent la relève des électrons (cf. figure 13.13).

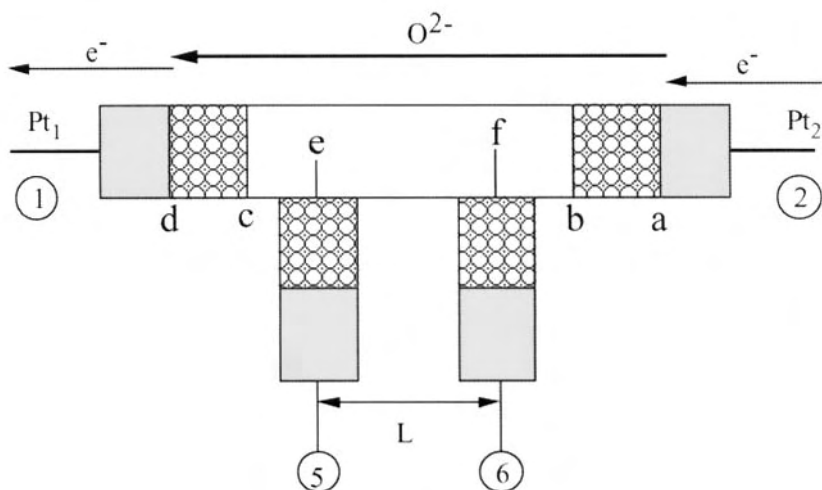


FIG. 13.13 – Mesure de la conductivité ionique dans le dioxyde de titane, conducteur mixte. Les électrodes de mesures de potentiel sont distantes de L .

Supposons que les électrons arrivent par l'électrode (2). Les réactions successives qui se produisent aux interfaces sont les suivantes (figure 13.13) :

- interface a : $2e^- + O$ (du réseau oxygène de FeO) $\rightarrow O^{2-}$ (réduction de FeO en Fe) ;
- interface b : $O^{2-} \rightarrow O$ (du réseau oxygène de TiO_2) + $2e^-$ (oxydation de TiO_{2-x}).

Dans TiO_{2-x} , circulent simultanément les ions et les électrons, mais les électrons sont arrêtés par la zircone à l'interface c, d'où les réactions :

- interface c : O (du réseau oxygène de TiO_2) + $2e^- \rightarrow O^{2-}$ (réduction de TiO_{2-x}) ;
- interface d : $O^{2-} \rightarrow 2e^- + O$ (du réseau oxygène de FeO) (oxydation du fer).

On a donc :
$$\Delta\Phi_{6-5} = \Phi(Pt_6) - \Phi(Pt_5) = \frac{1}{F} [\tilde{\mu}_e(5) - \tilde{\mu}_e(6)]$$

Le couple Fe-FeO est aussi un conducteur électronique, en même temps qu'il impose une pression d'oxygène constante, si bien que :

- d'une part : $F\Delta\Phi = \tilde{\mu}(El_5) - \tilde{\mu}(El_6)$
où El_5 et El_6 sont les couples Fe-FeO utilisés comme électrodes en 5 et 6.

- d'autre part, à chaque interface électrode-électrolyte solide on a :

$$2e^- + O = O^{2-} \text{ d'où } 2\tilde{\mu}_e + \mu_O = \tilde{\mu}_{O^{2-}}$$

d'où, en remplaçant $\tilde{\mu}_e$ dans $F\Delta\Phi$, il vient :

$$F\Delta\Phi = \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} - \frac{1}{2} \mu_O \right] (5) - \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} - \frac{1}{2} \mu_O \right] (6)$$

or, le potentiel chimique de l'oxygène est le même en (5) et (6) car ce sont les mêmes électrodes, donc :

$$F\Delta\Phi = \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right] (5) - \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right] (6)$$

On sait que si les deux piles ne débitent pas, c'est parce que $\tilde{\mu}_{O^{2-}}$ est constant dans chaque électrolyte solide. Donc, si l'on prend deux points e et f dans l'oxyde mixte :

$$F\Delta\Phi = \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right] (e) - \left[\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O^{2-}} \right] (f)$$

soit

$$F\Delta\Phi = \left[\frac{1}{2} \mu_{O^{2-}} - 2F\Phi \right](e) - \left[\frac{1}{2} \mu_{O^{2-}} - 2F\Phi \right](f)$$

Si le courant de mesure est très faible, l'oxyde reste homogène et $\tilde{\mu}_{O^{2-}}(e) = \tilde{\mu}_{O^{2-}}(f)$. On dit qu'il y a équilibre local. Par conséquent, en l'absence de gradient de potentiel de l'oxygène, on a :

$$F\Delta\Phi = F(\Phi_f - \Phi_e)$$

La mesure de la différence de potentiel entre (5) et (6) donne bien la différence de potentiel entre e et f, qui est due uniquement à la circulation des ions. La connaissance de L, distance entre les électrodes, permet d'estimer alors le gradient de potentiel.

c) Mesure du nombre de transport ionique par la méthode des piles. Fem d'une pile dont l'électrolyte est un conducteur mixte

Considérons à nouveau la pile de la figure 13.10 dans laquelle la zircone a été remplacée par un conducteur mixte. Le court-circuit interne se traduit par une migration de l'oxygène de l'électrode Ni-NiO vers l'électrode Fe-FeO et un transfert d'électrons en sens inverse. Il se produit ainsi un état stationnaire avec une fem constante, mais inférieure à la valeur obtenue en présence d'un conducteur ionique pur. Cette pseudo-pile est néanmoins utilisée pour déterminer le nombre de transport ionique du conducteur mixte.

Si l'on affecte de l'indice 1 les grandeurs relatives aux ions et de l'indice 2 les porteurs électroniques, on obtient, en circuit ouvert, une intensité nulle dans le circuit extérieur $i = 0$. En raison de la présence d'un gradient de potentiel chimique de l'oxygène, il apparaît un flux d'ions O^{2-} compensé par un flux d'électrons. D'où :

$$J_2 = -2 J_1$$

Des deux relations 13.16 et 13.17 donnant les flux anionique et électronique et de la relation précédente, on déduit :

$$\nabla \tilde{\mu}_1 = \left(\frac{L_{22} + 2L_{21}}{2L_{11} + L_{21}} \right) \nabla \tilde{\mu}_2$$

Si l'on considère à nouveau les équilibres virtuels à chacune des interfaces électrode-électrolyte, traduisant le changement de type de porteurs :



il vient :

$$\nabla \tilde{\mu}_1 = \nabla \mu_O + 2 \nabla \tilde{\mu}_2$$

D'autre part, la fem de la pile définie par $FE = \tilde{\mu}_2(1) - \tilde{\mu}_2(2)$ peut se

mettre sous la forme :

$$FE = \int_2^1 \left(\frac{d\tilde{\mu}_2}{dz} \right) dz = \int_2^1 \nabla \tilde{\mu}_2 dz$$

où z est la direction de propagation des espèces chargées. Les différentes égalités précédentes conduisent à la relation :

$$\begin{aligned}\nabla\mu_0 &= - \left[\frac{2(2L_{11} + L_{12}) + (L_{22} + 2L_{12})}{2L_{11} + L_{12}} \right] \nabla\tilde{\mu}_2 \\ &= - \left[\frac{1}{A} \right] \nabla\tilde{\mu}_2\end{aligned}$$

D'autre part, la loi d'Ohm, reliant la densité de courant i au gradient de potentiel électrostatique $\nabla\Phi$, donne :

$$i_1 = -\sigma_1 \nabla\Phi = 2 F J_1$$

et

$$i_2 = -\sigma_2 \nabla\Phi = F J_2$$

d'où l'expression du nombre de transport ionique des ions oxygène :

$$t_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} = \frac{2J_1}{2J_1 + J_2} = 2A$$

Enfin, en faisant apparaître l'équilibre entre l'oxygène dans l'oxyde MO (FeO ou NiO) et l'oxygène dans la phase gazeuse, on écrit :

$$\text{O (oxyde)} = 1/2 \text{ O}_2 \text{ (gaz)}$$

d'où

$$\nabla\mu_0 = \frac{1}{2} \nabla\mu_{\text{O}_2}$$

Des relations précédentes, on déduit :

$$FE = \int_2^1 \nabla\tilde{\mu}_2 dz = \int_2^1 A \nabla\mu_0 dz = \frac{1}{2} \int_2^1 \nabla\tilde{\mu}_{\text{O}_2} dz$$

Le potentiel chimique de l'oxygène gazeux étant défini par :

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu^\circ + RT \ln P_{\text{O}_2}, \text{ il vient : } FE = \frac{1}{4} \int_2^1 t_1 \nabla(RT \ln P_{\text{O}_2}) dz$$

$$= \frac{1}{4} \int_2^1 t_1 \left(\frac{RT \ln P_{\text{O}_2}}{dz} \right) dz$$

d'où

$$E = \frac{RT}{4F} t_1 \ln \frac{P_{\text{O}_2}(2)}{P_{\text{O}_2}(1)} \quad (13.19)$$

On retrouve l'expression de la fem d'une pile à électrolyte solide multipliée par le nombre de transport ionique de l'oxygène. Pour déterminer ce

nombre de transport ionique, il suffit de fabriquer une pile dont l'électrolyte est un conducteur mixte (CM) et les électrodes, deux couples métal-oxyde. La fem de cette pile $E(\text{CM})$ comparée à la fem d'une pile constituée des mêmes électrodes et d'un véritable électrolyte solide à $t_i = 1$, soit $E(\text{ES})$, donne la valeur de t_i du conducteur mixte puisque $t_i = E(\text{CM}) / E(\text{ES})$. Ainsi, des mesures effectuées par cette méthode sur l'oxyde de Hafnium HfO_2 non dopé, à 1 300 °C, ont donné un nombre de transport ionique de 0,234.

d) Mesure du nombre de transport électronique par la méthode du blocage

On fait circuler un courant à l'aide de deux électrodes de platine dans un échantillon d'oxyde non-stœchiométrique contenant des ions O^{2-} et des électrons. Au temps $t = 0$, on mesure un courant I_i , puis on observe une décroissance de l'intensité, avec l'atteinte d'un palier correspondant à une intensité I_s constante, caractéristique d'un état stationnaire (cf. figure 13.14). Au début, tous les porteurs de charge participent à la conductivité définie par l'intensité initiale I_i , mais les ions sont rapidement bloqués aux électrodes de platine et l'intensité prend une valeur stationnaire I_s . Le nombre de transport électronique est alors déterminé par : $t_e = I_s / I_i$.

3 Application des conducteurs mixtes

Les dispositifs, constitués de deux cellules soumises à des pressions d'oxygène différentes, séparées par un conducteur mixte, conducteur par électrons et ions O^{2-} , permettent le transfert de l'oxygène de la cellule à pression la plus élevée vers la cellule à pression la plus basse. C'est ce qui a été tenté en effectuant la thermolyse de l'eau. L'eau, chauffée à très haute température (2 000 °C), par exemple dans un four solaire, se décompose

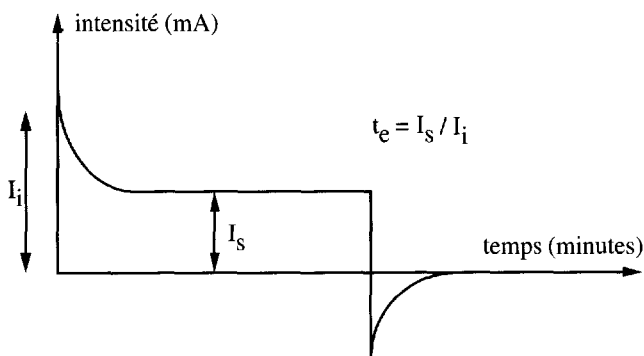


FIG. 13.14 – Le nombre de transport électronique $t_e = t_2$ est obtenu à partir de l'intensité initiale I_i et de l'intensité en régime stationnaire I_s .

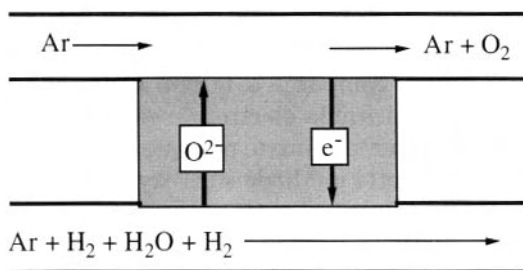


FIG. 13.15 – La thermolyse de l'eau conduit à sa décomposition partielle en hydrogène et oxygène. Ce dernier peut être séparé du mélange par un conducteur mixte dont la face opposée est soumise à un gaz exempt d'oxygène.

partiellement en oxygène et hydrogène. Le mélange gazeux $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{H}_2$, circulant dans une cellule en contact avec un conducteur mixte, peut perdre de l'oxygène si l'autre face du conducteur mixte est en contact avec une autre cellule exempte d'oxygène, mais contenant un gaz inerte (argon ou azote). Ce gaz se charge de l'oxygène qui a diffusé à travers le conducteur mixte. Un tel dispositif est schématisé sur la figure 13.15. On peut ainsi séparer les gaz de décomposition de l'eau et les stocker de manière à les faire réagir ultérieurement dans une pile à combustible.

13.6 Réactivité des solides

La plupart des réactions entre solides sont, en fait, des processus électrochimiques. En particulier, les réactions conduisant à des doubles décompositions ou aboutissant à la synthèse de phases complexes ne peuvent se faire qu'en raison de l'existence de défauts chargés, d'ions et de porteurs de charges électroniques. Les mécanismes de réaction peuvent être mis en évidence en étudiant la diffusion des espèces migrantes. La synthèse du sulfure d'argent par transfert d'argent a ainsi été analysée par C. Wagner dans le montage représenté sur la figure 13.16. Dans cette expérience, un bloc d'argent métallique est surmonté de deux lames de sulfure d'argent (I) et (II). La lame supérieure sert de fond à un creuset contenant du soufre liquide. L'ensemble est chauffé à 220 °C pendant une heure. On constate alors que la lame (I), au contact du soufre, a gagné 108 mg alors que la lame (II), au contact de l'argent, n'a gagné que 2 mg. On peut donc en déduire que c'est l'argent qui a circulé à travers les deux blocs de sulfure, pour aller réagir avec le soufre à la surface de la lame (I) selon un mécanisme schématisé sur la figure 13.16. Le sulfure d'argent est un conducteur mixte permettant la circulation des

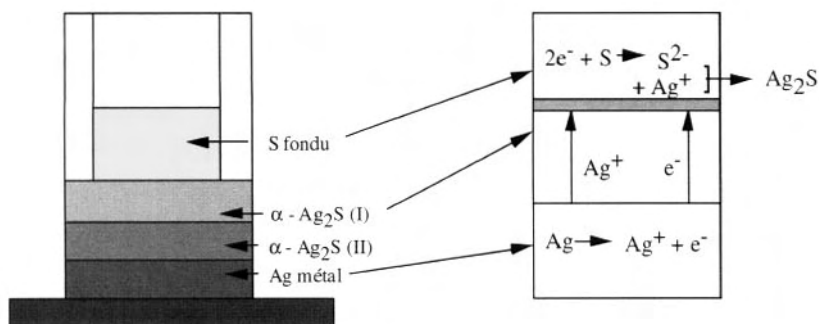
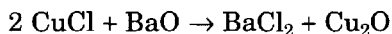


FIG. 13.16 – Expérience de C. Wagner mettant en évidence la circulation d'ions Ag^+ dans le sulfure d'argent.

électrons et des ions Ag^+ . Ce mécanisme s'interprète donc aisément par la présence de ces défauts.

Hedvall, dès 1906, avait supposé que la mobilité des atomes dans un solide était un facteur essentiel pour promouvoir la réactivité des solides. Ainsi, dans la réaction de double échange :



la vitesse de réaction devient importante lorsque la conductivité ionique s'accélère.

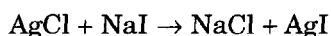
De même, la réaction : $\text{BaO} + 2 \text{AgI} \rightarrow \text{BaI}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ présente une forte augmentation de sa cinétique, à 145°C , lors de la transition ($\alpha \leftrightarrow \beta$) AgI .

D'autre part, Hüttig, en 1930, a montré que les réactions solides-solides impliquant des processus à l'état massif dans les composés ioniques, devenaient perceptibles pour des températures $T > 0,52 T_f$, où T_f est la température de fusion du solide.

La plupart des réactions à l'état solide peut se classer en deux familles principales. Ce sont les réactions de double décomposition et les réactions de synthèse.

1 Les réactions de double décomposition

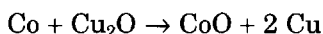
Considérons, par exemple, la réaction d'échange d'ions :



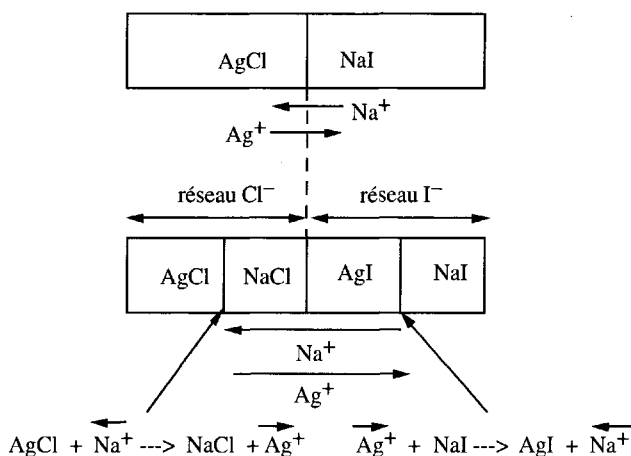
Cette réaction traduit le concept de Pearson selon lequel le cation dur, Na^+ ($\eta = 21$) s'associe à l'anion dur, Cl^- ($\eta = 4,7$) et le cation mou, Ag^+ ($\eta = 6,7$) se combine avec l'anion mou, I^- ($\eta = 3,7$). Deux mécanismes réactionnels peuvent être proposés pour interpréter cette réaction. Ils sont schématisés sur la figure 13.17. L'un correspond à un transfert des ions à travers tout le système (cf. figure 13.17a). L'autre correspond à une

structure en mosaïque (cf. figure 13.17b). Dans les deux cas, les gradients de potentiels chimiques des ions sont à l'origine de leur déplacement. Dans le cas des composés purs, ce sont les défauts intrinsèques qui assurent le déplacement des ions, ici les cations.

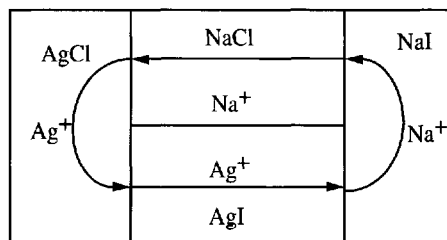
Un autre exemple, impliquant des conducteurs ioniques et métalliques, est la réaction suivante :



L'oxyde de cuivre est lacunaire en cuivre, tandis que l'oxyde de cobalt est lacunaire en cobalt. Dans les deux oxydes, les lacunes cationiques



a) Réaction de double échange entre AgCl et NaI pour former AgI et NaCl.



b) Structure en mosaïque pour représenter les échanges ioniques entre AgI et NaCl.

FIG. 13.17 – Schémas pour interpréter les réactions de double décomposition.

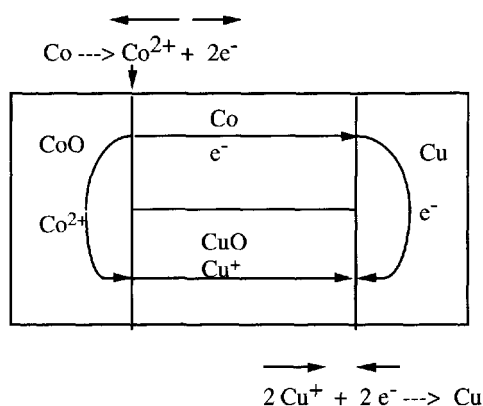


FIG. 13.18 – Structure en mosaïque montrant l'oxydation du cobalt par l'oxyde cuivreux impliquant des ions et des électrons.

permettent le déplacement des cations. Dans les métaux, ce sont les électrons qui se déplacent. Le schéma en mosaïque correspondant à cet échange est représenté sur la figure 13.18.

2 Réactions de synthèse

Un exemple très étudié est celui de la synthèse des spinelles AB_2O_4 . Prenons MgFe_2O_4 , obtenu par réaction à l'état solide entre MgO et Fe_2O_3 . Le mécanisme le plus simple correspond à la diffusion mutuelle des

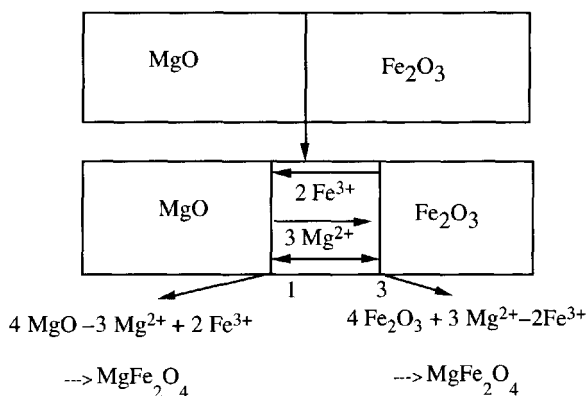
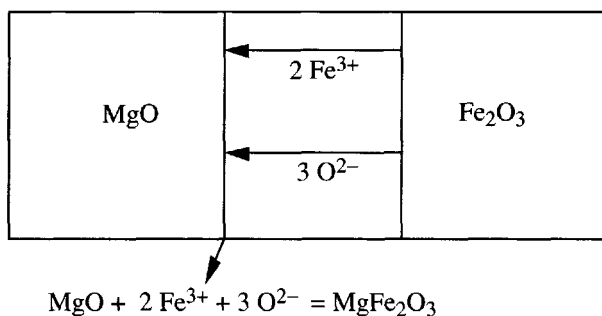
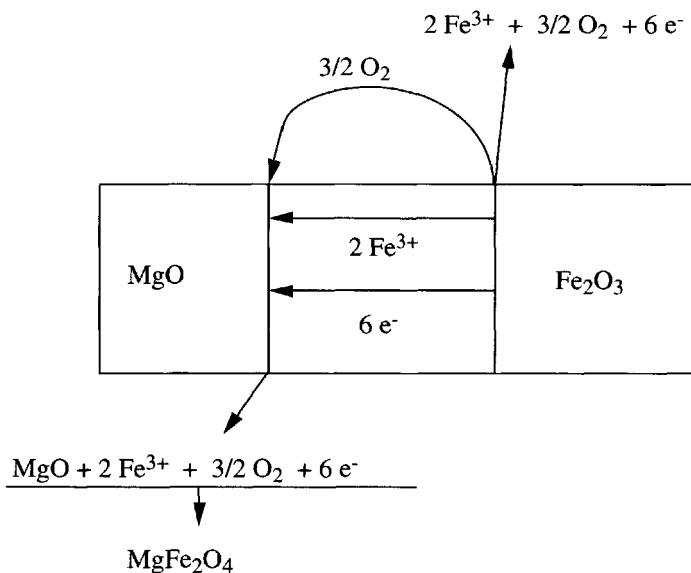


FIG. 13.19 – Diffusion mutuelle du fer et du magnésium à l'interface des oxydes respectifs. La ligne de partage initiale est remplacée par la couche de spinelle en formation avec une épaisseur plus importante en 3 qu'en 1 en raison de la quantité de magnésium transférée supérieure à la quantité de fer.

cations dans la phase spinelle ; il est représenté sur la figure 13.19. Un autre mécanisme consiste à faire diffuser un cation (par exemple le fer) en même temps que les anions oxygène (cf. figure 13.20a). Enfin, dans un troisième mécanisme, on peut supposer que les cations Fe diffusent en même temps que les électrons, dans l'oxyde de fer. Ces électrons sont



a) Croissance de la couche de spinelle en milieu inerte par diffusion à l'état solide de fer et d'oxygène.



b) Croissance de la couche de spinelle en milieu oxydant par diffusion à l'état solide de fer et d'électrons.

FIG. 13.20 – Croissance du spinelle MgFe_2O_4 par diffusion de fer et d'oxygène.

libérés par le départ d'oxygène sous forme de gaz. Cet oxygène va alors réagir à l'interface MgO-spinelle pour faire croître la couche de spinelle (cf. figure 13.20b).

13.7 L'oxydation des métaux

1 Lois d'oxydation

L'action de l'oxygène (air), du soufre, des halogènes ou de l'azote sur les métaux, conduisant à une couche d'oxyde, de sulfure, d'halogénure ou de nitrure, se fait selon un processus impliquant directement les défauts atomiques et électroniques. C'est C. Wagner qui a, le premier, énoncé la théorie de l'oxydation. Considérons, par exemple, un bloc de métal soumis à l'action de l'oxygène gazeux sur l'une de ses faces. Cette face se recouvre d'une couche d'oxyde MO d'épaisseur ΔX (cf. figure 13.21).

Cette oxydation peut être décomposée en trois étapes :

- le métal transite à l'interface métal-oxyde ;
- il y a diffusion des anions ou des cations dans l'oxyde selon la nature des défauts atomiques ;
- il y a incorporation de l'oxygène à l'interface métal-gaz.

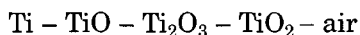
D'une manière générale, les processus d'oxydation suivent deux lois expérimentales : la loi linéaire ou la loi parabolique.

a) La loi linéaire

L'épaisseur ΔX de la couche d'oxyde est proportionnelle au temps t . On a :

$$\Delta X = kt, \text{ avec } k = \frac{d\Delta X}{dt}$$

Cette loi caractérise l'existence simultanée de plusieurs couches d'oxydes et, en particulier, l'existence d'une étape limitante dans la chaîne des processus d'oxydation. Ainsi, par exemple dans le cas du titane, l'oxyde en équilibre avec l'air est le dioxyde TiO_2 , mais l'oxyde en équilibre avec le métal est TiO . Comme il existe d'autres oxydes entre ces deux composés, en particulier Ti_2O_3 , on peut envisager plusieurs couches se répartissant comme il suit :



Cela se traduit par un décollement des couches.

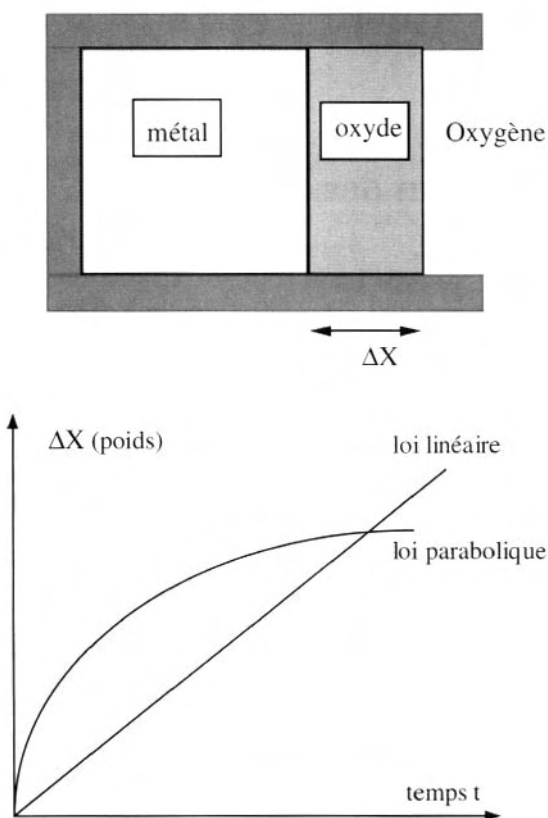


FIG. 13.21 – Croissance d'une couche d'oxyde monodirectionnelle d'épaisseur ΔX déterminée à partir de l'augmentation de poids de l'échantillon en fonction du temps t . Selon la forme de la courbe, on parle de loi linéaire ou de loi parabolique.

b) La loi parabolique

Cette loi est observée lorsqu'il ne se forme qu'une seule couche d'oxyde, compacte, adhérent au métal. Elle s'exprime sous la forme :

$$(\Delta X)^2 = kt \text{ ou expérimentalement : } \frac{d\Delta X}{dt} = \frac{k}{\Delta X}$$

Pour expliciter cette loi, plusieurs hypothèses sont faites :

- la couche d'oxyde est régulière et non poreuse ;
- les équilibres de transfert des espèces chimiques ont lieu aux deux interfaces ;

- les écarts à la stœchiométrie sont faibles et un équilibre local se produit dans l'oxyde ;
- il y a très peu de solubilité de l'oxygène dans le métal ;
- mécanisme par lacunes cationiques (FeO , NiO , CoO) ;
- mécanisme par cations interstitiels (Cu_2O , ZnO).

2 Oxydation d'un métal avec formation d'un oxyde dans lequel la diffusion cationique est prépondérante

Prenons comme exemple détaillé l'oxydation du fer en (FeO) non-stœchiométrique sous pression d'oxygène réduite p'' (en présence de mélanges $\text{CO}_2\text{-CO}$). Ceci est schématisé sur la figure 13.22.

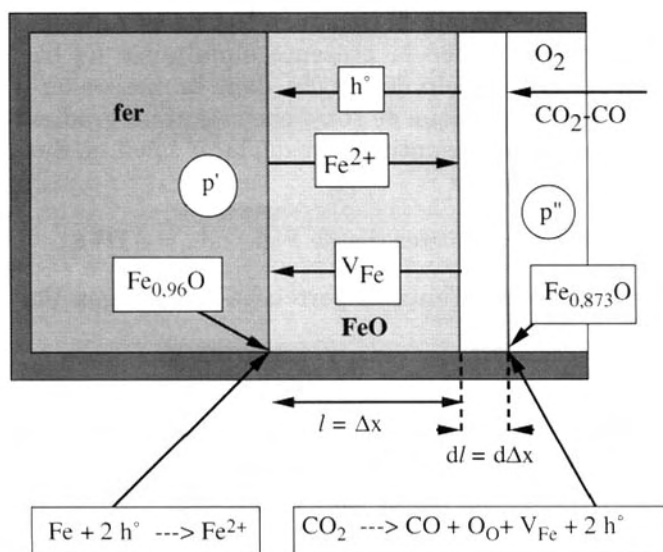


FIG. 13.22 – Oxydation du fer en présence d'un mélange CO-CO_2 imposant une pression d'oxygène $p'' > p'$. La croissance de la couche d'oxyde dans un gradient de pression d'oxygène induit un gradient de potentiel électrostatique. Les deux gradients sont les forces motrices des espèces chargées dans l'oxyde non-stœchiométrique.

Supposons que la température soit de 1 075 °C et que le mélange oxydo-réducteur corresponde à la limite supérieure d'homogénéité, en l'occurrence $\text{Fe}_{0,873}\text{O}$ ($\text{FeO}_{1,145}$). Au contact du fer, la composition de l'oxyde est $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$ ($\text{FeO}_{1,045}$). La pression d'oxygène p' est la pression en équilibre avec le fer et le monoxyde limite. On a bien sûr $p' < p''$. Après un certain temps, une couche d'oxyde d'épaisseur $l = \Delta x$ s'est développée. Si la pression p'' est maintenue constante, il s'établit un régime stationnaire et la couche s'accroît de $dl = d \Delta x$ pendant le temps dt . Il existe un gradient de concentration en fer $\nabla[\text{Fe}]$ que l'on peut écrire :

$$\nabla[\text{Fe}] \approx \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta x} = \frac{d[\text{Fe}]}{d\Delta x}$$

Le défaut majoritaire est la lacune de fer V''_{Fe} . La couche d'oxyde croît en raison de la diffusion du fer « qui va à la rencontre de l'oxygène » de la phase gazeuse, et qui peut se déplacer grâce aux lacunes cationiques. La loi d'accroissement d'épaisseur de la couche d'oxyde est définie par :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \text{cm.s}^{-1} = \frac{\text{nombre de particules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}}{\text{nombre de particules.cm}^{-3}} = \frac{J_{\text{Fe}}}{[\text{Fe}]}$$

L'oxyde de fer est un oxyde non-stœchiométrique toujours excédentaire en oxygène par lacunes cationiques V_{Fe} . C'est également un conducteur mixte étant donnée la présence simultanée de trous h^\bullet . Ces derniers se déplacent au sein de l'oxyde, dans la mesure où il existe un gradient de potentiel chimique de l'oxygène créant un gradient de potentiel électrostatique. Chaque entité va se déplacer selon un flux J qui peut se décomposer en deux flux :

- un flux chimique d'entités (loi de Fick) : $J_{\text{ch}} = -D\nabla c$;
- un flux électrique d'entités porteuses de charges (loi d'Ohm) :

$$J_{\text{el}} = \frac{i}{ZF}$$

puisque la loi d'ohm est énoncée sous la forme d'une densité de courant ou flux de charges :

$$i = -\sigma \nabla \Phi \quad \text{et} \quad i = ZF J_{\text{el}}$$

$$d'où \quad J_{\text{el}} = -\frac{\sigma}{ZF} \nabla \Phi$$

Pour les trous ($z = +1$) et pour les lacunes cationiques ($Z = -2$), on a donc les flux respectifs :

$$\text{flux de trous :} \quad J_h = -D_h \nabla c_h - \frac{\sigma_h}{F} \nabla \Phi$$

$$\text{flux de lacunes : } J_v = -D_v \nabla c_v + \frac{\sigma_v}{2F} \nabla \Phi$$

Sachant que, localement, la neutralité électrique doit être conservée, les lacunes négatives se déplacent dans le même sens que les trous positifs de manière à ce que $J_h = 2 J_v$.

$$\text{D'où} \quad -D_h \nabla c_h - \frac{\sigma_h}{F} = -2D_v \nabla c_v + \frac{2\sigma_v}{2F} \nabla \Phi$$

En regroupant les termes chimiques et les termes électrostatiques, il vient :

$$2D_v \nabla c_v - D_h \nabla c_h = \left(\frac{\sigma_v + \sigma_h}{F} \right) \nabla \Phi$$

En appliquant la relation de Nernst-Einstein, $D = \frac{RT}{ZF} u$, aux coefficients de diffusion des trous ($Z = +1$) et des lacunes cationiques ($Z = -2$), soit $D_h = \frac{RT}{F} u_h$ et $D_v = -\frac{RT}{2F} u_v$, on obtient :

$$2 \frac{RT}{2F} u_v \nabla c_v + \frac{RT}{F} u_h \nabla c_h = \left(\frac{\sigma_v + \sigma_h}{F} \right) \nabla \Phi$$

d'où l'expression du gradient de potentiel créé entre les deux faces de la couche d'oxyde :

$$\nabla \Phi = \left[\frac{RT}{\sigma_v + \sigma_h} \right] (u_v \nabla c_v + u_h \nabla c_h)$$

On remarque donc, comme dans une pile, que les gradients de concentration ont fait apparaître ce gradient de potentiel électrostatique, que l'on reporte dans l'expression du flux de lacunes :

$$J_v = -D_v \nabla c_v + \frac{\sigma_v}{2F} \nabla \Phi$$

$$\text{qui devient : } J_v = -D_v \nabla c_v + \frac{\sigma_v}{2F} \times \frac{RT}{\sigma_v + \sigma_h} (u_v \nabla c_v - u_h \nabla c_h)$$

Or, la mobilité des porteurs électroniques est beaucoup plus grande que celle des lacunes, d'où les approximations $u_h \gg u_v$ et $u_h \Delta c_h \gg u_v \Delta c_v$ si bien que l'on a :

$$J_v \approx -D_v c_v - \frac{\sigma_v}{2F} \times \frac{RT}{\sigma_v + \sigma_h} (u_h \nabla c_h)$$

On peut remarquer que : $\frac{\sigma_v}{\sigma} \approx \frac{\sigma_v}{\sigma_h} = \frac{2u_v c_v}{u_h c_h}$

$$J_v \approx -D_v c_v - \frac{RT}{2F} \times \frac{2u_v c_v}{u_h c_h} (u_h \nabla c_h)$$

Comme $2c_v = c_h$, d'où $2\nabla c_v = \nabla c_h$, il vient :

$$\begin{aligned} J_v &= -D_v \nabla c_v - \frac{RT}{2F} \times \frac{2c_v u_v}{2c_v} \times 2\nabla c_v \\ &= -D_v \nabla c_v - \frac{RT}{2F} 2u_v \nabla c_v \end{aligned}$$

or, d'après la relation de Nernst-Einstein : $\frac{RT}{2F} u_v = D_v$

$$J_v = -3D_v \nabla c_v = -J_{Fe}$$

puisque les lacunes vont en sens inverse des atomes de fer.

On voit que l'apparition de $\nabla \Phi$ triple le flux lacunaire.

Si l'on reprend alors l'expression de la loi de croissance donnée par la vitesse d'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde et que l'on remplace les gradients par des accroissements, il vient :

$$\frac{d \Delta x}{dt} = \frac{J_{Fe}}{c_{Fe}} = \frac{3D_v}{c_{Fe}} \cdot \frac{\Delta c_v}{\Delta x}$$

$$\text{soit } \Delta x \cdot d(\Delta x) = \left[\frac{3D_v}{c_{Fe}} \cdot \Delta c_v \right] dt$$

$$= A dt$$

où A est la constante correspondant au terme entre crochets. En intégrant, il vient :

$$\frac{1}{2} \Delta x^2 = At + \text{constante}$$

Comme $\Delta x = 0$, pour $x = 0$, on retrouve l'expression de la loi parabolique :

$$\Delta x^2 = 2At$$

C'est une loi très générale qui caractérise l'oxydation de nombreux métaux.

Exercices

Exercice 13.1

On a mesuré la conductivité de monocristaux de KCl dopés avec différentes teneurs en SrCl_2 pour déterminer les propriétés de transport de ces matériaux utilisables comme électrolyte. Les résultats relatifs à un échantillon dont la fraction molaire de SrCl_2 est égale à $4,2 \cdot 10^{-2}$ sont reportés dans le tableau suivant :

Température ($^{\circ}\text{C}$)	376	424	490	585	648	685	737
$\log_{10} \sigma \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	-7	-6,5	-6	-5,5	-5	-4,5	-4

- 1°) Quels sont les défauts ponctuels créés lors de ce dopage ?
- 2°) Sachant que la conductivité est un processus thermiquement activé, on peut l'exprimer sous la forme simplifiée :

$$\sigma = \sigma_0 (\exp - \Delta H/RT)$$

σ_0 est une constante et ΔH la variation d'enthalpie accompagnant un ou deux processus selon le domaine considéré. Tracer le graphe $\log_{10} \sigma = f(1/T)$. Distinguer les deux domaines de température et expliquer ce qui se passe dans chacun des deux domaines. Calculer la variation d'enthalpie liée à chacun de ces processus. En déduire l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques de KCl.

3°) Calculer la mobilité des défauts à 400 °C.

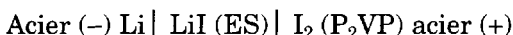
4°) Sachant que le volume molaire de KCl est égal à 38,16 cm³ par mole, calculer le coefficient de diffusion des lacunes à partir de la relation de Nernst-Einstein.

(Constante de Boltzman $k = 1,318 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Exercice 13.2

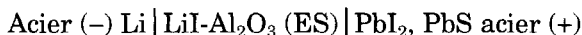
Considérons les piles au lithium suivantes :

a) Piles utilisées pour les stimulateurs cardiaques et les calculatrices de poche fabriquées par centaines de milliers d'exemplaires :

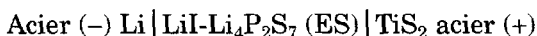


P₂VP est le complexe I₂-poly-2-vinyle-pyridine à 92–94 % d'iode.

b) Piles sans auto-décharge pouvant être stockées pendant 2 ans :



c) Piles utilisées pour les calculatrices et dans les têtes de forages pétroliers :



1°) Quelles sont les réactions que l'on peut considérer aux interfaces ES-électrodes ?

2°) Quelle est la réaction chimique bilan se produisant dans chacune de ces piles et quelle est la grandeur thermodynamique que l'on peut déterminer ?

Exercice 13.3

Vérifier l'expression de la fem des piles suivantes :

a) $\text{Pt}_1 \text{ Fe, FeO} \mid \text{ThO}_2, \text{La}_2\text{O}_3 (\text{ES}) \mid \text{Co, WO}_2, \text{Co}_3\text{WPt}_2$

$$E = 1/4F [\Delta G^\circ(\text{Co}_3\text{W}) + 2\Delta G^\circ(\text{FeO}) - \Delta G^\circ(\text{WO}_2)]$$

b) $\text{Pt}_1 \text{ Ag} \mid \text{AgI (ES)} \mid \text{Ag}_2\text{Se, Se en solution (liq), C Pt}_2$

$$E = - 1/2F [\Delta G^\circ(\text{Ag}_2\text{Se}) - RT \ln a_{\text{Se}}]$$

c) $\text{Pt}_1 \text{ Ag}_2\text{S, H}_2/\text{H}_2\text{S(gaz)} \mid \text{AgI (ES)} \mid \text{AgSbS}_2, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{H}_2/\text{H}_2\text{S(gaz)} \text{ Pt}_2$

$$E = - 1/F [\Delta G^\circ(\text{AgSbS}_2)]$$

On remarquera que $1/2 \text{ Ag}_2\text{S} + 1/2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 = \text{AgSbS}_2$

d) $\text{Pt}_1 \text{ Ag} | \text{AgI (ES)} | \text{AgTe Pt}_2 \quad E = -(RT/F) \ln a_{\text{Ag}}(2)$

e) $\text{Pt}_1 \text{ Ga (liq), Ga}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2\text{-CaO (ES)} | \text{Ni-Ga, Ga}_2\text{O}_3 \text{ Pt}_2$

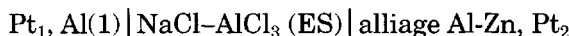
$$E = (RT/3F) \ln a_{\text{Ga}}(\text{Ni-Ga})$$

f) $\text{Pt}_1 \text{ Fe, FeO} | \text{ZrO}_2\text{-CaO (ES)} | \text{Fe-Ni, (Fe-Ni)O Pt}_2$

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{Fe} - \text{Ni}/(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}}{P_{\text{O}_2}(\text{Fe}/\text{FeO})}$$

Exercice 13.4

La conduction ionique de NaCl peut être augmentée par dopage avec AlCl_3 et ce composé devient un électrolyte solide utilisé dans la pile suivante, permettant de mesurer l'activité de l'aluminium dans une solution Al-Zn titrant 38 % d'Al.



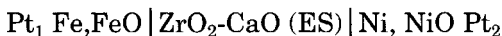
a) Quels sont les défauts à l'origine de la conduction ionique de l'électrolyte ?

b) Quel est le signe de la fem de cette pile ?

c) Calculer l'activité de l'aluminium sachant que $E = 7,43 \text{ mV}$.

Exercice 13.5

On donne la pile :



Les valeurs de la fem de cette pile en fonction de la température sont :

T (K)	1 075	1 125	1 175	1 222
E (mV)	-262	-268	-278	-280

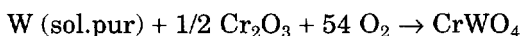
Sachant que l'enthalpie libre standard de formation de FeO a pour expression :

$$\Delta G_f^\circ(\text{FeO}) [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] = -528640 + 130,66 T$$

en déduire l'expression de $\Delta G_f^\circ(\text{NiO})$, ainsi que l'enthalpie et l'entropie standard de NiO

Exercice 13.6

Imaginer une pile pour déterminer l'enthalpie libre standard de formation de CrWO_4 selon la réaction :



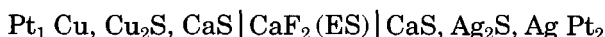
Si le compartiment (1) de cette pile est constitué du couple Ni-NiO, la fem de cette pile est :

$$E \text{ (mV)} = -279 - 0,0173 T$$

Donner l'expression en fonction de la température de $\Delta G_f^\circ(\text{CrWO}_4)$. On utilisera pour cela l'expression de $\Delta G_f^\circ(\text{NiO})$ de l'exercice précédent.

Exercice 13.7

On veut mesurer $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{S})$ à partir de $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S})$, tous deux solides purs. Cette dernière grandeur a pour expression $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) = -877\,380 + 34,5 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$. Pour cela, on construit la pile :



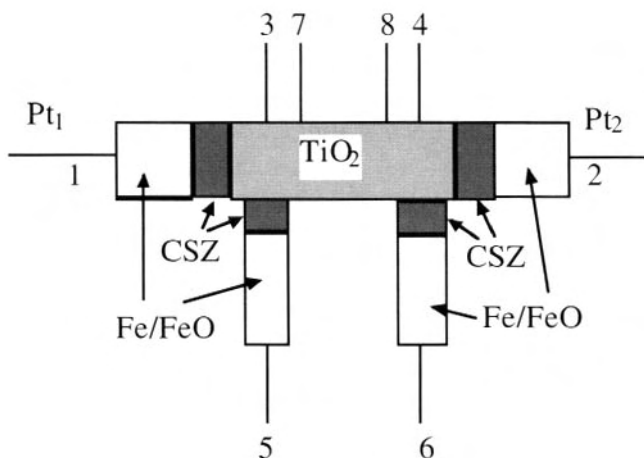
- 1°) Quelles sont les réactions d'équilibres qui se produisent dans chaque électrode et aux interfaces ?
- 2°) Quelle est la réaction totale qui se produit dans cette pile ?
- 3°) Donner l'expression de E en fonction de $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{S})$ et de $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S})$ dans le cas où $p_{\text{S}_2} = 1 \text{ atm}$.

En déduire l'expression de $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{S})$ sachant que la fem de cette pile a pour formule, en fonction de la température :

$$E \text{ (volt)} = 2,95 \cdot 10^{-5} T + 0,2084$$

Exercice 13.8

On considère le dispositif suivant :



- 1°) On fait circuler un courant $i = 1 \text{ mA}$ par les fils 3 et 4 et on mesure $\Delta\Phi = 0,493 \text{ mV}$ entre les fils 7 et 8 distants de 2,5 cm.
- 2°) On fait circuler le même courant par les fils 1 et 2 et on mesure $\Delta\Phi = 178 \text{ mV}$ entre les fils 5 et 6 distants de 2,5 cm.
Le dioxyde TiO_2 réduit est un conducteur mixte et la zircone dopée à la chaux CaO (CSZ) est une électrode dite bloquante pour les électrons. Expliquez ce qui se passe lors de chaque expérience. Que mesure-t-on ? Déduire de ces résultats si le dioxyde de titane est majoritairement un conducteur ionique ou électronique.
- 3°) En déduire un ordre de grandeur du rapport des coefficients d'Onsager L_{22}/L_{11} .

This page intentionally left blank

Chapitre 14

Pouvoir thermoélectrique

Historique

EN 1822, Seebeck présente, à l'Académie des Sciences de Prusse, un rapport sur l'existence d'un courant continu dans un circuit constitué de deux métaux dont les jonctions sont soumises à des températures différentes. Seebeck, ayant détecté ce courant par son effet magnétique, cherche alors à relier la présence de ce champ magnétique à la différence de température et à expliquer ainsi le champ magnétique terrestre par la différence de température entre les pôles et l'équateur. Puis, il étudie différents couples de matériaux et les classe selon leur capacité à produire un courant ou **pouvoir thermoélectrique (pte)**. Il obtient des résultats qui lui auraient permis d'avoir un rendement de 3 % avec le couple PbS (galène)-SbZn, équivalent à celui des meilleures machines thermiques de l'époque.

En 1834, un horloger genevois, Peltier, fait état, dans les *Annales de physique et de chimie*, d'un phénomène analogue. Il note des anomalies de température au voisinage de la jonction de deux conducteurs parcourus par un courant.

Ce n'est que vers 1860, avec Lord Kelvin et le développement de la thermodynamique, que l'on s'intéresse à la thermoélectricité. Bunsen et Stefan montrent, en 1865, que les semi-conducteurs peuvent donner naissance à un courant thermoélectrique, comme l'avait déjà observé Seebeck sans savoir que la galène appartenait à cette famille ! Bunsen, avec un couple $\text{CuFeS}_2\text{-Cu}$, obtint des tensions de 100 mV pour une température froide de 60 °C et une température chaude de 232 °C.

Les premières applications de la thermoélectricité concernent surtout la mesure des températures. Puis, en 1883, Hauck, dans un traité sur les piles, mentionne un générateur, proposé par Noé, constitué de 12 éléments thermoélectriques, avec lequel il transforme en

courant la chaleur d'un bec Bunsen. Quelques années plus tard, la rampe thermoélectrique de Gölcher se développe largement. Une rampe de 66 thermocouples chauffés au gaz produisait un courant de 7,5 ampères sous une tension de 5 volts, avec un rendement de 1 %. Ces rampes furent utilisées dans les laboratoires pour la production d'électricité, jusqu'à leur raccordement au réseau de distribution urbain. Puis, ce n'est qu'au cours des 50 dernières années que la thermoélectricité reprit de l'importance, d'une part du point de vue technologique et d'autre part du point de vue théorique, en particulier dans le domaine de la physico-chimie.

14.1 Effet Seebeck et effet Peltier. Pouvoir thermoélectrique

1 Mise en évidence de l'effet Seebeck

Considérons un barreau métallique M, dont les extrémités se trouvent à des températures différentes et auxquelles sont soudés des fils de platine Pt₁ et Pt₂ (cf. figure 14.1). Les deux fils de platine sont reliés à un voltmètre placé dans une enceinte isotherme à T₀. On observe alors une différence de potentiel électrostatique $\Delta\Phi$ aux bornes des deux fils de platine. On en déduit, selon la thermodynamique des phénomènes irréversibles (cf. chapitre 10), que le gradient de température ∇T a induit un gradient de potentiel $\nabla\Phi$ au sein du barreau métallique. Ces deux gradients peuvent être considérés comme des forces couplées. Cet effet

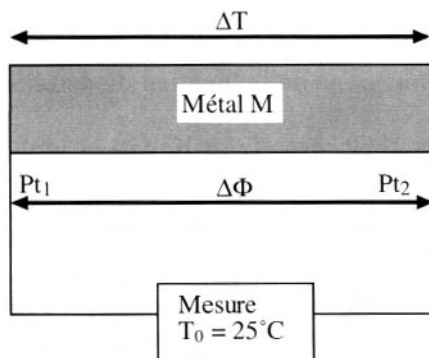


FIG. 14.1 – Mise en évidence du pouvoir thermoélectrique. Le gradient de température induit un gradient de potentiel électrostatique.

est appelé **effet Seebeck**. On définit alors le **coefficient Seebeck** ou **pouvoir thermoélectrique** $\alpha_{M/Pt}$ (pte) par :

$$\boxed{\alpha_{M/Pt} = \frac{\Delta\Phi}{\Delta T}} \quad (14.1)$$

Il s'exprime, pratiquement, en microvolts.K⁻¹. Cette grandeur est caractéristique à la fois de la soudure métal M-platine et des propriétés de chacun des deux métaux M et Pt. Par convention, α est une grandeur positive si le potentiel de contact « chaud » est supérieur au potentiel de contact « froid ». D'une manière générale, le coefficient Seebeck, que l'on peut représenter par $\alpha_{M/Pt}$, caractérise la soudure d'un couple de solides différents.

Inversement, si un tel dispositif est maintenu à une température constante et qu'à la place du voltmètre, on branche un générateur de courant, on fait apparaître une différence de température aux bornes du barreau. Cet effet est l'**effet Peltier**, utilisé dans des générateurs de source froide, comme par exemple des réfrigérateurs mobiles. On définit, de la même manière, un coefficient Peltier $\pi_{M/Pt}$ qui est relié simplement au coefficient Seebeck par l'expression :

$$\pi_{M/Pt} = \alpha_{M/Pt} T$$

Le coefficient Peltier s'exprime en microvolts.

Pour expliciter l'effet Seebeck dans le cadre de la T.P.I., il convient de considérer le barreau précédent, placé dans un gradient thermique ($\nabla T \neq 0$) et sans circulation de courant ($J_e = 0$). Supposons que les seules espèces mobiles soient les électrons. Les expressions des différents flux (électrons et chaleur) sont :

$$\text{électrons :} \quad J_e = L_{ee} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) + L_{eq} \left(-\frac{\nabla T}{T^2} \right) = 0$$

$$\text{chaleur :} \quad J_q = L_{qq} \left(-\frac{\nabla T}{T^2} \right) + L_{qe} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) \quad \text{avec } L_{eq} = L_{qe}$$

$$\text{L'expression de } J_e = 0 \text{ conduit à : } L_{ee} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) = L_{eq} \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right)$$

$$\text{ou} \quad -L_{ee} \left[\tilde{\mu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu} \right] = L_{eq} \frac{\nabla T}{T^2}$$

$$\text{soit} \quad \tilde{\mu} \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right) - \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu} = \frac{L_{eq}}{L_{ee}} \cdot \frac{\nabla T}{T^2}$$

En multipliant par T , et en posant $\frac{L_{eq}}{T_{ee}} = Q^*$ (chaleur de transport), on obtient :

$$\nabla \tilde{\mu} = \left(\frac{\tilde{\mu}}{T} - \frac{Q^*}{T} \right) \nabla T$$

Cette chaleur de transport (ou transfert) s'interprète assez facilement dans le cas des gaz parfaits, car on peut montrer qu'elle est liée à l'énergie moyenne des molécules ($Q^* = 1/2 RT$). Dans le cas des électrons, cette chaleur est plus délicate à interpréter, mais on voit que le rapport Q^*/T est homogène à une entropie.

Le gradient de température a donc fait apparaître un gradient de potentiel électrochimique électronique au sein du matériau. On pose alors :

$$\boxed{\frac{\nabla \tilde{\mu}}{\nabla T} = \frac{d\tilde{\mu}/dz}{dT/dz} \approx \frac{d\tilde{\mu}}{dT} = \alpha_T \text{ (pouvoir thermoélectrique absolu)}} \quad (14.2)$$

On a donc $d\tilde{\mu} = \alpha_T dT$, d'où $\nabla \Phi = F \alpha_T \nabla T = \alpha_{M/Pt} \nabla T$. On remarquera, à ce niveau, que le pouvoir thermoélectrique absolu caractérise un composé tandis que le coefficient Seebeck dépend d'un couple de matériaux.

2 Interprétation du pouvoir thermoélectrique

Considérons le barreau métallique aux extrémités duquel on a soudé les fils de platine. Les deux soudures a et b sont respectivement aux températures T et $T + dT$. Les électrons « chauds », plus rapides, vont se déplacer plus vite dans le sens \leftarrow que les e^- « froids » dans le sens \rightarrow (cf. figure 14.2). Il apparaît un excès d'électrons en a et un appauvrissement en b, d'où création d'un champ électrique :

$$E = -\frac{d\Phi}{dz} = -\left[\frac{\Phi_a - \Phi_b}{dz} \right]$$

On constate que $\Phi_b > \Phi_a$ d'où $\tilde{\mu}_a > \tilde{\mu}_b$. En supposant que le potentiel chimique des électrons est le même en a et en b ($\mu_a \dots \mu_b$), car l'écart de température est faible, il vient :

$$\boxed{\alpha_T = \frac{d\tilde{\mu}}{dT} = -F \frac{d\Phi}{dT}} \quad (14.3)$$

Il s'établit un état stationnaire car le champ $E = -\frac{d\Phi}{dz} = F \frac{d\tilde{\mu}}{dz}$ s'oppose au déplacement des électrons dans le sens initial.

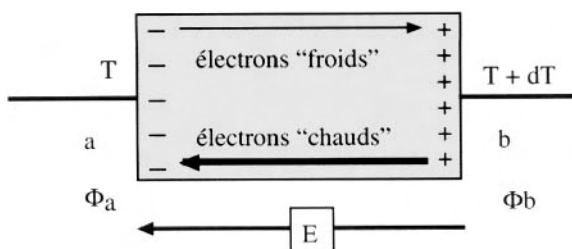


FIG. 14.2 – Interprétation du pouvoir thermoélectrique. Les électrons de l'extrémité la plus chaude (b) sont plus mobiles que les électrons de la partie froide (a). Il y a accumulation d'électrons à l'extrémité froide dont le potentiel Φ_a devient plus faible que Φ_b .

3 Mesure du pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck

Pratiquement, c'est le coefficient Seebeck que l'on mesure. On en déduit le pouvoir thermoélectrique de l'un des composés, connaissant le pouvoir thermoélectrique de l'autre constituant du couple. Pour cela, on soude deux fils de natures différentes, A et B. On place l'une des soudures à une température T_1 et l'autre à une température T_2 . On mesure alors une différence de potentiel électrostatique entre deux points d'un des fils, par exemple le fil B. Les deux points de mesure doivent être à la même température T_0 . La mesure se fait à l'aide d'un voltmètre à forte impédance, pour éviter tout débit de courant. Cette différence de potentiel n'est rien d'autre que la différence de potentiel électrochimique des électrons, au facteur F près. Un tel dispositif est utilisé dans les thermocouples.

On peut aussi effectuer un montage permettant de caractériser un oxyde (A) sous forme d'un barreau compacté et fritté (céramique). Aux deux extrémités de ce barreau, on presse deux feuilles de platine (B) soudées chacune à un fil de platine (cf. figure 14.3). Si l'ensemble est chauffé à haute température, les feuilles de platine se soudent à la céramique, si bien que l'on a une chaîne Pt-oxyde-Pt.

La relation 14.3 permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 \nabla \tilde{\mu}_e &= \int_{T_0}^{T_1} \alpha_B dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_A dT - \int_{T_2}^{T_0} \alpha_B dT \\
 &= \int_{T_0}^{T_1} \alpha_B dT + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_B dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_A dT \\
 &= - \int_{T_1}^{T_2} \alpha_B dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_A dT
 \end{aligned}$$

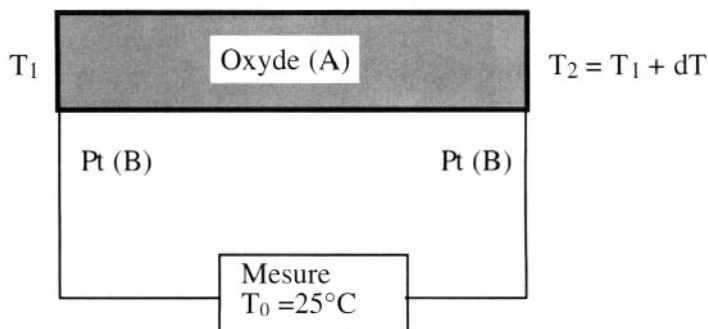


FIG. 14.3 – Dispositif pour mesurer le pouvoir thermoélectrique d'un oxyde.

Si α_B et α_A varient peu dans l'intervalle de température considéré ($T_2 - T_1$), on a :

$$\Delta \tilde{\mu}_e = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_A - \alpha_B) dT$$

Si A est le matériau à étudier et B le platine des fils de mesure :

$$\Delta \tilde{\mu}_e = (\alpha_{\text{mat}} - \alpha_{\text{Pt}}) \Delta T$$

En fait, on mesure $\frac{\Delta \Phi}{\Delta T} = \alpha_{\text{mat/Pt}} = -F \frac{\Delta \tilde{\mu}_e}{\Delta T}$

on pose alors :

$$\boxed{\alpha_{\text{mat/Pt}} = \alpha_{\text{mat}} - \alpha_{\text{Pt}}} \quad (14.4)$$

La connaissance du pouvoir thermoélectrique du platine permet de déterminer le pte ou coefficient Seebeck α_S du matériau. Le pouvoir thermoélectrique absolu et le coefficient Seebeck sont reliés par :

$$\boxed{\alpha_S = F \alpha_T}$$

4 Expressions du coefficient Seebeck

a) Métaux

Le potentiel électrochimique est équivalent à l'énergie de Fermi E_F et les électrons concernés par les propriétés de transport sont ceux qui sont au voisinage du niveau de Fermi. Ce sont eux qui participent à la

conduction électrique σ dans les métaux. On obtient pour l'expression du coefficient Seebeck :

$$\alpha_s = \frac{p^2}{3e} kT \left(\frac{d \ln \sigma}{dE} \right)_{E=E_F}$$

Dans le cas des métaux, on définit un temps de relaxation τ entre le moment où un électron de la mer de Fermi subit une collision avec un atome du réseau et le moment où il subit une autre collision. Ce temps correspond à un libre parcours moyen. Le coefficient Seebeck dépend fortement de τ et de l'énergie des électrons, si bien que α_s est très difficile à interpréter simplement. On constate que les valeurs mesurées peuvent être positives ou négatives selon les métaux, mais elles sont toujours très faibles (quelques microvolts.K⁻¹). C'est un fait d'ordre général : les composés disposant d'un grand nombre d'électrons de conduction possèdent un coefficient Seebeck très faible. Les valeurs du coefficient Seebeck en fonction de la température, pour quelques métaux, sont réunies dans le tableau suivant, où elles sont exprimées en mV.K⁻¹ :

	Pt	Au	Cu	Ag
1 000 K	-17,86	+3,85	+5,36	+7,95
273 K	-4,45	+1,79	+1,70	+1,38

b) Semi-conducteurs

Dans le cas d'un semi-conducteur **dopé n** et non dégénéré, le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ correspond au niveau de Fermi $E_F = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C}$. De plus, E_C est choisi comme zéro des énergies. L'expression du pouvoir thermoélectrique devient :

$$\alpha_A = k \left[\ln \frac{n}{N_C} - \frac{Q^*}{T} \right] = k \left[\ln \frac{n}{N_C} - S^* \right] \quad (14.5)$$

S^* est l'entropie de transport et N_C est la densité d'état effective au bas de la bande de conduction.

Remarquons que k s'exprime en Joule.K⁻¹ et α en volt.K⁻¹ ; pour passer de l'un à l'autre, il faut diviser le second membre par la charge de l'électron exprimée en Coulomb (1,6 10⁻¹⁹), d'où :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln \frac{n}{N_C} - \frac{S^*}{k} \right]$$

On pose : $-\frac{S^*}{k} = A$, d'où l'expression de α pour un semi-conducteur de type n à large bande :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\text{Ln} \frac{n}{N_c} + A \right] \quad (14.6)$$

Le terme constant kA/e est au maximum égal à $10\mu\text{V}$. Si le semi-conducteur est dopé p, l'expression du pouvoir thermoélectrique devient :

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[\text{Ln} \frac{p}{N_v} + A \right] \quad (14.7)$$

N_v est la densité d'état effective en haut de la bande de valence. Le pouvoir thermoélectrique ne dépend pas de la mobilité des porteurs de charge, mais éventuellement de la température. Par contre, il dépend beaucoup de la concentration en porteurs qui peut lui faire changer de signe. Dans le cas d'un semi-conducteur non dopé, dans lequel la formation des paires électron-trou a pour origine l'ionisation intrinsèque, le coefficient Seebeck a pour expression :

$$\alpha = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_h \sigma_h}{\sigma}$$

où α_e et σ_e sont le coefficient Seebeck et la conductivité des électrons ; α_h et σ_h sont le coefficient Seebeck et la conductivité des trous, σ étant la conductivité totale.

14.2 Composés contenant deux éléments d'électronégativités différentes

1 Composés à électrons itinérants (composés à bande large)

Le traitement est le même que celui des semi-conducteurs dopés n ou p.

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\text{Ln} \frac{n}{N_c} + A \right] \quad (14.8)$$

On constate que, d'après cette formule, le coefficient Seebeck diminue lorsque le nombre d'électrons augmente.

Le coefficient Seebeck d'un solide est d'autant plus faible que le nombre de porteurs est plus élevé. Un composé très conducteur a un faible coefficient Seebeck. Le signe du coefficient Seebeck est le même que celui des porteurs de charges.

2 Composés à électrons localisés (bande étroite)

Dans le cas d'une conduction par sauts (polarons), l'expression de α est analogue à la relation 14.8, mais les électrons, au lieu d'être répartis sur des niveaux d'énergie situés dans une bande, sont localisés sur des cations dont la valence peut varier (valence mixte). Les niveaux occupés sont remplacés par les cations ayant piégé les électrons et la densité d'état effective est remplacée par le nombre de sites cationiques disponibles. On obtient alors la formule de **Heikes**, modifiée par **Goodenough** :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln b \left(\frac{c}{1-c} \right) + S_T^*/k \right] \quad (14.9)$$

Dans cette relation :

- S_T^* est l'entropie de vibration associée aux ions entourant le polaron ;
- c est le nombre d'électrons localisés, c'est-à-dire le nombre de cations de valence inférieure M^{n+} ;
- $(1 - c)$ est le nombre de sites disponibles ; c'est le nombre de cations de valence supérieure $M^{(n+1)+}$;
- b est une constante, égale à 1 s'il n'y a pas de dégénérescence de spin, et égale à 2 dans le cas contraire ;
- S_T^* intervient par une contribution très faible et, en la négligeant, on peut voir que α doit être indépendant de la température.

Dans le cas des matériaux conducteurs par polarons, le coefficient Seebeck ne dépend pas de la température.

La relation 14.9 peut être simplifiée si :

- d'une part, le terme S_T^*/k peut être négligé, ce qui sera toujours le cas avec les composés contenant relativement peu de porteurs (oxydes non-stœchiométriques) ;

- d'autre part, le rapport k/e , multiplié par le coefficient 2,303 pour passer des log népériens aux log décimaux, est égal à 189. D'où la formule « pratique » :

$$\alpha = -189 \left[\text{Ln } b \left(\frac{c}{1-c} \right) \right] \quad (14.10)$$

14.3 Exemples

1 Semi-conducteur de type n. L'arséniure de gallium dopé

L'arséniure de gallium est un semi-conducteur possédant un gap de 1,4 eV et dont les électrons ont une grande mobilité ($8\,500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K). Pour augmenter la quantité de porteurs, par exemple des électrons, il suffit de le doper par différents éléments donneurs tels que P ou As. On obtient un semi-conducteur de type n. Le coefficient Seebeck est alors simplement représenté par la formule 14.8, où N_C est la densité d'état effective de GaAs, indépendante de la concentration en porteurs (masse effective constante). On a représenté, sur la figure 14.4, l'évolution de α_S en fonction de la concentration en élément donneur. On

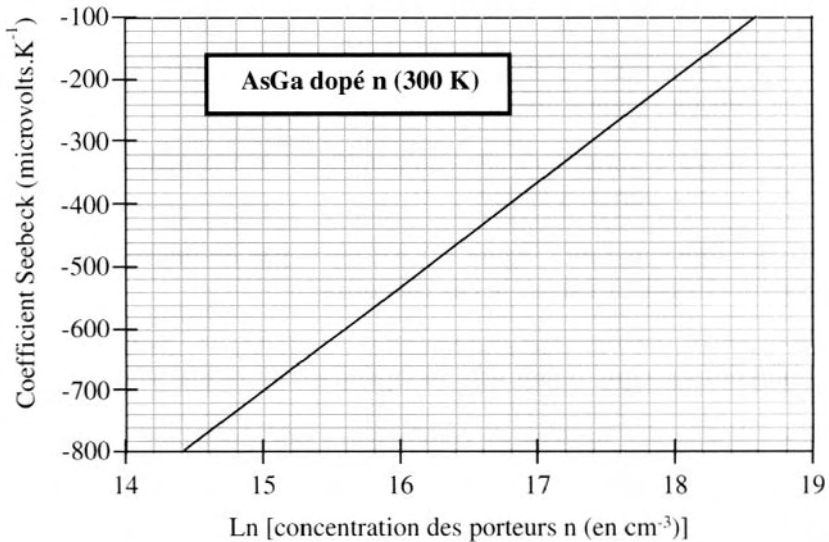


FIG. 14.4 – Evolution, à 300 K, du coefficient Seebeck de l'arséniure de gallium GaAs en fonction du Logarithme de la concentration des porteurs électroniques.

constate la dépendance linéaire de α_S avec \ln [porteurs de charges]. Le coefficient Seebeck est d'autant plus faible que la concentration en porteurs est plus élevée.

2 Oxydes stœchiométriques dans lesquels on injecte des porteurs de charge

Exemple : les solutions solides TiO_2 - TaO_2 .

Le dioxyde de tantale n'est pas connu à l'état pur. Par contre, il peut former, avec le dioxyde de titane, des solutions solides $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$, de structure rutile, n'excédant pas 50 % de Ta. Pour synthétiser ce composé, il suffit de faire réagir, à haute température, en milieu réducteur, des mélanges de Ta_2O_5 , Ta et TiO_2 . Le tantale se trouve sous la valence 4+. Il porte donc un électron d alors que le titane n'a pas d'électron d. Les porteurs de charge sont donc les électrons localisés sur les atomes de tantale. Le comportement de ce système répond à la formule 14.9, avec $c = [\text{Ta}^{4+}]$. D'où l'expression du coefficient Seebeck :

$$\alpha_S = k/e \ln ([\text{Ta}^{4+}]/1 - [\text{Ta}^{4+}]) \text{ en négligeant le terme entropique.}$$

Les valeurs expérimentales, comparées aux valeurs calculées, sont portées sur la figure 14.5. On constate que le coefficient Seebeck augmente bien avec la concentration en Ta^{4+} .

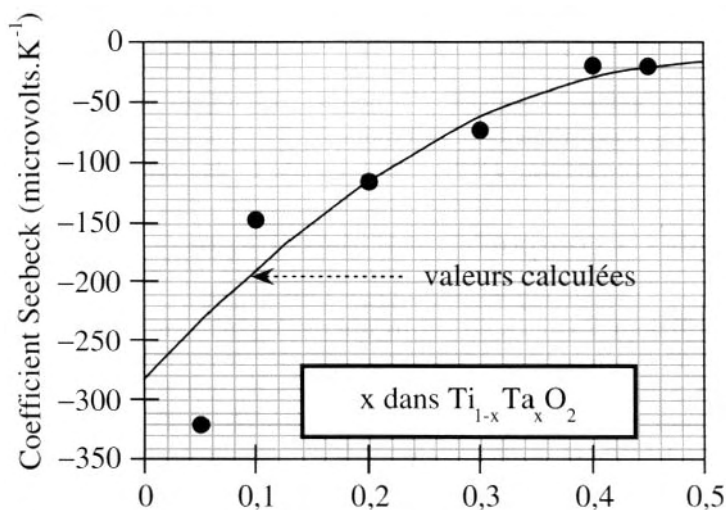


FIG. 14.5 - Coefficient Seebeck des solutions solides $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ entre 250 et 500 K. La courbe correspond aux valeurs obtenues en utilisant la formule 14.10.

3 Oxydes non-stœchiométriques

Exemple : le dioxyde de titane TiO_{2-x} .

Le départ d'oxygène se traduit par la formation de lacunes anioniques ou d'interstitiels cationiques. Dans les deux cas, la disparition d'ions O^{2-} libère des électrons qui vont aller se localiser sur des sites Ti^{4+} , qui deviennent ainsi des Ti^{3+} . Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 14.6. Ces résultats s'interprètent bien par la relation 14.10 que l'on peut écrire :

$$k/e \ln ([\text{Ti}^{3+}]/1 - [\text{Ti}^{3+}]) \approx -189 \log 2x/1-2x \quad \text{pour } x \ll 1.$$

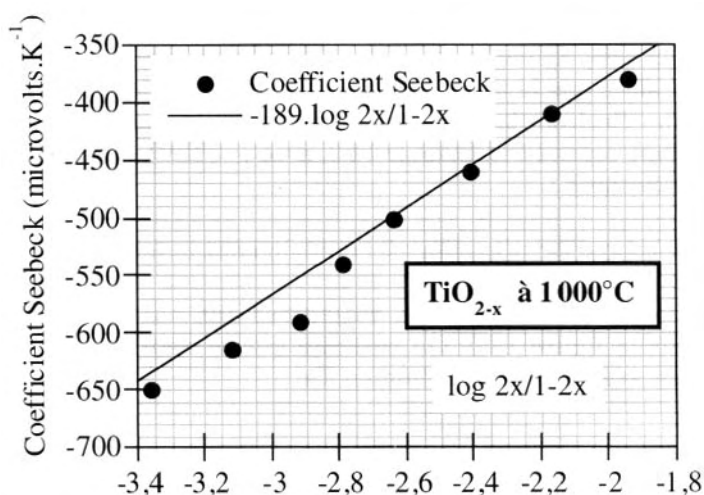


FIG. 14.6 – Coefficient Seebeck, à 1 000 °C, des oxydes non-stœchiométriques TiO_{2-x} . Les points expérimentaux sont comparés à la droite calculée par la relation :

$$k/e \ln ([\text{Ti}^{3+}]/1 - [\text{Ti}^{3+}]) \approx -189 \log (2x/1-2x) \quad \text{pour } x \ll 1.$$

4 Oxydes à comportement métallique

Exemple : l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Le coefficient Seebeck de cet oxyde est reporté sur la figure 14.7. Au voisinage de $x = 0$, le composé est métallique ; le coefficient Seebeck, très faible, est positif, caractérisant la présence de trous en forte concentration. Ces mesures confirment le fait que les « YBaCuO » sont conducteurs par trous. Au fur et à mesure que de l'oxygène quitte le réseau, il se forme des lacunes d'oxygène libérant des électrons qui neutralisent une partie de ces trous. Le nombre de porteurs positifs diminue et le coefficient Seebeck augmente, en accord avec la relation 14.7. Il faut également souligner que ces valeurs sont indépendantes de la température, ce

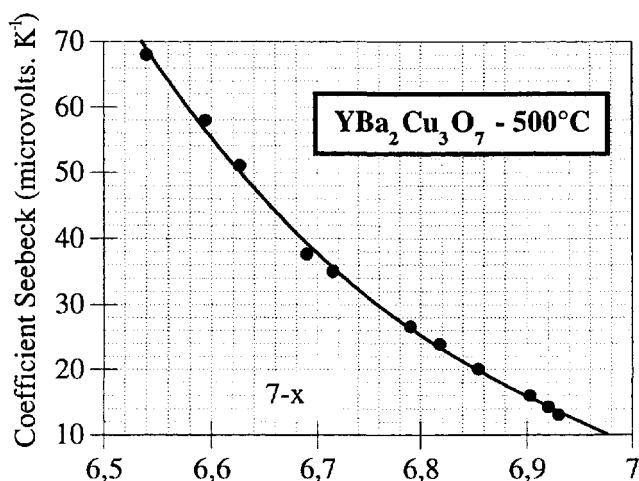


FIG. 14.7 – Coefficient Seebeck de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Les valeurs positives traduisent la présence de porteurs positifs (trous localisés sur les atomes de cuivre ou sur les atomes d'oxygène [cf. chapitre 7]).

qui signifie, comme on l'a dit précédemment, que ces porteurs de charges ont un comportement de polarons.

14.4 Applications technologiques

En dehors des applications fondamentales que nous venons de décrire, les composés ayant un fort pouvoir thermoélectrique trouvent de très nombreuses applications technologiques.

1 Mesure des températures

Une des principales applications du pouvoir thermoélectrique est la mesure des températures. Un thermocouple utilitaire est constitué de deux fils de métaux différents, M_1 et M_2 , associés par deux soudures. L'une plonge dans un mélange eau-glace de manière à avoir une température de référence, 0°C en l'occurrence, l'autre se trouvant dans l'enceinte dont on veut mesurer la température. Actuellement, un thermocouple est toujours constitué de deux fils soudés de natures différentes, mais reliés directement à l'appareil de mesure par l'intermédiaire de fils, dits de compensation, pour supprimer la source froide. Il faut alors effectuer une compensation de soudure froide, qui se fait même

automatiquement avec les microvoltmètres modernes. Les principaux couples métalliques sont les suivants :

M_2	Pt à 10 % Rh	Cu ou Fe	Chromel
M_1	Pt pur	Constantan	Alumel

Les couples à base de platine peuvent être utilisés jusqu'à 1 400–1 500 °C, mais ont un pouvoir thermoélectrique peu élevé. Les couples Cu ou Fe/constantan (alliage Ni-Cu, 40–60 %) et Chromel (alliage Cr-Ni)/alumel (alliage Al-Ni) ont un pouvoir thermoélectrique plus élevé, mais sont oxydables et peuvent être utilisés pour les basses températures. Les tables donnent directement $(\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1})$ en fonction de T.

Les matériaux utilisés pour leurs propriétés thermoélectriques possèdent deux types d'applications :

- convertisseurs thermoélectriques basés sur l'effet Seebeck ;
- refroidissement thermoélectrique basé sur l'effet Peltier.

On a vu que les coefficients de ces deux effets sont reliés par : $\pi_{M/Pt} = \alpha_{M/Pt} T$, ce qui montre que plus le coefficient Seebeck est élevé plus l'effet Peltier est important.

2 Convertisseurs thermoélectriques ou thermopiles

Ce sont des ensembles de thermocouples placés entre une source de chaleur et une source froide constituée par un radiateur évacuant la chaleur. Une thermopile effectue la conversion de l'énergie calorifique en énergie électrique. Les rendements des dispositifs actuels avoisinent les 10 %. Les sources de chaleurs peuvent être de différents types :

- convertisseurs à flamme ;
- énergie solaire ;
- thermoéléments GeSi ;
- sources radioactives réunies dans le tableau suivant :

élément	composé	période	produits de désintégration
^{90}Sr	SrTiO_3	28 ans	β
^{232}U	UO_2	74 ans	α, γ
^{144}Ce	CeO_2	0,78 an	β, γ
^{210}Po	métal	0,4 an	α

De tels dispositifs ont été utilisés, dès 1961, pour alimenter une station météorologique dans l'île Axel-Heiberg, à 1 000 km du pôle nord. Le générateur, alimenté par une source de chaleur à base de ^{90}Sr (SrTiO_3), fournissait 5W chargeant une batterie Cd-Ni qui pouvait libérer 1 kw pendant 10 secondes. L'ensemble était protégé par un cylindre d'acier et enterré. Ces dispositifs ont été étendus à d'autres stations arctiques et antarctiques, aux balises isolées, phares, bouées isolées, sous-marins. Dans le cas des installations nécessitant des puissances importantes instantanées, les dispositifs thermoélectriques chargent des accus Cd-Ni.

3 Refroidissement thermoélectrique

Proposé dès 1950 par Ioffé, les dispositifs sont constitués de 2 conducteurs soudés, soumis à une fem, avec dégagement de chaleur à l'une des soudures et absorption de chaleur à l'autre soudure. On crée ainsi une pompe à chaleur. Les applications sont diverses :

- électroniques : refroidissement des transistors de puissance, stabilisation de la température des quartz hautes fréquences ;
- médecine : enceintes refroidies pour le transport du plasma, de cultures, de platines de microscopes et de microtomes ;
- instrumentation : hygromètres, références de soudures froides, réfrigérateurs silencieux, cellules détectrices d'IR.

4 Figure de mérite et facteur de qualité

Les composés pouvant présenter un intérêt pour ces applications sont caractérisés par trois grandeurs :

- le coefficient Seebeck α_S , d'autant plus faible que le nombre de porteurs est élevé ;
- la conductivité électrique σ ;
- la conductivité thermique κ .

On sait qu'il y a incompatibilité entre une conductivité élevée, avec de nombreux porteurs de charges, et un coefficient Seebeck élevé correspondant à peu de porteurs. On peut alors montrer que l'optimisation d'un matériau, pour des applications thermoélectriques,

correspond au maximum d'un rapport appelé **facteur de qualité z** défini par :

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$$

L'ensemble de ces grandeurs est représenté sur la **figure de mérite z** . On obtient un z maximum pour une densité de porteurs de l'ordre de $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et un coefficient Seebeck de l'ordre de $175 \mu\text{V.K}^{-1}$. Les convertisseurs thermoélectriques ont un rendement théorique de 25 %, mais pratiquement le rendement η ne dépasse pas 10 %. On utilise habituellement des composés à base de Bi, Sb, Pb et de Se et Te.

Domaine d'utilisation	Composé	$z \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Rendement η
0–250 °C	Bi_2Te_3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	7 %
200–500 °C	PbTe	$1,3 \cdot 10^{-3}$	9 %
500–900 °C	GeSi	$7 \cdot 10^{-4}$	10 %
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	

On voit que des matériaux non traditionnels, comme l' $\text{YBaCuO}_{6,3}$, pourraient être utilisés, mais leur teneur en oxygène dépend fortement de la température et de la pression d'oxygène extérieure, ce qui les rend peu pratiques. L'allure d'une figure de mérite est représentée sur la figure 14.8.

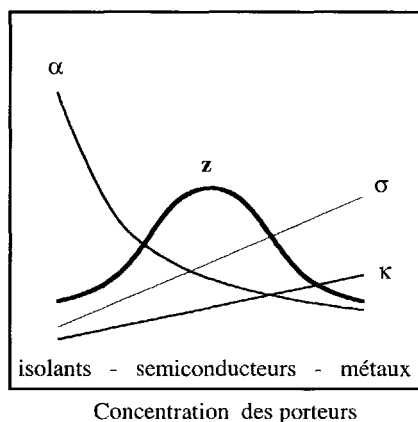


FIG. 14.8 – Allure générale d'une figure de mérite z et évolution de ses différentes composantes en fonction de la concentration des porteurs de charges.

Exercices

Exercice 14.1

Estimer le pouvoir thermoélectrique du dioxyde de titane TiO_{2-x} , à 1 100 °C à partir de sa composition. Pour cela, on soumet un barreau d'oxyde fritté à différentes atmosphères oxydo-réductrices et on mesure par thermogravimétrie les écarts à la stœchiométrie x en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} exprimée en atmosphère. On obtient les résultats suivants :

$-\log_{10} P_{\text{O}_2}$	5,65	6,415	8,422	9,394	9,856	10,505	13,368
$x (\times 10^4)$	1,2	1,9	3,3	4,7	5,6	6,8	26,3

En prenant un modèle de défauts ponctuels convenable, calculer la concentration en électrons et le pouvoir thermoélectrique correspondant.

Données :

Masse atomique du dioxyde TiO_2 : 79,9.

Masse volumique du dioxyde TiO_2 : 4,26 g.mol⁻¹.

Densité d'états effective à 1 100 °C : $N_C = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Exercice 14.2

Le dioxyde de cérium CeO_2 possède un large domaine de non-stœchiométrie et les électrons créés sont des polarons, peu mobiles. Calculer, à partir de la relation 14.10, le pouvoir thermoélectrique pour $x = 0.008$, 0.04 et 0.2. Comparer avec les valeurs expérimentales : $-300 \mu\text{V.K}^{-1}$ (0,008), $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$ (0,04) et $-90 \mu\text{V.K}^{-1}$ (0,2). Que peut-on en conclure ?

Exercice 14.3

Considérons le spinelle $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{T}}[(\text{V}^{3+})_2]_{\text{O}}\text{O}_4$. Cet oxyde peut être rendu non-stœchiométrique en cation si l'on substitue partiellement le vanadium (III) par le manganèse (II), induisant ainsi l'apparition de vanadium (IV) par compensation de charge. Calculer le pouvoir thermoélectrique de ce spinelle en fonction du degré de substitution x dans l'oxyde $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ où x représente également la concentration en trous $x = p = [\text{V}^{4+}]$.

Exercice 14.4

On peut modifier la composition du spinelle $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}}[(\text{Co}^{2+})(\text{Fe}^{3+})]_{\text{O}}\text{O}_4$ soit en ajoutant un excès de cobalt, soit en ajoutant un excès de fer (cf exercice 12.6). Dans le premier cas, la substitution partielle du fer par le cobalt, sur le site O, entraîne une oxydation de ce dernier en Co(III) sous une forme bas spin BS (t_{2g})⁶, contrairement au Co(II) qui

se trouve dans un état haut spin HS. Dans le deuxième cas, la substitution partielle du cobalt (II) par le fer entraîne une réduction du Fe(II) sous la forme HS $(t_{2g})^4(e_g)^2$, tandis que le Fe(III) se trouve aussi dans le même état de spin. Calculer le pouvoir thermoélectrique des 2 composés $\text{Fe Co}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ et $\text{Fe Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_4$ pour $x = 0,1$. Quelle est la valeur de β dans chaque cas ? Comparer avec les valeurs expérimentales trouvées ($+650 \mu\text{V.K}^{-1}$ et $-350 \mu\text{V.K}^{-1}$).

Bibliographie

- Y. ADDA & J. PHILIBERT, *La Diffusion dans les solides*, 2 vol., P.U.F., 1966.
- N.-W. ALCOCK, *Bonding and Structure*, Ellis Horwood Limited, 1990.
- P.-W. ATKINS, *Physical chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- M. BERNARD & F. BUSNOT, *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996.
- R.-C. BUCHANAN, *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker Inc., 1991.
- J.-K. BURDETT, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, 1995.
- A. CASALOT & A. DURUPHY, *Chimie inorganique*, Hachette, 1993.
- A.-K. CHEETHAM & P. DAY, *Solid State Chemistry : Compounds*, Oxford University Press, 1992.
- R. COLLONGUES, *Le Solide cristallin*, P.U.F., 1973.
- R. COLLONGUES, *La Non-stœchiométrie*, Masson, 1971.
- B.-R. COLES & A.-D. CAPLIN, *The Electronic Structure of Solids*, Edward Arnold, 1976.
- P.-A. COX, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford Science Publications, 1987.
- P.-A. COX, *Transition Metal Oxides*, Oxford Science Publications, 1992.
- J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1975.
- L. DARKEN & R. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Book Company Inc., 1953.
- C. DEPORTES & ALII, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- J.-A. DUFFY, *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*, Longman Scientific & Technical, 1990.
- F.-S. GALASSO, *Perovskites and High Tc Superconductors*, Gordon and Breach Science Publishers, 1990.
- J.-B. GOODENOUGH, *Les Oxydes des métaux de transition*, Gauthier-Villars, 1973.
- N.-N. GREENWOOD, *Ionic Crystals. Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworths & Co., 1968.

- A. GUINIER, *La Structure de la matière*, Hachette, 1980.
- A. GUINIER & R. JULLIEN, *La Matière à l'état solide*, Hachette, 1987.
- N.-B. HANNAY, *Treatise of Solid State Chemistry*, 6 vol., Plenum Press, 1975.
- L.-L. HENCH & J.-K. WEST, *Principles of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons Inc., 1990.
- R. HOFFMANN, *Solids and Surfaces*, VCH Publishers Inc., 1988.
- J.-E. HUHEEY, E.-A. KEITER & R.-L. KEITER, *Chimie inorganique*, Traduction française, DeBoeck Université, 1996.
- C. IUNG & E. CANADEL, *Description orbitale de la structure électronique des solides*, Ediscience, 1997.
- J.-P. JOLIVET, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions/CNRS Editions, 1994.
- W. JOST, *Diffusion*, Academic Press Inc., 1960.
- W.-D. KINGERY, H.-K. BOWEN & D.-R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2^e édition, John Wiley & Sons, 1976.
- P. KOFSTAD, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, 1972.
- F.-A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Co., 1964.
- O. KUBACHEWSKI & C.-B. ALCOCK, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, 1979.
- M.-F.-C. LADD, *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*, Wiley, 1979.
- M.-F.-C. LADD, *Chemical Bonding in Solids and Fluids*, Ellis Harwood, 1994.
- D.-M.-P. MINGOS, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- A. MÜLLER, *Inorganic Structural Chemistry*, Wiley, 1993.
- C. NOGUERA, *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles et CEA, 1995.
- M. O'KEEFE & A. NAVROTSKY, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, 1981.
- L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.
- J.-C. PHILLIPS, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, 1973.
- C.-S.-G. PHILLIPS & R.-J.-P. WILLIAMS, *Chimie minérale*, Tomes 1 et 2, Dunod Université, 1971.
- C. PICARD, *Thermochimie*, DeBoeck Université, 1996.
- C. PICARD, *Thermochimie, Exercices corrigés*, DeBoeck Université, 1998.
- Y. QUERE, *Physique des matériaux*, Ellipses, 1988.
- C.-N.-R. RAO & B. RAVEAU, *Transition Metal Oxides*, Wiley-VCH, 1998.

- H. RICKERT, *Electrochemistry of Solids*, Springer-Verlag, 1982.
- R.-T. SANDERSON, *Simple Inorganic Substances. A New Approach*, Robert E. Krieger Publishing Company, 1989.
- D.-F. SHRIVER & P.-W. ATKINS, *Chimie Inorganique*, Traduction de la 3^e édition américaine, DeBoeck Université, 2001.
- L. SMART & E. MOORE, *Introduction à la chimie du solide*, Traduction française, Masson, 1995.
- T.-W. SWADDLE, *Inorganic chemistry*, Academic Press, 1997.
- R.-A. SWALIN, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, 1962.
- S. TRASATTI, *Electrodes of conductive metal oxides*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- A.-F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 5^e edition, Oxford Science Publications, Clarendon Press, 1987.
- E. WENDLING, *Problèmes de chimie minérale physique*, Dunod Université, 1970.
- A.-R. WEST, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 1984.
- A. WOLD & K. DWIGHT, *Solid State Chemistry*, Chapman & Hall Inc., 1993.

This page intentionally left blank

Index

A

Accepteur (voir Défauts) 388
Acoustiques (voir Phonons) 463
Activation, énergie 89, 413, 468, 488
Activité thermodynamique 221, 295
 coefficient 222, 225
 de l'oxygène dans les oxydes 252
 des défauts 278, 283
 des électrons 284
Affinité électronique 13, 15
 Table 13
Alcalino-terreux (métaux)
 carbonates 106
 dioxydes 181
 halogénures 37, 79, 483, 488
 monoxydes 173, 484
 structure de bandes 168
Alcalins (métaux) 296
 halogénures 35, 96, 101, 109, 372, 483
 structure de bande 168
Alliages métalliques 136
Alumel 542
Alumine 82, 87, 97, 452
Alumine β 484
Anderson (phase d') 294, 317
Angle des liaisons métal-oxygène-métal
 dans les pérovskites 455,
 457, 473
Antiferromagnétique (couplage) 189, 458
Anti-Frenkel (défauts) 270
Antiant (état) 142, 144, 150, 151, 154,
 156, 160, 162, 173, 180
Antistrukture (défauts d') 270
Approximation de Stirling 276
Argent
 halogénures 109, 264, 420, 445,
 483, 496
 sulfure 263, 512, 526
Argent (chlorure) 101, 109, 269, 272, 289
 caractère covalent 104
 coefficient de diffusion 420
 désordre 281
 énergie réticulaire 101

Arséniure de Gallium 171, 446, 538
Arséniure de Nickel (structure) 76
Autodiffusion 411
 coefficient 412

B

Bande (largeur de) 144, 167, 173, 180, 182,
 463, 467, 470–473
 largeur critique 455, 471, 473
Bande de conduction 129, 157, 167,
 285, 378
Bande d 169, 174
Bande interdite 129, 157, 167, 378
Bande de valence 129, 157, 167, 285, 378
Bandes p 151, 154, 161
Bandes s 148, 158
Bandes d'énergie
 à une dimension 117, 119 127, 144, 148,
 151, 153
 à deux dimensions 122, 129, 136, 158
 à trois dimensions 123, 129, 163
 des composés MX 173
 des dioxydes des éléments de la colonne
 (14) 193
 des dioxydes des éléments de
 transition 183
 des éléments de la colonne (14) 170
 des métaux alcalins 168
 des métaux alcalino-terreux 168
 des métaux de transition 169
 des monoxydes alcalino-terreux 173
 des monoxydes d'éléments de
 transition 174
 des trioxydes 194
 des pérovskites 195, 470
 distinction entre isolants et métaux 125
Bartholin E 63
Bates (théorème de) 40
Batteries
 Bednorz G. et Muller K 353
Berthollet C-L 293
Berthollides 294
Bethe 52

Bismuth (oxyde) 483
 Bismuthate de Baryum BaBiO_3 214, 355, 450
 Blende, structure 76
 Bloch (voir Fonction de Bloch) 125
 Boltzmann (statistique de) 290
 Boltzmann, relation 365, 413
 Born-Haber (cycle de) 100
 Born, exposant 98
 Born-Landé, équation 98
 Born-Mayer, équation 99
 Born-Oppenheimer (approximation) 140
 Born-von Karman (conditions de) 118
 Boyle R 63
 Bragg, condition 127
 Bravais, réseau 65
 Brillouin L. (voir Zone de Brillouin)
 Bronzes de tunstène 88
 Bunsen et Stefan 529

C

Cadmium 296
 oxyde 173, 174, 178, 182, 455
 chlorure 81
 iodure 80
 sulfure 78
 Caractère ionique 15, 24, 26, 38, 48, 70, 71
 Caractère covalent 38, 109
 de la liaison ionique 74, 104, 106
 Carbonates alcalino-terreux (décomposition) 106
 Carbone 4, 23, 170, 445
 diffusion dans le fer 425, 428, 439
 structure de bandes 170
 Carbure de silicium 77, 236
 Centres F 294, 297
 Cérium (dioxyde) 183, 269, 297, 468
 dopé (électrolyte solide) 501
 Chaîne linéaire (voir aussi Bandes d'énergie)
 d'atomes métalliques 117
 d'orbitales s 148
 d'orbitales p 151
 homonucléaire 144
 diatomique hétéronucléaire 153
 Chaleur de transport Q^* 403, 532, 535
 Champ cristallin 52, 97
 faible 54, 90, 102
 fort 54
 Charge effective des défauts 272
 Charge formelle 6
 Charge nucléaire effective 7, 19, 21, 22
 Charge partielle 22, 32, 36
 Chlorure de cadmium, structure 81
 Chlorure de césium, structure 76
 Chlorure de sodium 100, 101, 104, 109, 281, 294, 368, 372
 conductivité ionique 488
 constante de Madelung 97
 désordre 268
 diffusion 420
 énergie réticulaire 100
 structure 71
 Chrome
 monoxyde 112, 178
 dioxyde 183, 190, 191
 Chromel-alumel 542
 Chromite de lanthane 351, 363, 476
 Cisaillement (voir Plans de)
 Cobalt
 monoxyde 178, 214, 301, 437, 455, 458
 diffusion du métal 436
 Cobaltite de lanthane 477
 Coefficient d'autodiffusion 411
 Coefficient d'activité 222, 225, 279
 Coefficient d'hétérodiffusion 420
 Coefficient d'ionité et structure cristalline 27, 70, 71, 76, 80
 Coefficient de couplage (TPI) 395
 Coefficient de couplage covalent (dans les pérovskites) 470
 Coefficient de diffusion chimique 420, 431, 481
 Coefficient Seebeck
 des métaux 534
 des oxydes non-stœchiométriques 539
 des semi-conducteurs 535, 538
 Cohésion dans les métaux 3
 Compacité 66
 d'un atome 22
 Compactes, structures 66
 Compensation de charge 347, 348
 Complexes MX_6 39-43
 Composés non-stœchiométriques 293-330
 déficitaires en anions 297-301, 310-322
 déficitaires en cations 301-303, 322-331
 Concentration des défauts (Expression) 303-305
 et dopage 345, 356
 Conditions aux limites 118
 Conditions de Born-von Karman 118, 122, 124
 Condition de Bragg 127
 Conditions de périodicité 118, 126
 Conducteurs mixtes 498, 502-512
 Conduction (voir Bande)
 Conduction ionique 482, 487
 Conductivité électronique 177, 178, 443, 455
 Conductivité électronique (mesure) 506
 Conductivité ionique (mesure) 507
 Conductivité thermique 543
 Conductivité totale (mesure) 503

Conjugués (force et flux) 395
 Conservation des sites (règle de) 273
 Constantan 542
 Constante de Madelung 97
 Table 97
 Constante diélectrique 297, 306
 Coordinence 9, 71, 76, 78, 82, 84, 85
 Corindon 82
 Corrélation (facteur de) 419
 Coulomb, interactions 95
 Couplage 395
 Coefficient 399
 entre flux de charges et flux de matière 398
 entre flux de chaleur et flux de matière 396
 Covalence 4
 Cristalline (orbitale) 144
 Cristallographiques, plans de cisaillement (voir Plans)
 Cristaux ioniques (structures) 94
 ABO_2 142
 A_2BO_4 92
 arséniure de nickel 76
 blende 76
 bronzes de tunstène 88
 cartes de structure 75, 87, 88
 chlorure de cadmium 81
 chlorure de césium 70
 chlorure de sodium 71
 corindon 81
 cristobalite 81
 cuprate de baryum et d'yttrium 93
 delafossites 74
 fluorine 78
 fluorure de potassium et nickel 92
 ilménite 82
 iodure de cadmium 80
 niobate de lithium 84
 olivine 92
 pérovskites 84–87
 rutile 79
 spinelles 88
 trioxydes 84
 wurtzite 77
 Cristobalite 81
 Cubiques, structures
 centrées
 faces centrées 68
 simples 66
 Cuivre
 halogénures 23, 38, 59, 263, 294, 483, 526
 chalcogénures 263, 526
 Cuprates de baryum et d'yttrium ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) 93, 376
 coefficient Seebeck 540
 dopage 330, 333

 non-stœchiométrie 317–322, 330
 structure cristalline 93
 Cuprate de lanthane 92, 353
 Cuprates de bismuth 354
 Cuprates de mercure 354
 Curie (température de) 338, 461
 Cycle de Born-Haber 100

D

Dalton (loi de) 293
 Daltonides 293
 Darken (relation de) 431
 De Broglie (longueur d'onde de) 116
 Debye (longueur de) 279
 Debye-Hückel (traitement de) 279
 Décomposition
 des carbonates 106
 des solides ioniques 108
 double décomposition 108
 Défauts
 anti-Frenkel 270
 d'antistructure 270
 de Frenkel 268, 281
 de Schotky-Wagner 268, 275, 281
 accepteurs 388
 donneurs 379, 385
 électroniques 270, 378
 énergie de formation 283, 365–370, 372
 étendus 267
 extrinsèques 267, 419
 intrinsèques 267, 378, 419
 ionisés 298
 minoritaires 331
 potentiel chimique 277
 Défauts dans un diagramme de bandes 378
 Delafossite 74
 Démocrite 63
 Densité d'états effective 286, 379
 Densité de courant 443
 Densité d'états 119
 Densité électronique 7
 Diagrammes de phases 237
 Diélectrique, constante 100, 279, 337
 table 280
 Diffusion
 coefficient (détermination) 430
 coefficient (tableau) 420
 profil 417
 Diffusion aléatoire 411
 Diffusion chimique (voir aussi Autodiffusion et Hétérodiffusion) 431
 corrélation avec la conductivité ionique 484–487
 dans les oxydes lacunaires en métal 435

- dans les oxydes lacunaires en oxygène 437
 - dans la synthèse des spinelles mécanismes 410
 - phénomène activé thermiquement 413
 - Diffusion
 - dans KCl 433
 - dans NaCl 488, 489
 - Diffusion de l'oxygène dans les oxydes 437
 - Diffusion mutuelle de deux solides 425
 - Dispersion (Courbe de) 149–150, 156–157, 161, 163
 - Dissociation, énergie
 - Distance interatomique
 - critique 178, 469
 - Distorsion cristalline et conductivité 455
 - Donneurs (voir Défauts)
 - Dopage
 - par un cation isovalent 337
 - par un cation de valence inférieure (cation du réseau hôte à valence fixe) 339
 - par un cation de valence inférieure (cation du réseau hôte à valence variable) 347
 - par un cation de valence supérieure (cation du réseau hôte à valence fixe) 355
 - par un cation de valence supérieure (cation du réseau hôte à valence variable) 359
 - Dopage électronique 348
 - Double décomposition des solides ioniques 108, 513
 - Double échange 469
 - Dureté 28
- E**
- Eclatement des niveaux d (splitting) en symétrie octaédrique 40, 44, 52, 172, 174
 - Effet Jahn-Teller 57
 - Egalisation des électronégativités 32
 - Einstein (relation d') 412
 - Electrochimie (voir Potentiel)
 - Electrodes bloquantes 511
 - Electrolytes solides 482–484
 - Electron libre (modèle de l') 116–125
 - à une dimension 117
 - à deux dimensions 122
 - à trois dimensions 123
 - Electron presque libre (modèle de l') 125–139
 - à une dimension 127
 - à deux dimensions 129
 - à trois dimensions 129
 - Electron (porteur de charge) 167, 178, 191, 195, 196, 271, 298, 312, 327, 361, 444–446, 455, 463, 531, 534, 537, 539–541
 - de valence 2, 116, 189
 - gaz d'électrons 116
 - Electronégativité 14–26, 214
 - absolue (Mulliken-Jaffé) 17, 35
 - de Allen 19
 - de Allred et Rochow 13, 60
 - de Mulliken 15
 - de Pauling 14, 60, 215
 - de Phillips et Van Vechten 23–25
 - de Sanderson 20–23, 60
 - différence d'électronégativité 5, 24, 26, 70, 71, 76, 79, 232
 - égalisation des électronégativités 32
 - Eléments de la colonne 14 (C, Si, Ge, Sn et Pb) 170
 - Eléments de structure 270
 - Ellingham (diagrammes d') 206, 209, annexe 5–1
 - Empilement compact de sphères 66
 - Empilement non compact de sphères 66
 - Energie (voir aussi Enthalpie)
 - coulombienne 95
 - d'activation (voir Activation)
 - d'atomisation 371, 376
 - d'interaction 23, 48, 95, 231
 - d'ionisation 9
 - de cohésion 3
 - de configuration 19
 - de dispersion (London) 100
 - de dissociation 14
 - de Fermi (voir Fermi)
 - de formation d'une paire électronique 44, 379
 - de formation des défauts 283, 365–370, 433
 - de liaison 14
 - de polarisation 367
 - Energie de répulsion
 - de Born-Mayer 99
 - de Born-Landé 98
 - de réseau (voir Énergie réticulaire)
 - Energie de stabilisation des orbitales moléculaires (ESOM) 50–52
 - Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) 54–57
 - des complexes octaédriques 90–91
 - des complexes tétraédriques 90–91
 - Energie de transfert 470
 - Energie de Van der Waals 99
 - Energie résiduelle dans les cristaux 100
 - Energie réticulaire 95, 110, 366
 - des oxydes alcalino-terreux 106
 - des composés d'éléments de transition 102

- Energie des orbitales
 - contribution covalente 28
 - contribution ionique 28
 - différence d'énergie 23, 29
 - recouvrement $t_{2g} - t_{2g}$ en symétrie O_h 174
- Enthalpie 202
 - de formation des défauts 274, 282, 366, 433, 488
 - de mélange 226, 232, 234, 237-244
 - de migration 488
- Enthalpie libre
 - de Gibbs 203, 274
 - libre de migration
 - libre molaire partielle 219
 - molaire partielle de mélange 220
 - standard de formation 109, 212
 - standard de formation des défauts 272, 282, 413, 488
 - standard de migration 433, 488
 - de réaction 205, 208
- Entropie
 - de configuration 275
 - de formation des défauts 282, 488
 - de migration 413, 433, 488
 - de vibration 283
 - de transport 403, 535
 - molaire partielle
- Equilibre local 393
- Equilibre virtuel (dans les piles) 492, 496
- Erreur (fonction) 422
- ESCA (technique) 13
- Espace des k 122, 132
- Etain
 - structure électronique 171
 - dioxyde 183, 194, 449
- Etat de référence 224
- Etat standard 224
- Etats délocalisés 178, 379
- Etats localisés 178, 180, 379
- Euler (identité) 217, 229
- Europium, monoxyde 449
- Eutectique 246
- Extrinsèques (défauts) 267
 - domaine de diffusion 340

F

- Facteur de corrélation 419
- Facteur de qualité 543
- Facteur de tolérance de Goldschmidt 85, 456, 460
- Faraday 481
- Fer-carbone 261, 336, 439
 - diffusion du carbone 421, 425, 428
- Fer (monoxyde FeO)
 - non-stœchiométrie 324
 - structure cristalline 324
 - structure électronique 214

- Fer (oxydes)
 - Fe_2O_3 82, 259, 289
 - Fe_3O_4 91, 111, 258, 449
- Fermi
 - énergie 133, 286
 - fonction 133, 286
 - mer 2, 535
 - niveau 135, 160, 534
 - sphère 131
- Fermi-Dirac (statistique de) 286, 289
- Ferroélectriques 338
- Ferromagnétique (Système) 458
- Fick
 - première loi 395, 410, 432
 - deuxième loi 418
- Fick (solutions de l'équation de)
 - barreau parallélépipédique 430
 - deux milieux semi-infinis en contact mutuel 425
 - feuille de faible épaisseur 427
 - milieu semi-infini à surface de composition constante 421
- Figure de mérite 543
- Fluorine (structure) 78
- Fluorine dopée 358, 483
- Flux
 - de chaleur 394, 396, 398
 - de charges 394, 398, 405
 - de matière 395, 396, 398, 402, 432
- Fonction d'état 201
- Fonction d'onde 118
- Fonction de Bloch 126, 145
- Fonction de Fermi-Dirac 133
- Fonction erreur de Gauss 422
- Fonctions homogènes 217
- Force électromotrice de pile 491, 498
- Force généralisée 400
- Forces et flux conjugués 394, 399
- Forces et flux couplés 399
- Fourier (loi de) 394
- Frenkel (voir défauts)
- Fusion 106

G

- Gap d'énergie 173, 284, 338, 378, 454
 - table 289, 380, 452
- Gauss 422
- Gaz d'électrons libres 2
- Génération de porteurs 271, 284, 298, 302, 345, 349, 378
- Germanium 170
 - dioxyde 183, 194
- Gibbs-Duhem (relation de) 228
- Gibbs-Helmholtz (relation de) 219
- Goldschmidt 85, 216
- Goodenough (classification des pérovskites de) 470-477

Goodenough J.B. 172, 178, 180, 470, 537
Gordy 214

Gradient

- de concentration 395
- de potentiel chimique 404, 432
- de potentiel électrochimique 406, 443, 491
- de potentiel électrostatique 394, 432, 444, 490
- de température 394

Grandeur de mélange 220, 226

Grandeur molaire 217

- d'excès 227
- partielle 218, 219
- totale 218

Grandeurs molaires partielles de l'oxygène

- dans les oxydes 250–256
- et enthalpie de formation des défauts 377

Groupe d'orbitales symétrisées 42

Gulcher 530

H

Haber 481

Hafnium, dioxyde 511

Hauck 529

Haüy R-J 65

Hedwall 513

Heikes 537

Henry (loi de) 222, 238, 247, 248, 276, 279, 432

Hétérodiffusion 420

- coefficient 420

Hexagonal

- empilement 67

HOMO (*Highest occupied molecular orbital*)

- 31, 141, 164

Hopping (processus de saut) 178, 463

Hubbard (modèle de) 452

Hume-Rothery (phases de) 136

Hund 44

Hüttig 513

Hybridation 5, 185

Huygens 65

I

Identité d'Euler 217, 229

Ilménite 82

Impuretés (voir Dopage)

Intégrale

- coulombienne 140
- de recouvrement 48, 141
- de résonance 141, 470
- de transfert 470

Interaction électron-phonon 463

Interactions π 45–47

- cation-cation 174

Interstitiels

- défauts 268
- mécanisme 410
- sites 68, 70

Intrinsèque

- défaut 267
- domaine 340
- ionisation (voir Ionisation)
- semi-conducteur 77, 284

Inverse, spinelle 89

Iodure de cadmium (structure) 80

Ioffé 543

Ionicité (coefficient) 27, 70, 75

Ionique

- conductivité 482–487, 507
- liaison 38, 48, 104
- rayon (voir Rayon)

Ionisation (voir Énergie)

Ionisation des défauts 298, 302, 382

Ionisation intrinsèque 271, 378

Isolant-métal (transition) 191, 460

Isolants à transfert de charge 452

J

Jahn-Teller

- effet 57–59, 329
- théorème 58

James H.-M. 380

Joule (effet) 404

K

Kapustinskii (relation de) 102

Kelvin (Lord) 529

Koch et Cohen (défaut de) 326

Koopman (théorème de) 11

Kröger et Vink (formalisme de) 267

L

Lacunes (voir aussi Défauts)

- anioniques 297–300, 310–322
- cationiques 302, 322–331
- dans un diagramme de bandes 378–389
- énergie de formation 368, 72

Lacune de miscibilité 239–241

Laitons 136, 294

Landé, A.

Largeur de bande (voir Bande d'énergie)

Laser 297

Laue 267

Leeuwenhæck 63

Liaison covalente 4
 Liaison ionique
 caractère covalent 38, 104
 caractère ionique 38, 48
 Liaison métallique 2, 115
 Liaisons fortes (méthodes des) 143–164
 Liaisons métal-métal 174, 187
 Liaison polaire 5, 14, 20
 contribution ionique 14, 23, 48
 contribution covalente 14, 23, 104
 caractère ionique partiel 24
 coefficient d'ionité 25
 Liant (état) 142, 150, 152, 153–154, 156, 162, 173
 Libre parcours moyen 412
 Lidiard 279
 Ligands donneurs π 45
 Ligands haut spin et énergie réticulaire 102
 Liquidus 245, 246
 Lithium (oxyde) 208, 345, 347
 Loi d'action des masses 205
 des défauts 276, 281, 306
 Lomonossov M. 64
 London (forces de) 100
 LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*) 31, 164

M

Madelung (constante de) 97
 Madelung (énergie de) 173, 279
 Magnéli (phases de) 297, 317
 Magnésium (oxyde)
 énergie réticulaire 100
 structure électronique 173
 Magnétite 91, 111, 258, 449
 Magnétorésistance 351
 Maille de Wigner-Seitz 66, 135
 Maille élémentaire 66
 Manganèse (monoxyde) 214
 non-stœchiométrie 322
 structure électronique 178, 180
 Manganite de lanthane 329, 469
 dopage 349
 Masse effective des porteurs de charge 287, 467, 468
 Masse volumique des métaux 4
 Mer de Fermi (voir Gaz d'électrons)
 Métaux 115
 coefficient Seebeck 534
 oxydation
 structure de bandes 168
 Métaux alcalino-terreux 10
 structure de bandes 168
 Métaux alcalins 3, 10
 pression de vapeur 296
 structure de bandes 168
 Métaux de transition 3, 39–59, 102, 169
 Métaux et isolants 136, 446
 Mobilité des ions 482, 487
 Mobilité des porteurs de charge 167, 444, 461, 466, 488
 tables 446, 461, 468
 Mollesse 28
 Molybdène
 dioxyde 183, 190, 191
 trioxyde 84
 Moment dipolaire 28
 Monoxydes
 des éléments de transition 178, 322
 des métaux alcalino-terreux 173
 Motif (d'un réseau) 65
 Mott-Hubbard (isolant de) 452
 Mulliken 15
 Mulliken (approximation de) 141
 Mulliken-Jaffé 17, 35

N

NASICON 484
 Néel (température de) 458
 Nernst-Einstein (relation de) 484
 Nickel
 arséniure, structure 76
 monoxyde 178, 347, 452
 Niobate de lithium 84
 Niobium (monoxyde) 331
 structure de bandes 177
 Niobium (dioxyde)
 non-stœchiométrie 327
 Niobium (pentaoxyde)
 diffusion de l'oxygène 429, 430, 438, 441
 impuretés 343
 non-stœchiométrie 312
 Niveau de Fermi 131, 135, 383
 Niveaux électroniques localisés 180, 192
 Noé 529
 Nombre de coordination 6, 7, 8
 Nombre de transport 509
 électronique 482
 ionique 509
 Non-stœchiométrie
 et concentration en défauts intrinsèques 370
 et activité de l'oxygène dans les oxydes 250–256
 Non-stœchiométriques (voir Composés)

O

Octaèdres
 déformation par effet Jahn-Teller 58
 Ohm (loi d') 393, 394, 443
 Olivine 92

Onde (vecteur d') 117, 119, 122
 Ondes planes 118–119, 122, 126
 Ondes stationnaires 118
 Onsager (théorie d') 399
 coefficients L_{ij} 399, 432, 444
 Orbitales atomiques
 énergie 11
 différence d'énergie 23, 29, 48
 recouvrement et conductivité 456
 Orbitales cristallines
 antiliantes 150, 153, 154
 liantes 150, 153, 54
 Orbitales moléculaires
 des groupements MX_6 39–43
 différence énergétique dans les
 groupements MX_6 (Δ_O)
 Orbitales moléculaires appliquées aux
 semi-conducteurs et aux
 composés ioniques 139–167
 molécules diatomiques homonucléaires
 140
 molécules diatomiques hétéronucléaires
 142
 solide linéaire 144
 orbitales p 151, 161
 orbitales s 148, 150, 158
 solide homonucléaire
 bidimensionnel 158
 solide hétéronucléaire
 tridimensionnel 163
 Ordre à courte distance 233
 Oxydation des métaux
 loi linéaire 517
 loi parabolique 518
 théorie de Wagner 517–523
 Oxydes
 ABO_2 72, 75
 alcalino-terreux 106
 corindon 82
 défauts (voir Défauts)
 diffusion (voir Diffusion)
 delafossites 74
 dioxydes 181–194, 309, 311, 327
 dopage (voir Dopage)
 enthalpie libre standard de
 formation 206
 grandeurs molaires partielles 252
 ilménite 82
 métaux de transition 297
 monoxydes 301, 322–327
 non-stœchiométrie 297, 311–331
 pérovskites 84, 87, 470
 pouvoir thermoélectrique 539–541
 sesquioxydes 82
 spinelles 88
 transfert de charge 39
 trioxydes 84, 314
 Oxydes conducteurs ioniques 482, 483–484

Oxydes isolants 448, 476, 477
 Oxydes métalliques 174, 317, 446, 449, 461,
 475–477, 540
 Oxydes semi-conducteurs 311, 447, 462, 539
 Oxydes supraconducteurs 317, 330,
 353, 540
 Oxygène (ion) 6, 172

P

Paires électron-trou 284, 379, 536
 Paires électroniques 44
 Paramètre de maille 412, 487
 Paramètre des complexes octaédriques
 $\Delta_O = 10 Dq$ 44
 tétraédriques 50
 Particule dans une boîte 117
 Pauling L. 14
 Pearson 513
 Peierls (distorsion de) 137–139, 189
 Peltier (effet) 398, 531
 Permittivité du vide 337, 366
 Pérovskites
 dopage 349–353, 355
 structure cristalline 84, 87
 structure électronique 195
 classification de J.B. Goodenough
 470–477
 Phase thermodynamique 199
 phases de composition variable
 241–251
 Phénomènes de transport 393–407
 Phénoménologiques (relations) 395
 Phonons
 acoustiques 463
 optiques 463
 Piézoélectriques 338
 Piles à électrolytes solides 489–502
 à combustibles 495
 à gaz 493
 à ions oxygène 490
 à ions argent 496
 générateurs 495
 Plans de cisaillement cristallographique 316
 Plomb
 métal, structure de bande 171
 dioxyde, structure de bande 194
 Curie (température)
 Polaire (voir Liaison)
 Polarisabilité 28, 106
 tableau 104, 216
 Polarisant (pouvoir) 104
 Polarisation des ions 367
 Polarons 463–465
 Porteurs de charge (voir Electrons)
 Potentiel chimique 204, 219
 des défauts 277
 des électrons 18, 444, 491, 535

Potentiel d'ionisation 9–11, 15
 Potentiel électrochimique 406
 des électrons
 Potentiel électrostatique 117, 125, 394, 480
 Potentiel ionique 104
 Potentiel périodique 125, 380
 Pouvoir thermoélectrique absolu 532
 Pouvoir thermoélectrique 529
 Premier principe de la
 thermodynamique 201
 Profils de concentration 429
 Profils de diffusion 416, 417, 424–425, 427
 Proust (loi de) 293
 Pyrrhotite 293
 PZT 338, 343

Q–R

Quadratique-orthorhombique
 (transformation) 330
 Quartz 81
 Radiotraceurs 414
 Raoult (loi de) 223, 238, 248
 Raveau B. 353
 Rayon atomique 2
 Rayon covalent 4, 60
 Rayon ionique 5–9
 d'ions complexes 102, 103
 rapport des rayons ioniques dans les
 cristaux 70
 table 7
 Rayon métallique (table) 3
 Rayon orbitalaire 2
 Réactivité des solides 512–517
 double décomposition 512
 synthèse 515
 Recouvrement angulaire 47
 Recouvrement des bandes 168, 182, 194
 Recouvrement des orbitales et largeur de
 bandes 182
 Recouvrement des orbitales cationiques
 174, 179, 187
 Recouvrement (voir Intégrale de)
 Régime stationnaire 394, 492
 Relations phénoménologiques 395
 Relaxation du réseau 367
 Représentation irréductible 40
 Représentation réductible 40
 Réseau cristallin 65
 Réseau de Bravais 65
 Rhénium, trioxyde 84
 Réseau réciproque 125, 129
 Résistivité électrique 171, 177, 178,
 191, 445
 (voir aussi Conductivité)
 Romé de Lisle J-B-L. 64
 Roozeboom (méthode de) 229
 Rutile (voir titane, dioxyde)

S

Saut (processus de) 178
 Schottky-Wagner (défauts de) 268, 275, 307
 Second principe de la
 thermodynamique 202
 Seebeck (effet) 398, 530
 Ségrégation thermique 396
 Semi-conducteurs 136, 167, 182
 coefficient Seebeck 535
 intrinsèques 77, 284, 378
 type n 311–316, 535
 type p 322–327, 339
 Semi-métal 454
 Shannon et Prewitt (échelle de) 6
 Sievert (loi de) 213
 Silice 81
 Silicium
 dioxyde 81
 structure de bandes 170
 Sites interstitiels octaédriques 68, 70
 Sites interstitiels tétraédriques 68, 70
 Slater J.-C. 380
 Sodium, chlorure (structure) 71, 99, 104
 Solubilité des cristaux dans
 l'eau 108
 Solubilité en phase solide 237
 Solutions
 diluées 224
 idéales 226
 régulières 231–237
 Solutions solides 212, 237–250
 conditions d'existence 214
 d'insertion 214
 de substitution 212
 Sommerfeld 116
 Sonars
 Sonde à oxygène (sonde λ) 484
 Spectroscopie photoélectronique 12
 Sphère de Fermi 131
 Spin
 bas spin 47
 haut spin 46
 Spinelles 88–92
 inverses 89
 normaux 89
 paramètre γ 90
 structure cristalline 88–89
 synthèse 515
 Spodumène 343
 Substitution (voir Dopage)
 Stationnaire (régime) 394
 Sténon N. 63
 Structures cristallines
 cubique face centrée 68, 71, 73, 76
 cubique simple 66, 71
 hexagonale compacte 67, 76, 77
 arséniure de nickel 76

- blende 76
- chlorure de cadmium 81
- chlorure de césium 70
- chlorure de sodium 71
- corindon 82
- cristobalite 81
- cuprate de baryum et d'yttrium 93
- delafossite 74
- fluorine 78
- forstérite 92
- ilménite 82
- iodure de cadmium 80
- K_2NiF_4 92
- γ - $LiFeO_2$ 73, 74
- α - $LiFeO_2$ 73
- α - $NaFeO_{273}$ 74
- niobate de lithium 84
- olivine 92
- pérovskites 84–88
- rutile 79
- spinelles 88–92
- trioxydes 84
- wurtzite 77
- Structures électroniques (voir aussi Bandes d'énergie)
 - métaux 168
 - dioxydes 181
 - monoxydes 173
 - trioxydes 194
 - pérovskites 195
- Superconducteurs ioniques 483, 484
- Superéchange 458
- Supraconducteurs, oxydes 93, 317, 330, 353
- Synthèse (réactions de) 515–517
- Système électronique dégénéré 290
- Système électronique non dégénéré 290, 378, 535
- Systèmes thermodynamiques 237
- Systèmes binaires 237
- T**
 - Température critique 317
 - Température de fusion 513
 - des oxydes alcalino-terreux 106
 - Théorie des groupes 40
 - Thermochimiques (rayons) 103
 - Thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI) 393–407
 - Thermoélectrique (pouvoir) 531 (voir Seebeck effet)
 - Thermocouples 541
 - Thermolyse de l'eau 511
 - Thermopiles 542
 - Thorium, dioxyde 340
 - Titanate de baryum 337, 361
 - Titanate de strontium 542
 - Titane (dioxyde)
 - coefficient Seebeck 540
 - diffusion de l'oxygène 430
 - dopage 359
 - énergie de formation des défauts 370
 - masse effective des porteurs 287
 - non-stœchiométrie 311
 - structure cristalline 79
 - structure électronique 184
 - Titane (monoxyde) 174, 331, 371
 - Transfert (transport) 393
 - de chaleur 394, 400
 - de charges électriques 394, 404
 - de matière 395, 402
 - Transfert de charge 32
 - dans les chlorures 35, 37
 - dans les oxydes 39
 - Transition quadratique-monoclinique dans les dioxydes 137, 189, 192
 - Transition isolant-métal 191
 - Trioxydes 84, 194
 - Trous (porteurs de charge) 167, 284, 323, 326, 330, 349, 353, 389
 - Trous dans la bande du ligand 320, 331, 353
 - Tungstène
 - bronzes 88
 - dioxyde 190
 - trioxyde 84, 195, 314
- U-V**
 - Ulich (relation d') 206
 - Unités de construction 277
 - UPS (technique) 13
 - Uranium, dioxyde 252, 542
 - Valence anormale des cations 110
 - Valence (bande de) (voir Bande de valence)
 - Valence (électrons de) 2, 116, 189
 - Vanadate de strontium 88, 455
 - Vanadate de calcium 196
 - Vanadium (dioxyde)
 - conductivité électrique 190
 - structure électronique 184, 190
 - transition de Peierls 139
 - Vanadium (monoxyde) 177, 331, 371
 - Vanadium-oxygène (système) 210
 - Van der Waals (énergie de) 100
 - Van Vleck 52
 - Vant'Hoff 368
 - Variables d'état 201
 - Variables extensives 200, 217
 - Variables intensives 200, 217, 218
 - Varistors 346
 - Vecteur d'onde 117, 119, 122
 - Végard (loi de) 227

Verwey 347
Vibrations du réseau (voir Phonons)
fréquence 413, 487
Vitesse de création d'entropie 399–405
Volume molaire partiel 252
Von Laue 267

W-X-Z

Wadsley (phase de) 294, 317
Wagner C. 481, 512
Warburg 481
Wigner-Seitz 66, 135

Willis (modèle de) 329
Wurtzite 77
XPS (technique) 13
Zaanen, Sawatsky et Allen (Classification
de) 450
Zener (mécanisme de) 469
Zinc, oxyde 182, 308, 345, 436
Zirconium dioxyde (zircane)
diffusion de l'oxygène 419
dopé 482
propriétés électriques 309
Zone de Brillouin 127, 135, 159, 161

Index formulaire

Métaux, intermétalliques, non métaux, solutions solides (alliages) et systèmes métal-métal

Ag-Au 214
 Ag-Bi 247
 Ag-Cu 249, 262
 Ag-In 247
 Ag-Pb 247
 Ag-Pd 214
 Al-Ni 542
 Al-Zn 235
 Au-Cu 214, 222, 230, 238, 246
 Au-Pd 214
 AuSn 76
 Au-Zn 270
 Bi-Sb 214
 C 4, 23, 170, 445
 C-Fe 261, 336, 425, 428, 439
 Cd 295
 Cr-Ni 542
 CuSn 76
 Cu_{1-x}Zn_x (laitons) 136
 Fe 3
 FeSn 76
 Ge 23, 170, 289, 445
 Ge-Si 544
 IrSn₂ 79
 K 2, 296
 Mg-Cd 223, 236
 MnBi 76
 Na 29, 296
 Nb₃Sn 354
 NiBi 76
 Ni-Cu 542
 NiSn 76
 Pb 8
 PdSn 76
 PtBi 76
 PtPb 76
 PtSn
 Si 4, 23, 170, 289, 385, 445

Sn 23
 SnSi 77
 Tl 31
 W 4
 Zn 296

Carbures

CF₄ 5
 CaC₂ 181
 SiC 77, 236

Chalcogénures 79, 81

Ag₂S 263, 481, 512, 526
 AsGa 171, 446, 538
 Bi₂Te₃ 544
 CdS 78
 CdTe 78
 CoSb 76
 CoSe 76
 CoTe 76
 CrSe 76
 CrTe 76
 Cu₂S 263, 526
 FeS 294
 Fe₅S₆
 GaAs 23, 289, 538
 GaP 77, 171, 270, 446
 GaS 270
 GaSb 171
 InAs
 InP
 InSb 171, 289, 445
 MnAs 76
 NiAs 76, 77
 PbS 370
 PbTe 544
 PbTe 76
 TiS₂ 454
 ZnS 97
 ZnSe 23, 77, 338
 ZnTe 78, 338
 CuFeS₂ 77
 Cu₂FeSnS₄ 77

Halogénures 79, 80

AgBr 264, 445
 AgCl 101, 104, 109, 269, 272, 281, 289, 420
 AgF
 AgI 420, 483, 496
 BaCl₂ 356
 BaI₂ 60
 BeCl₂
 CaCl₂ 362, 434, 488
 CaF₂ 78, 97, 269, 358, 483
 CdCl₂ 81
 CdI₂ 80
 CrF₂ 59, 80
 CsCl 70, 97, 268
 CsI 100
 CuBr 23, 483
 CuCl₂ 59
 CuF₂ 59
 KBr 307
 KCrF₃ 59, 61
 KCl 356, 368, 372, 433, 523,
 K₂NiF₄ 92
 LiAlF₄ 483
 LiAlCl₄ 483
 LiBr 372
 LiF 6, 372
 LiI 372, 483
 NaCl 71, 97, 100, 101, 104, 109, 268, 281, 294, 368, 372, 488
 NaF 110
 NaI 110
 MnF₃ 59
 KLaF₄ 79
 K₂UF₆
 PbF₂ 481
 NaYF₄ 79
 RbAg₄I₅
 SiF₄ 5
 SrF₂ 269
 UF₆ 396

Hydrures 270**Monoxydes MO et M₂O**

BaO 106, 268
 BeO 78, 289, 452
 CaO 106, 268, 340, 372
 CdO 173, 178, 182, 455
 CoO 178, 214, 301, 437, 455, 458
 CrO 112, 178
 Cu₂O 211, 258, 264
 CuO 264
 EuO 449
 FeO 178, 214, 258, 293, 301, 324, 420, 458, 519
 Li₂O 208, 345, 347
 (Li,Mn)O
 Mg₂O 110
 MgO 100, 101, 106, 173, 208, 258, 372, 390, 452
 MnO 178, 180, 214, 322, 458
 NiO 178, 214, 261, 301, 347, 445, 453, 455, 458
 NbO 177, 331, 370, 455
 ScO 173
 SrO 106, 268
 TiO 178, 182, 269, 345, 435, 450
 VO 177, 210, 331, 370, 371, 455
 ZnO 178, 182, 269, 345, 435, 450

Dioxydes MO₂ et (MO₂)_n

CeO₂ 183, 269, 297, 468, 501
 CrO₂ 183, 190, 191
 GeO₂ 183, 194
 HfO₂ 511
 MoO₂ 183, 190, 191
 NbO₂ 183, 214, 252, 327, 334, 376
 PbO₂ 183, 194
 ReO₂ 190
 RuO₂ 190, 449
 OsO₂ 183
 SiO₂ 183, 209, 431
 SnO₂ 183, 194, 449
 TaO₂ 183, 539
 ThO₂ 183, 269, 289, 340, 452
 TiO₂ 79, 97, 184, 190, 209, 214, 289, 297, 311, 359, 362, 372, 376, 380, 390, 430, 452, 468, 478, 499, 540
 UO₂ 183, 252, 269, 301, 329

VO₂ 189, 190, 210, 214, 256, 449

WO₂ 183, 190
 ZrO₂ 183, 289, 290, 309, 334, 340, 380, 420, 452, 468, 483

AlSbO₄ 80
 CrTa₂O₆ 80, 466

Sesquioxides et oxydes

M₂O₃ 82
 Al₂O₃ 82, 87, 97, 452
 Bi₂O₃ 483
 Cr₂O₃ 82, 380
 Fe₂O₃ 82, 259, 289
 La₂O₃ 87
 Mn₂O₃ 82
 Ti₂O₃ 82
 V₂O₃ 82, 210, 449
 Y₂O₃ 340, 376
 Th₂O₃ 87

Pentoxides M₂O₅

Nb₂O₅ 252, 297, 312, 334, 344, 359, 376, 380, 427, 438
 Sb₂O₅ 362
 Ta₂O₅ 295, 376, 380
 V₂O₅ 210, 258, 376, 380

Trioxides MO₃ 84

MoO₃ 84, 195, 380
 ReO₃ 84, 195, 449
 WO₃ 84, 195, 297, 314, 334, 376, 380

Oxydes ABO₃

AgCoO₂ 74, 197
 AgInO₂ 74
 AgGaO₂ 74
 BaHgO₂ 74
 CoPtO₂ 197
 CuCoO₂ 74
 CuFeO₂ 74
 LiFeO₂ 73
 LiInO₂ 73
 LiScO₂ 73
 KCuO₂ 318
 NaCuO₂ 318
 NaFeO₂ 73
 PdCoO₂ 74

Oxydes ABO₄, A₃O₄ et AB₂O₄

AlSbO₄ 80
 Ba₂CuO₃
 CaWO
 CrWO₄ 525

Co₃O₄ 91
 CoFe₂O₄ 479, 545
 CuCr₂O₄ 92
 CuFe₂O₄ 92
 Fe₃O₄ 91, 111, 258, 449
 (Fe,Mn)WO₄
 Fe₂SiO₄ 92
 (Fe,Mg)SiO₄ 92
 K₂NiF₄ 92
 La₂CuO₄ 93, 353
 LiTi₂O₄ 354, 450
 MgAl₂O₄ 88, 332
 MgFe₂O₄ 515
 Mg₂SiO₄ 92
 Mn₃O₄ 91, 111
 NiCr₂O₄ 91, 111
 TiFe₂O₄ 111
 ZnFe₂O₄ 111
 ZnCrFeO₄ 111

Oxydes ABO₃ et bronzes

BaBiO₃ 355
 Ba(Bi,K)O₃ 214, 355, 450
 BaMoO₃
 BaNbO₃ 475
 Ba(Pb,Bi)O₃ 214, 354, 450
 BaTiO₃ 86, 297, 337, 361, 380
 BaZrO₃ 86, 338
 CaCrO₃ 476
 CaMnO₃ 476
 CaMoO₃ 476
 CaRuO₃ 476
 CaSnO₃ 338
 CaTiO₃ 195, 338
 CaVO₃ 196, 475
 CaZrO₃ 338
 EuNiO₃ 456
 EuTiO₃ 211
 FeTiO₃ 82
 GdCoO₃ 477
 GdCrO₃ 476
 GdFeO₃ 86, 477
 GdMnO₃ 476
 GdTlO₃ 476
 GdVO₃ 476
 KNbO₃ 86, 380
 KTaO₃ 297, 468
 LaCoO₃ 477
 LaCrO₃ 351, 363, 476
 LaFeO₃ 477
 LaGaO₃ 484
 LaMnO₃ 86, 329, 349, 469, 476
 (La,Sr)MnO₃ 214, 450, 476
 LaNbO₃
 LaNiO₃ 456, 477

LaRhO₃
LaTiO₃ 449, 456,
461, 475
LaVO₃ 476
(La,Sr)VO₃ 468
LiNbO₃ 84, 380
LiTaO₃ 380
MgTiO₃ 380
MgZrO₃ 338
NaNbO₃ 86
NaTaO₃ 380
PbCrO₃ 476
PbTiO₃ 86
Pb(Zr,Ti)O₃ 338,
343, 362
SrCoO₃ 476
SrFeO₃ 476

SrNbO₃ 462
SrRuO₃ 476
SrTiO₃ 297, 337, 380, 468
SrVO₃ 88, 455
SrZrO₃ 380
YCrO₃ 476
YFeO₃ 477
YMnO₃ 477
YNiO₃ 477
YTiO₃ 456, 476
YVO₃ 476
Na_xWO₃ 88

Oxydes complexes

Bi₄V₂O₁₁ 484
Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 363
HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ 354

LiAlSi₂O₆ 343
NaZr₂(P,Si)O₁₂ 484
YBa₂Cu₃O₆ 330, 544
YBa₂Cu₃O₇ 93, 317, 333,
376, 540

Nitrures

AlN 78
GaN 78
InN 78

Systèmes binaires

Fe-FeO
NbO₂-Nb₂O₅
Ni-NiO
NiO-MgO
V-O