

LG n°2 : Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stœchiométrie de FeO. (L).

Prérequis :

- Théorie des bandes
- Cristallographie
- Magnétisme dans les milieux
- Thermodynamique chimique

Bibliographie :

- BUP n°658 p173
- Marucco
- Smart & Moore
- Hprépa matériaux inorganiques

Introduction : Jusqu'à présent, on a vu le cristal parfait qui est infini, or la surface des cristaux peut être essentielle (Alumine, anodisation) mais aussi les défauts internes du cristal qui peuvent avoir un rôle crucial dans la conduction et les autres propriétés physiques des cristaux.

I Les défauts du cristal

1 Nécessite d'avoir des défauts

Aspect thermo *BUP Marucco p274* Cristal parfait : entropie nulle, création de défauts permet de diminuer G. Il y a donc toute une série de défauts qui permettent d'abaisser l'enthalpie libre.

2 Défauts non ponctuels

HP p79 dislocation, joint de grain, parler de l'importance pour un recuit. *Smart p182* Défauts ponctuels plus importants en nombre mais défauts 2-3D très importants sur propriétés physiques!! Par exemple, nécessite d'avoir monocristal de Si.

3 Formalisme de Kröger-Vink et règles

Hprépa p 81-82, Marucco p 267 règle sur la neutralité etc.. Permet de rationaliser les défauts.

4 Défauts ponctuels d'un cristal

Hprépa p83, Marucco p 267 BUP

a Défauts de Schottky

HP p85

b Défauts de Frenkel

Dire qu'en général cationique car cation plus petit. *HP p85*

II Non-stœchiométrie

1 Défauts usuels

HP p92

○ défauts usuels marchent pas pour FeO

2 Cas de FeO

Diagramme binaire *HP p94* détermination du type lacunaire de FeO *BUP* Structure de Koch-Cohen *HP p96 Smart p177*

3 Conduction

Marucco p297-309, reprendre calcul à l'aide du *HP p99* graphique montre défauts de Schottky, sous et sur stœchiométrique. Application *Smart p171*

Conclusion : Supraconductivité dans les oxydes : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$