

Les défauts des matériaux cristallins

Portrait d'une minorité influente

Gilles Wallez

Résumé	L'imperfection du cristal se manifeste sous une multitude de formes chimiques ou physiques. Même peu visibles et très minoritaires, les défauts jouent un rôle majeur dans des propriétés aussi diverses que la plasticité, la conductivité ou la vulnérabilité à la corrosion. À travers quelques exemples tirés de notre quotidien, cet article montre comment, après des millénaires d'approches empiriques, la compréhension et la maîtrise de ce vaste répertoire ont donné naissance à une ingénierie raisonnée des matériaux.
Mots-clés	Cristallographie, matériaux, défauts, non-stœchiométrie, propriétés physiques.
Abstract	Crystal defects: portrait of an influential minority Crystals contain numerous forms of defects, either physical or chemical. Even in very faint concentrations, they play a key role in properties like plasticity, conductivity and sensitivity to corrosion. Through very common examples, this article shows how understanding and controlling these defects has led to the rise of a reasoned engineering of the materials.
Keywords	Crystallography, materials, defects, non-stoichiometry, physical properties.

À l'œil de l'observateur, le cristal apparaît comme un objet d'une beauté singulière par la planéité de ses faces, la rectitude de ses arêtes, voire une transparence et un éclat uniques parmi les œuvres de la nature. Objet de fascination depuis toujours, son nom suffit à évoquer une pureté et une perfection profondément ancrées dans notre esthétique et notre symbolisme.

Le modèle scientifique du *cristal parfait* fait naturellement écho au sens commun. Conséquence de la loi des *indices rationnels simples* (René-Just Haüy, 1774) et de celle des *proportions définies* (Joseph Proust, 1797), il définit le cristal comme la répétition tri périodique d'un motif stœchiométrique. Séduisant par la rationalité qu'il introduit dans les proportions chimiques et géométriques, il prévalut durant tout le XIX^e siècle, mais ce règne absolu ne reposait que sur le trompe-l'œil d'une chimie encore essentiellement moléculaire et sur l'inaccessibilité de l'échelle atomique.

Ce modèle fut contesté dès ses débuts par Claude-Louis Berthollet, pionnier d'un équilibre chimique qui impliquait une variabilité continue des compositions. La validité de son intuition ne fut toutefois établie que par la thermodynamique des années 1880, l'imperfection du solide cristallin n'étant observée expérimentalement qu'au XX^e siècle, grâce au développement de techniques d'analyse adaptées (diffraction, mesures de diffusion, microscopie électronique). Si aujourd'hui le modèle du cristal parfait reste largement valable dans l'approche globale des structures, le *défaut*, même extrêmement minoritaire, s'impose comme élément fondamental des sciences du solide et partenaire du génie des matériaux.

Une grande famille

Le terme *défaut*, qui s'entend ici dans une acception dépourvue de connotation négative, désigne toute anomalie de la périodicité du milieu cristallin. On adopte généralement une classification dimensionnelle :

- Un défaut ponctuel (*figure 1*, gauche) consiste en une absence d'atome dans un site normalement occupé (*lacune*), ou au contraire en sa présence dans un site normalement vacant (*interstitiel*) ou propre à un autre type d'atome (*substitution*).
- Constituée d'une ligne d'atomes dont l'environnement immédiat est altéré, la *dislocation* est une combinaison en proportions variables de deux archétypes : la forme *coin* (*figure 1*, centre), due à la présence de plans réticulaires incomplets, et la forme *vis* (*figure 1*, droite) qui résulte du cisaillement de la structure.
- La *surface externe* et les *joints de grains* des solides polycristallins métalliques et céramiques (*figure 1*, gauche) constituent les limites du réseau cristallin. Ils sont formés d'atomes dotés d'une coordinence incomplète ou altérée qui les rend peu stables et réactifs.
- La ségrégation d'atomes étrangers ou de lacunes, qui survient par exemple au refroidissement, aboutit fréquemment à la formation d'*amas*. Une précipitation massive génère des microstructures composites, comme par exemple la *perlite* dans les aciers, alternance de lamelles de fer à faible taux de carbone et de cémentite Fe₃C.
- Le *désordre de position* consiste généralement en une distribution aléatoire d'éléments différents dans des sites équivalents. Dans la forme ordonnée de l'alliage Au₁Cu₁, les

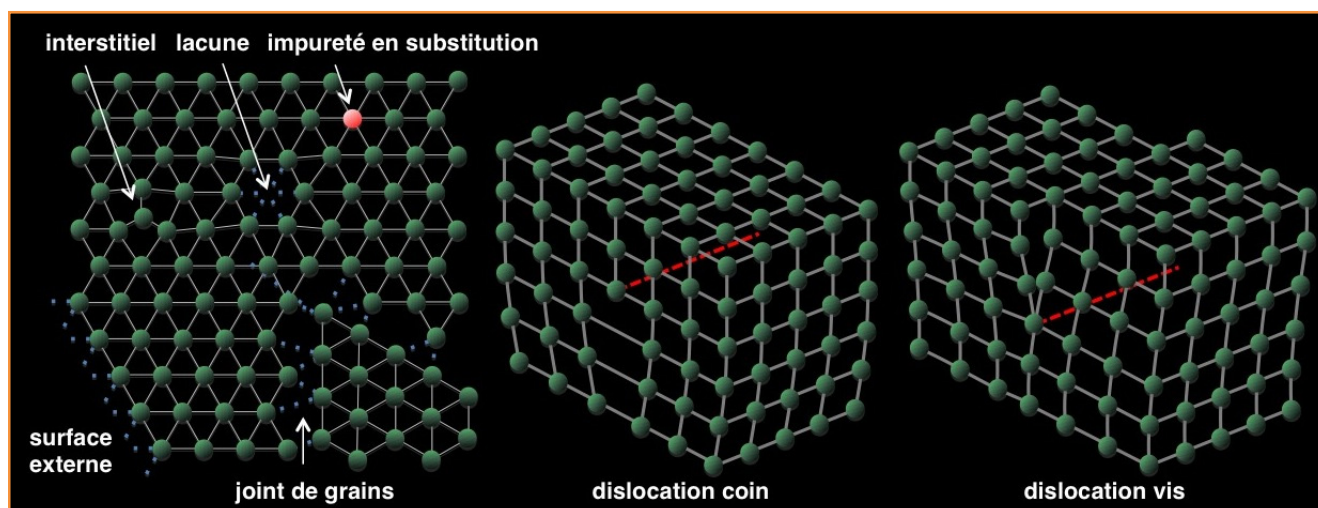


Figure 1 - Quelques types simples de défauts.

atomes d'or et de cuivre occupent des sites distincts, mais ils se répartissent de façon quelconque sur ces mêmes sites dans la forme désordonnée. Le désordre peut également survenir par *amorphisation*, ou perte de l'ordre à longue distance comme dans les verres.

- Défaut de nature chimique, la *non-stœchiométrie intrinsèque* consiste en une déviation continue des proportions atomiques de la formule « idéale » du cristal. Ainsi la wüstite FeO s'écrit en réalité Fe_{1-x}O ($0,04 \leq x \leq 0,12$). *Extrinsèque*, elle résulte de l'introduction d'un élément étranger, qui constitue le soluté d'une *solution solide*. Le phénomène procède par *substitution* si l'élément étranger et l'hôte présentent de bonnes compatibilités stériques et chimiques, comme dans la plupart des alliages intermétalliques (l'or dans le cuivre, le chrome dans l'acier inox), ou par *insertion* en site interstitiel si le rayon du premier est assez petit.

Enthalpie contre entropie

Dans un cristal à l'équilibre, la formation d'un défaut, non-stœchiométrie exclue, s'accompagne d'un accroissement de l'enthalpie Δh , soit par la rupture de liaisons (lacunes, dislocations coin, surfaces...), soit à cause des contraintes élastiques qu'il exerce sur l'environnement (interstitiels, dislocations...). L'enthalpie du cristal augmente avec le nombre de défauts, mais l'entropie de configuration $S = k \ln(\Omega)^{(1)}$ s'accroît bien plus rapidement, d'où une concentration à l'équilibre : $n/N \approx \exp(-\Delta h/kT)$. Le défaut apparaît donc comme une « nécessité thermodynamique » dont la population à l'équilibre, rarement élevée, est cependant non nulle et croissante avec la température.

À la différence, la non-stœchiométrie intrinsèque résulte de l'équilibre du solide avec son environnement. Ainsi, la variabilité de la formule Fe_{1-x}O (en réalité $(\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x})\text{O}$) est liée au déplacement de l'équilibre redox entre les couples $\text{O}_2/\text{O}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, le taux de Fe^{III} augmentant avec la pression partielle p_{O_2} . Fréquent parmi les composés à cations à valence variable, ce comportement démontre de façon éclatante la pertinence des objections de Berthollet quant à la validité de la loi des proportions définies dans les solides.

La formation de solutions solides est principalement régie par l'enthalpie de formation des liaisons entre le soluté et le solvant. Mais ici encore, l'entropie de configuration justifie qu'une impureté se stabilise à des concentrations non négligeables dans une matrice cristalline *a priori* peu compatible,

comme le plomb dans l'étain, malgré les tendances des deux éléments à adopter des coordinences très différentes (12 pour Pb, 4 pour Sn). L'approche thermodynamique explique ainsi pourquoi la notion de stœchiométrie, pertinente à l'échelle de la molécule, perd tout sens à celle de l'édifice cristallin.

Ces considérations supposent que le solide a atteint l'équilibre thermodynamique et chimique. À l'ambiante, la concentration en défauts devrait être bien plus faible qu'à la température d'élaboration généralement élevée des matériaux cristallins. Cependant, leur résorption lors du refroidissement repose sur des processus de diffusion très lents dans le solide, car ils nécessitent de rompre et de recombinaison des liaisons fortes, au contraire des liquides et des gaz⁽²⁾. Le coefficient de diffusion variant lui-même selon la loi d'Arrhenius, le retour à l'équilibre sera d'autant plus lent que la température est basse. Par exemple, l'or fondu puis cristallisé comporte environ 0,02 % de lacunes qui s'éliminent par diffusion vers la surface, selon une cinétique qui nécessite un refroidissement progressif. Dans le cas contraire, le cristal présentera des défauts en sursaturation, éventuellement regroupés en amas afin de réduire l'excès d'enthalpie. Nous verrons par la suite que cet état métastable est très commun parmi les matériaux et souvent porteur d'effets hautement bénéfiques.

Témoin ou acteur de l'histoire du matériau

La lenteur du retour à l'équilibre à température ambiante pérennise donc les défauts formés durant et après la fabrication, ainsi que les propriétés physiques et chimiques qu'ils induisent. Le matériau porte en lui des marques lisibles de la nature des réactifs utilisés, des traitements thermiques, chimiques et mécaniques subis à chaque stade de sa vie.

Si l'origine des défauts apparaît aussi variée que leur typologie, leur existence peut aussi bien résulter d'une tendance naturelle du matériau que d'un choix délibéré de son concepteur. Ainsi le gallium, présent dans les minerais d'aluminium, constitue une *impureté* indésirable dans les alliages dont il accélère la corrosion. Au contraire, on l'introduit volontairement comme *dopant* dans les semi-conducteurs afin d'en améliorer les propriétés électroniques. Si elles ont une même signification chimique, les notions d'impureté et de dopant renvoient donc respectivement à l'aspect « subi » ou au contraire « choisi » du défaut.

De l'âge du fer...

La sidérurgie constitue sans doute l'exemple le plus remarquable d'une science issue de millénaires d'expérimentation mais restée longtemps empirique à cause de la difficulté de percevoir la présence et le rôle de défauts pourtant omniprésents et de formes multiples.

Utilisé pour réduire le minerai, le carbone s'introduit également dans les interstices de la structure du fer (appelé *fonte* ou *acier* selon la concentration), dont il augmente fortement la dureté. Cependant, si la forme *austénite* à structure cubique compacte, stable au-dessus de 723 °C, présente des sites octaédriques pouvant accueillir le carbone, la forme basse température, ou *ferrite* cubique centrée, ne comporte que des sites tétraédriques, donc trop petits. Ne pouvant se maintenir en solution lors du refroidissement, le carbone présent se démixe pour donner la *perlite* évoquée précédemment. La ségrégation est doublement néfaste, car outre l'appauvrissement en carbone de la phase ferreuse qui réduit sa dureté, elle provoque la formation de *cémentite* Fe_3C , très vulnérable à la corrosion. La trempe pratiquée par le forgeron depuis la nuit des temps trouve ici sa justification : privé d'énergie thermique, le carbone ne peut plus diffuser et reste à l'état métastable au sein de la structure ferreuse dont il améliore les propriétés mécaniques sans augmenter la vulnérabilité à la corrosion.

Un autre type de défaut fit une entrée en scène remarquée au début du XX^e siècle, bien qu'il ne fût réellement observé que cinquante ans plus tard. À l'époque, le premier modèle de liaison dans les solides métalliques, dit de l'*électron libre*, avait permis un calcul de leur dureté, hélas surévaluée d'un facteur 10^3 à 10^4 . Bien que sommaire, le modèle chimique était suffisamment correct, mais on ignorait à l'époque l'existence de dislocations en grand nombre dans les solides métalliques. En leur absence, le fer posséderait effectivement des propriétés mécaniques si extraordinaires qu'on pourrait soulever une masse de plusieurs tonnes à l'aide d'un fil d'un mm^2 de section, de même qu'il nous serait impossible de tordre une petite cuiller. On ne pourrait en effet provoquer une déformation plastique qu'en faisant glisser les uns sur les autres des plans entiers d'atomes (*figure 2*, gauche). Or, rompre simultanément *toutes* les liaisons reliant deux plans nécessite une énergie considérable. Dans un métal *réel* (*figure 2*, droite), la contrainte exercée se traduit au contraire par un glissement progressif des plans, à mesure du déplacement des dislocations, un mécanisme qui confère à ces matériaux une plasticité appréciée dans nombre d'applications.

Enfin, on ne saurait clore ce bref aperçu de la réalité du fer sans évoquer une de ses propriétés les plus indésirables : la corrosion. Comme nous l'avons vu, le rapport $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ varie dans les oxydes de fer en fonction du potentiel oxydant.

Faible à l'interface métal-oxyde, il est plus important au contact de l'air, ce qui génère des gradients de concentration des deux cations. Conformément à la première loi de Fick, ceci provoque la diffusion des ions Fe^{II} vers la surface et leur oxydation en Fe^{III} , tandis que de nouveaux atomes de fer s'oxydent à l'interface interne pour combler le déficit en ions Fe^{II} . Ce mécanisme sans fin diffère radicalement de la formation des fines couches d'alumine Al_2O_3 sur l'aluminium, ou de Cr_2O_3 à la surface de l'inox, oxydes stœchiométriques dans lesquels l'absence de gradients interdit la diffusion des cations et permet la passivation de la surface. La perte par corrosion d'environ 150 millions de tonnes d'acier par an dans le monde donne la mesure de l'impact économique de cette non-stœchiométrie.

... à celui du silicium

Matériau emblématique de l'ère actuelle, le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans les domaines de l'électronique et de la conversion photovoltaïque. Compte tenu des caractères antagonistes des porteurs de charges, électrons (n) et trous électroniques (p), et de leur faible concentration, de l'ordre de 10^{10} fois inférieure à celle des métaux, il est nécessaire de leur assurer un libre parcours moyen de plusieurs centaines de μm , soit environ 10^5 mailles afin de limiter les recombinaisons, sources de pertes de courant. Ceci n'est possible qu'au prix d'une éradication quasi totale des défauts susceptibles d'entraver leur déplacement et d'un contrôle de qualité plus drastique que pour tout autre produit industriel.

Le procédé de fabrication commence par une étape de purification chimique par distillation poussée d'un précurseur comme le trichlorosilane SiHCl_3 ⁽³⁾, afin d'éliminer les métaux à valence variable comme le fer, capable de « piéger » les charges. Après réduction, le silicium est fondu, puis cristallisé par tirage Czochralski à partir d'un germe (env. $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) et refroidi lentement. On obtient un cylindre de plusieurs centaines de kilogrammes, dont le taux d'impuretés ne dépasse pas 0,1 ppb, soit l'équivalent d'un humain rapporté à la population mondiale. Monocristallin et à l'équilibre thermodynamique, il est en outre exempt des barrières que constituent les joints de grains et ne comporte que très peu de lacunes et de dislocations, dont les radicaux $\text{Si}^\bullet$ environnants constitueraient autant de pièges à charges.

À l'opposé, certains défauts du semi-conducteur sont de précieux alliés pour l'électronicien. On crée ainsi un centre donneur en substituant un atome de silicium (colonne 14) par du phosphore (col. 15), qui partage quatre de ses cinq électrons de valence pour former quatre liaisons à l'identique de l'atome hôte, le cinquième devenant quasi libre. On parle alors de dopage n , ou au contraire de dopage p si comme le bore (col. 13), l'élément crée un trou électronique par emprunt d'électron. Même très dilué, le dopant injecte bien plus de porteurs que la formation spontanée de paires n - p . Ainsi, un dopage en phosphore à 0,1 ppm génère une densité de porteurs n 10^7 fois supérieure à celle du silicium absolument pur, état de référence hypothétique car techniquement et thermodynamiquement inaccessible. L'effet du dopant peut être comparé à celui d'un acide fort qui, à une dilution semblable, génère plus de protons que l'autoprotolyse de l'eau.

Outre qu'il accroît la conductivité du silicium, le dopant modifie fortement son niveau

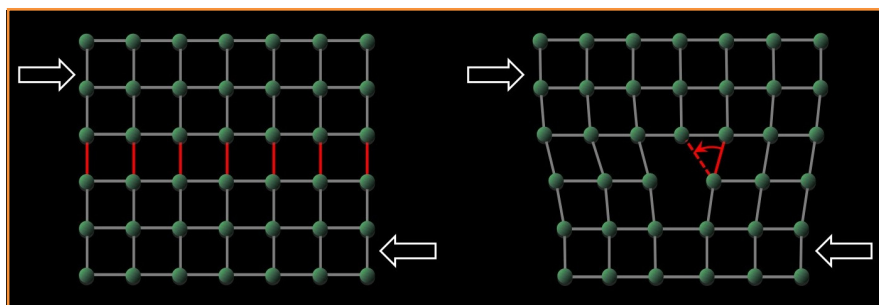


Figure 2 - Sous contrainte (flèches), le cristal parfait (à gauche) ne se déforme que par rupture simultanée d'un grand nombre de liaisons (rouges), contrairement au cristal disloqué (à droite).

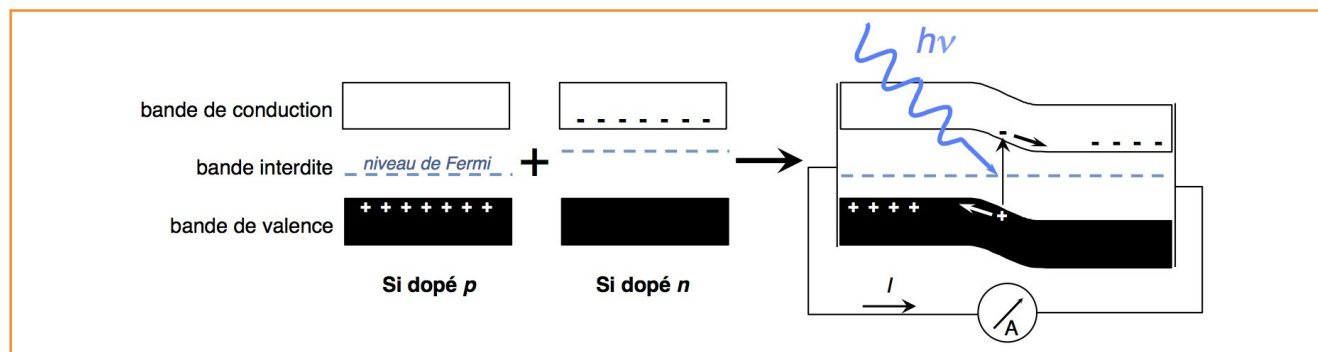


Figure 3 - L'effet photovoltaïque : la jonction de semi-conducteurs à dopages opposés égalise les niveaux de Fermi ; les paires n - p qui se forment par illumination dans la zone intermédiaire sont séparées par le champ local et génèrent un courant.

de Fermi, ou potentiel chimique. Par exemple, un dopage à 0,1 ppm de phosphore l'augmente de 0,4 eV, alors que la même quantité de bore aura l'effet inverse. L'assemblage de zones à dopages opposés constitue la *jonction p-n*, véritable « couteau suisse » de l'électronique, dont le champ de potentiel est utilisé comme une barrière modulable dans les diodes et les transistors, ou pour séparer les charges dans une cellule photovoltaïque (figure 3). D'autres effets de dopage sont obtenus par de l'oxygène introduit dans le bain fondu, qui fixe efficacement les métaux-pièges, tandis que l'hydrogène diffuse très rapidement le long des lignes de dislocations dont il neutralise les radicaux $\text{Si}\bullet$ en formant des liaisons Si-H .

Quand le solide perd le réseau

La silice SiO_2 présente de nombreuses variétés cristallines, toutes constituées de tétraèdres SiO_4 connectés par les sommets. Sous forme de silex, elle fut un des premiers matériaux de l'humanité, très apprécié pour sa dureté élevée qui tient à la tridimensionnalité de la structure cristalline et à la covalence partielle de la liaison Si-O ($E_{\text{Si-O}} = 796 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'un point de vue chimique, l'acidité de la silice la rend réactive vis-à-vis des oxydes basiques des métaux alcalins et alcalino-terreux. À haute température, elle se combine donc aisément à des matières telles que la chaux (CaO), la potasse (KOH) et les cendres. En se fixant sur le silicium (appelé *formateur*), les anions O^{2-} provenant de ces ajouts (dits *fixateurs*) provoquent la rupture de pontages Si-O-Si – en d'autres termes, la dépolymérisation partielle de la charpente de tétraèdres –, tandis que les cations étrangers (ou *modificateurs*) s'introduisent dans les cavités de la structure. Comme

le montre la figure 4, l'édifice perd toute périodicité, l'ordre ne se manifestant plus qu'à l'échelle des tétraèdres SiO_4 dont la géométrie reste peu affectée. Si la silice pure peut également s'amorphiser par trempe, notons que ce processus nécessite sa fusion à une température d'environ 2 000 °C, bien supérieure à celle des verres classiques (1 500-1 600 °C), ce qui explique son apparition tardive dans l'inventaire des matériaux et une production bien plus limitée. Ainsi l'homme a longtemps taillé le silex, mais ne le fonda que depuis le XX^e siècle.

Dépourvu de réseau et donc de plans réticulaires, le solide amorphe ne manifeste ni faciès ni clivage. Ses surfaces de fractures prennent au contraire des formes courbes de coquilles dites « *conchoïdales* ». Par ailleurs, le libre parcours moyen des phonons étant fortement réduit par l'apériodicité du milieu, le verre possède une conductibilité inférieure d'un ordre de grandeur à celle du cristal de quartz, qui en fait un bon isolant thermique. Autre différence majeure, la solidification au refroidissement ne survient pas à une température donnée, mais s'étale sur un domaine de plusieurs centaines de degrés. En conséquence, des grandeurs qui présentent une discontinuité brutale lors d'une cristallisation (enthalpie, volume, module d'Young...) évoluent de façon continue pour un amorphe. L'art du verrier tire ainsi profit d'une viscosité modulable avec la température (et la composition, donc le degré de dépolymérisation) qui permet de multiples modes de mise en forme, pour la plupart inapplicables aux solides cristallins, comme le cintrage, l'étirage, le soufflage et la centrifugation.

Et pourtant ils bougent

A priori, la compacité des structures et la force des liaisons rendent les solides inorganiques peu propices à la mobilité atomique. Par ailleurs, aucun mouvement ne serait possible dans un cristal dont les atomes occuperaient exactement la totalité des sites réguliers. Seuls les défauts sont mobiles, comme le démontrèrent Schottky, Wagner et Frenkel au cours des années 1930 : une lacune se déplace en sens inverse des atomes qui viennent l'occuper, tandis qu'un interstitiel s'extrait relativement facilement du site métastable qu'il occupe pour en adopter un autre. Les transformations à l'état solide, comme les réactions chimiques ou le frittage des céramiques, dépendent de cette mobilité, ainsi que les échanges électrochimiques qui ont donné naissance à de nombreuses applications technologiques de notre quotidien.

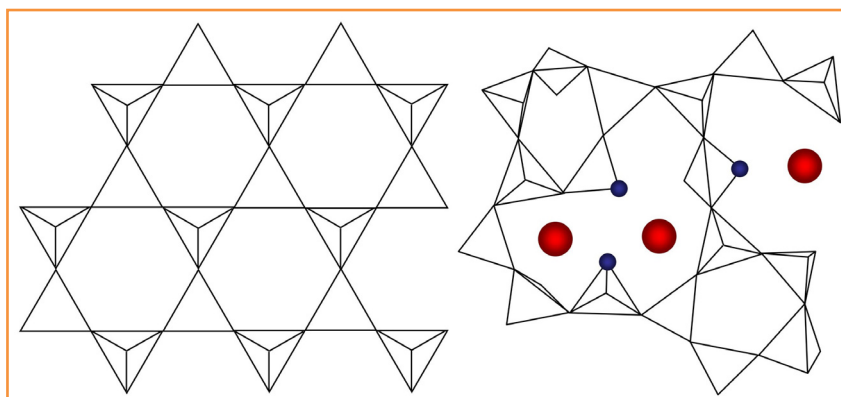


Figure 4 - Du cristal (à gauche) au verre (à droite) : l'amorphisation et la dépolymérisation sont dues à la présence des cations *modificateurs* (rouges) et des anions *fixateurs* (bleus).

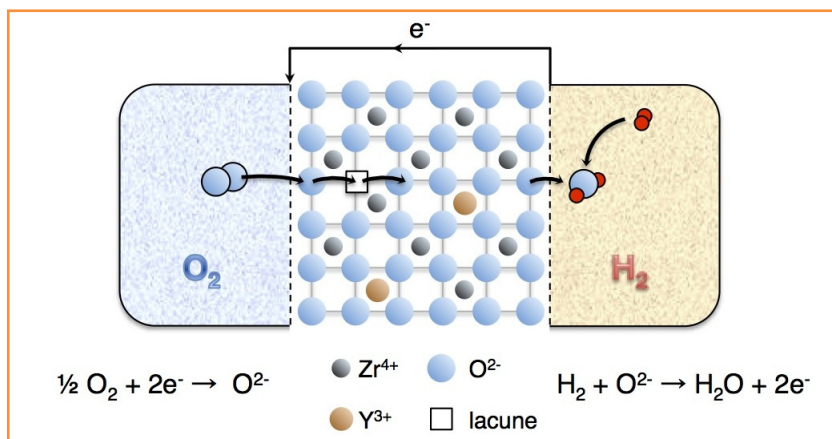


Figure 5 - Pile à combustible à électrolyte en zircone yttrée : réactions aux électrodes et diffusion des anions O^{2-} lors de la décharge.

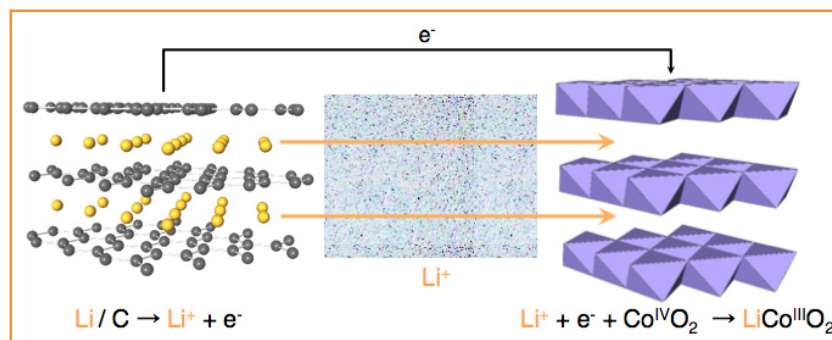


Figure 6 - Réactions aux électrodes lors de la décharge d'un accumulateur Li-ion.

- Innovations majeures pour l'industrie automobile, la pile à combustible, la sonde à oxygène et le convertisseur catalytique pour gaz d'échappement ont en commun d'exploiter les lacunes anioniques d'oxydes à structure fluorine CaF_2 . Les deux premières utilisent la zircone yttrée, une solution solide à environ 10 % de Y_2O_3 dans ZrO_2 , dans laquelle une unité Y_2O_3 remplace deux ZrO_2 en formant une lacune d'oxygène⁽⁴⁾. Celle-ci devient très mobile vers 800-1 000 °C, mais la conductivité électronique reste suffisamment faible pour que le matériau puisse être utilisé comme électrolyte solide dans une pile à combustible (figure 5), où il assure le transport des ions O^{2-} du réservoir de dioxygène vers celui de dihydrogène.

Selon le même principe, la sonde à oxygène mesure le potentiel du couple O_2/O^{2-} – et donc la pression partielle p_{O_2} – de part et d'autre d'une membrane séparant le milieu ambiant d'un réservoir contenant O_2 sous une pression de référence. Elle est utilisée en sortie des moteurs thermiques pour évaluer le taux de gaz imbrûlés (hydrocarbures, NO_x , CO) et réguler le fonctionnement du convertisseur catalytique. Cet autre dispositif contient une nanopoudre d'oxyde de cérium CeO_{2-x} non stœchiométrique qui agit comme un tampon redox par variation du rapport $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$: une p_{O_2} faible due à la présence de gaz imbrûlés entraîne une réduction partielle et la libération de dioxygène qui achève la combustion ; si au contraire p_{O_2} est suffisamment élevée, le catalyseur se réoxyde en prélevant O_2 . L'unité $\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ remplaçant deux $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$, les lacunes d'oxygène nécessaires aux échanges se forment par réduction, contrairement à la zircone où la stabilité de l'ion Zr^{IV} nécessite une substitution chimique.

- Le développement des applications portables au cours des dernières décennies s'appuie largement sur celui des accumulateurs au lithium, dont la légèreté et le potentiel redox

très bas ($E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,0 \text{ V}$) permettent d'associer un rapport puissance/masse élevé à des tensions de l'ordre de 4 V. Dans un accumulateur lithium-ion (figure 6), l'électrode négative est à base de graphite, dont les liaisons de van der Waals inter-feuillets permettent d'insérer le lithium en position interstitielle. Lors de la décharge, le lithium se désintercale et diffuse à travers un électrolyte vers l'électrode positive qui contient un cation de transition à valence variable. Par exemple $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2$, également de structure lamellaire, accueille Li^+ dans ses plans vacants, la compensation de charge s'opérant par réduction de Co^{IV} .

Conclusion

Il est surprenant de constater que la grande majorité des matériaux inorganiques se décrivent sur la base d'un nombre très limité de formes cristallines, quelques dizaines au plus. Les alliages métalliques dérivent presque tous des modèles cubique centré, hexagonal ou cubique compact, les semi-conducteurs des formes diamant et sphalérite (zinc-blende), et la structure pérovskite, commune à la plupart des piézoélectriques et ferroélectriques usuels, se retrouve aussi parmi les conducteurs ioniques et électroniques. Face à un inventaire aussi limité, l'extrême diversité des propriétés et des applications n'est rendue possible que par la remarquable aptitude du solide à s'écarter du modèle idéal et à stabiliser des défauts au-delà même des contingences

thermodynamiques. À la notion rigide de composé stœchiométrique, l'ingénierie des matériaux, utilisant la large gamme des traitements physiques et chimiques, oppose cette infinité de déclinaisons qui fait la richesse du solide.

Notes

- $\Omega = (N!/n!(N-n)!)$ est le nombre de distributions possibles de n défauts dans N sites.
- De même, les interactions solide-gaz mises en jeu dans certains équilibres de non-stœchiométrie sont rapides à l'interface, mais leur cinétique globale est limitée par la faible vitesse de diffusion au sein du solide.
- Le précurseur est formé à 300 °C selon l'équation $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ et réduit par inversion de la réaction à 1 100 °C.
- $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Y}_{\text{Zr}}' + 3 \text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ suivant le formalisme de Kröger-Vink.

Bibliographie

- Lévy F., *Physique et Technologie des Semiconducteurs, Traité des Matériaux*, t. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1^{ère} éd., 1995.
- Barton J., Guillemet C., *Le Verre, Science et Technologie*, EDP Sciences, 2005.
- Elliott S., *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, 1998.
- Marucco J.-F., *Chimie des Solides*, EDP Sciences, 2004.
- Smyth D.M., *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, 2000.
- Collongues R., *La Non-Stœchiométrie*, Masson, 1971.



Gilles Wallez

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6*. Il enseigne également à l'École Normale Supérieure et à l'ENSCP-Chimie ParisTech, et travaille sur les relations entre la structure cristalline des matériaux oxydes et leurs propriétés physiques.

* Courriel : gilles.wallez@upmc.fr