

– Chapitre VI –

Défauts dans les cristaux

« Les cristaux sont comme les humains...
...Ce sont leurs défauts qui les rendent intéressants. »

Frederick Charles Frank
(Physicien anglais, 1911-1998)

Le cristal parfait décrit au [Chap. III](#) ne se rencontre jamais dans la nature. Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou singularités en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. Dans ce chapitre, nous passons en revue les différents types de défauts pouvant affecter l'ordre cristallin. Nous verrons ensuite le rôle capital joué par les défauts sur les propriétés optiques, électriques et mécaniques des cristaux.

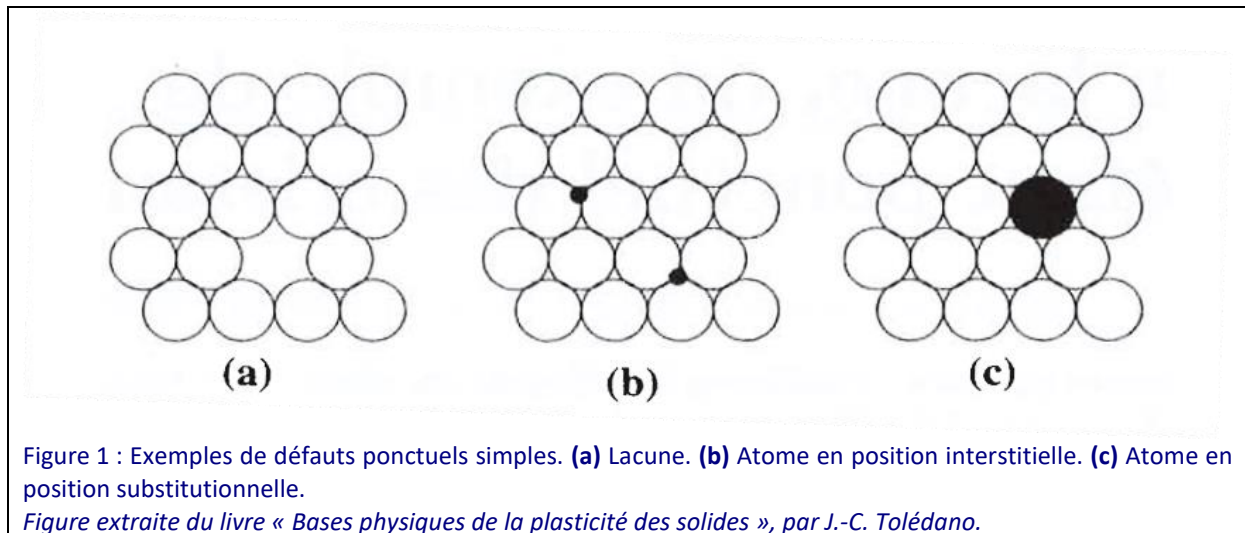
I. Classification géométrique des défauts

Les **défauts** correspondent aux régions microscopiques d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait. Traditionnellement, les défauts sont répartis en quatre catégories suivant leur dimensionnalité. Les paragraphes suivants passent en revue les défauts ponctuels (0D), linéaires (1D), planaires (2D), et volumiques (3D).

I-1. Défauts ponctuels

Les **défauts ponctuels** se traduisent par une perturbation de l'ordre cristallin sur des dimensions limitées à une maille cristallographique typiquement :

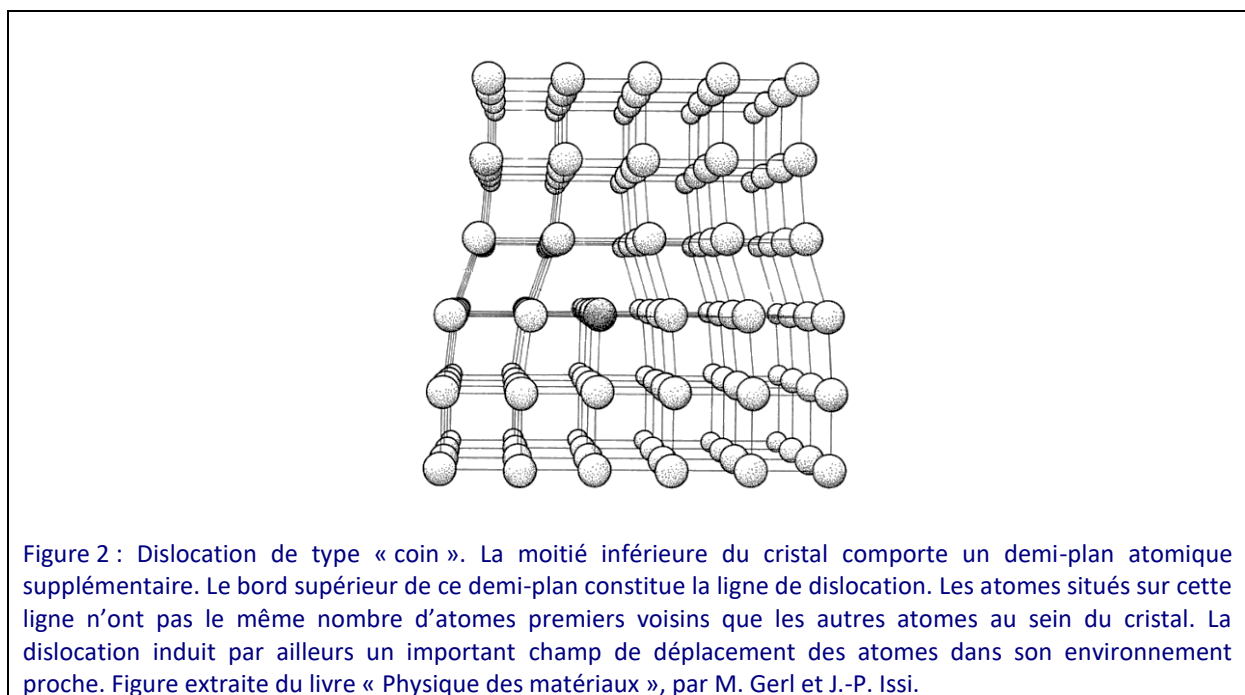
- Les **lacunes** correspondent à un vide laissé dans la structure sur un site normalement occupé par un atome [[Figure 1a](#)].
- Les **atomes interstitiels** sont des atomes en surnombre dans une structure ou bien des impuretés placés sur des sites normalement vides [[Figure 1b](#)].
- Dans le cas où un atome occupe un site normalement occupé par un atome de nature chimique différente, on parle d'**impureté substitutionnelle** [[Figure 1c](#)].



I-2. Défauts linéaires

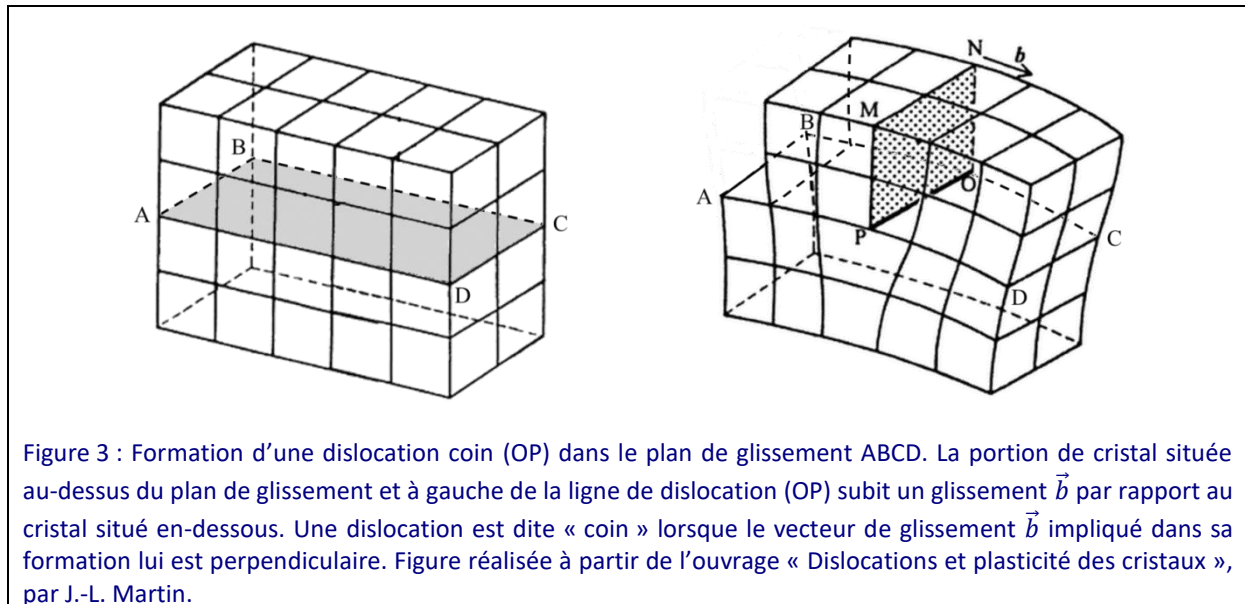
Les **défauts linéaires** observés dans les cristaux sont appelés **dislocations** (Figure 2). Les dislocations sont obtenues par le glissement $\vec{b}$ d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Le vecteur de glissement $\vec{b}$ est appelé **vecteur de Burgers** de la dislocation.

On distingue les **dislocations coin**, pour lesquelles $\vec{b}$ est perpendiculaire à la ligne de dislocation, et les **dislocations vis**, pour lesquelles $\vec{b}$ est parallèle à la ligne de dislocation. Les autres dislocations sont dites mixtes.



I-2-a. Formation d'une dislocation de type « coin »

La Figure 3 montre la formation d'une dislocation de type **coin** par le glissement $\vec{b}$ d'une partie d'un cristal cubique simple le long d'un plan (ABCD). La **ligne de dislocation coin (PO)** s'étend à l'infini dans le plan de glissement, dans une direction perpendiculaire à la direction de glissement $\vec{b}$.



La dislocation coin peut également être décrite comme faisant suite à l'insertion d'un demi-plan supplémentaire après écartement de deux plans atomiques adjacents. La ligne de dislocation coïncide avec l'extrémité de ce demi-plan supplémentaire.

Les atomes situés sur une ligne de dislocation coin n'ont pas le nombre de voisins attendu dans une structure sans défauts. Dans les régions très proches de la ligne de dislocation, les atomes ont un environnement similaire à celui d'un cristal parfait, mais ils sont déplacés par rapport à leurs positions d'équilibre. Du côté du demi-plan supplémentaire par rapport au plan de glissement, les distances interatomiques observées entre les atomes sont plus petites que la distance attendue à l'équilibre : la zone correspondante est dite **en compression**. Du côté opposé au demi-plan supplémentaire, les distances interatomiques sont à l'inverse plus grandes que la distance attendue à l'équilibre : la zone est alors dite **en traction**. La présence d'une dislocation augmente donc l'énergie interne du cristal, d'une quantité qui dépend de la nature des liaisons chimiques.

I-2-b. Formation d'une dislocation de type « vis »

La Figure 4 montre la formation d'une dislocation de type **vis** par le glissement $\vec{b}$ d'une partie d'un cristal cubique simple le long d'un plan (ABCD). La **ligne de dislocation vis (PO)** marque la limite entre la région du cristal qui a glissé et celle qui n'a pas glissé. Celle-ci s'étend à l'infini dans le plan de glissement, dans une direction parallèle à la direction de glissement $\vec{b}$.

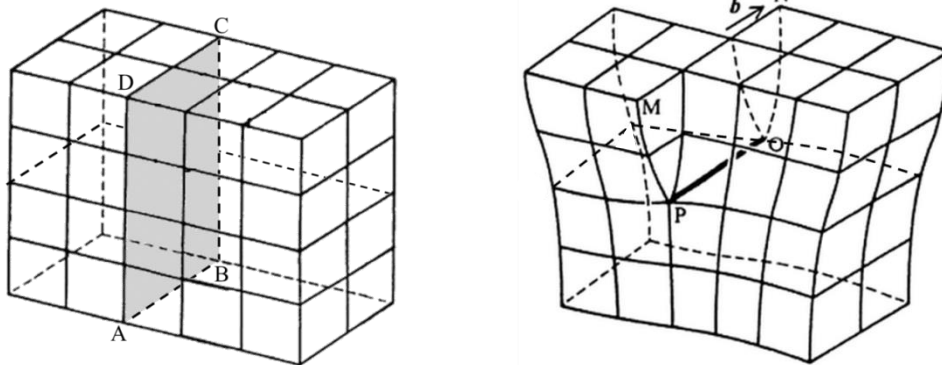


Figure 4 : Formation d'une dislocation vis (OP) dans le plan de glissement ABCD. La portion de cristal située à droite du plan de glissement et au-dessus de la ligne de dislocation (OP) subit un glissement $\vec{b}$ par rapport au cristal situé en-dessous. Figure réalisée à partir de l'ouvrage « Dislocations et plasticité des cristaux », par J.-L. Martin.

On peut également se représenter une dislocation vis en imaginant que l'on fait une coupure plane à travers le cristal, et que l'on fait glisser l'un des bords obtenus par rapport à l'autre d'une distance interatomique. La ligne de dislocation vis correspond alors au fond de la coupure. Une dislocation vis transforme les plans successifs d'atomes en surfaces hélicoïdales, d'où son nom.

I-2-c. Dislocations mixtes

Une dislocation n'est en général pas rectiligne. La Figure 5 présente une ligne de dislocation courbe (VC) séparant les parties d'un cristal restées immobiles et celles qui ont subi le glissement $\vec{b}$ sur le plan défini par les points V, M et C.

La portion de l'arc (VC) perpendiculaire à $\vec{b}$, autour du point C, a un caractère de dislocation coin. La portion de la dislocation parallèle à $\vec{b}$, autour du point V, est de type vis. La portion restante de l'arc (VC) constitue une portion de **dislocation de type mixte**.

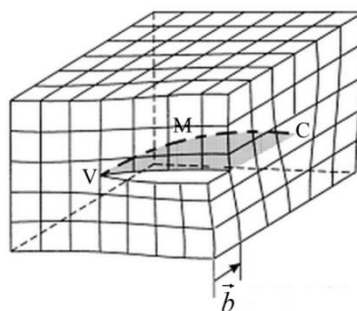


Figure 5 : Exemple de dislocation mixte.
Figure extraite du livre « Introduction to dislocations », par D. Hull et D.J. Bacon.

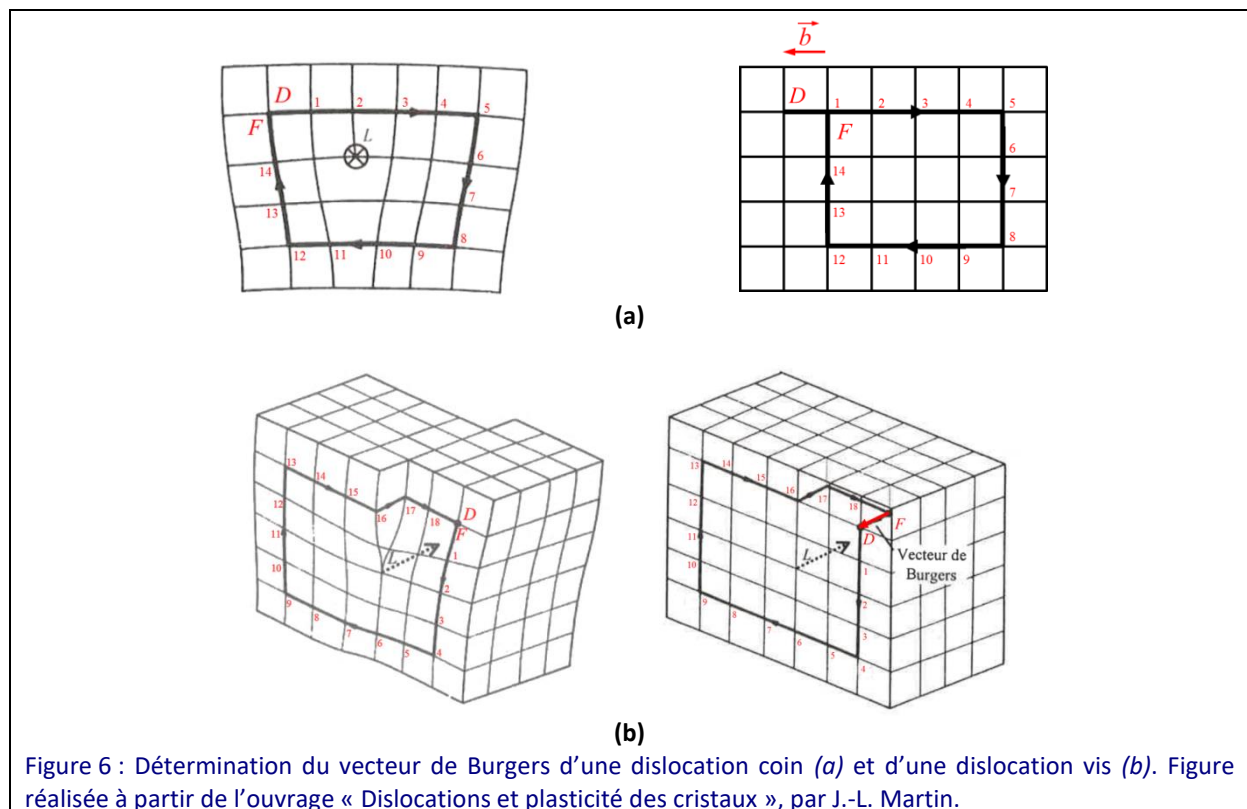
I-2-d. Vecteur de Burgers

Le **vecteur de Burgers** d'une dislocation correspond au vecteur de glissement $\vec{b}$ appliqué pour former celle-ci.

Il est possible de déterminer le vecteur de Burgers d'une dislocation en comparant les **circuits de Burgers** construits autour de la dislocation et dans la partie du cristal exempte de défauts. La méthode est la suivante (Figure 6) :

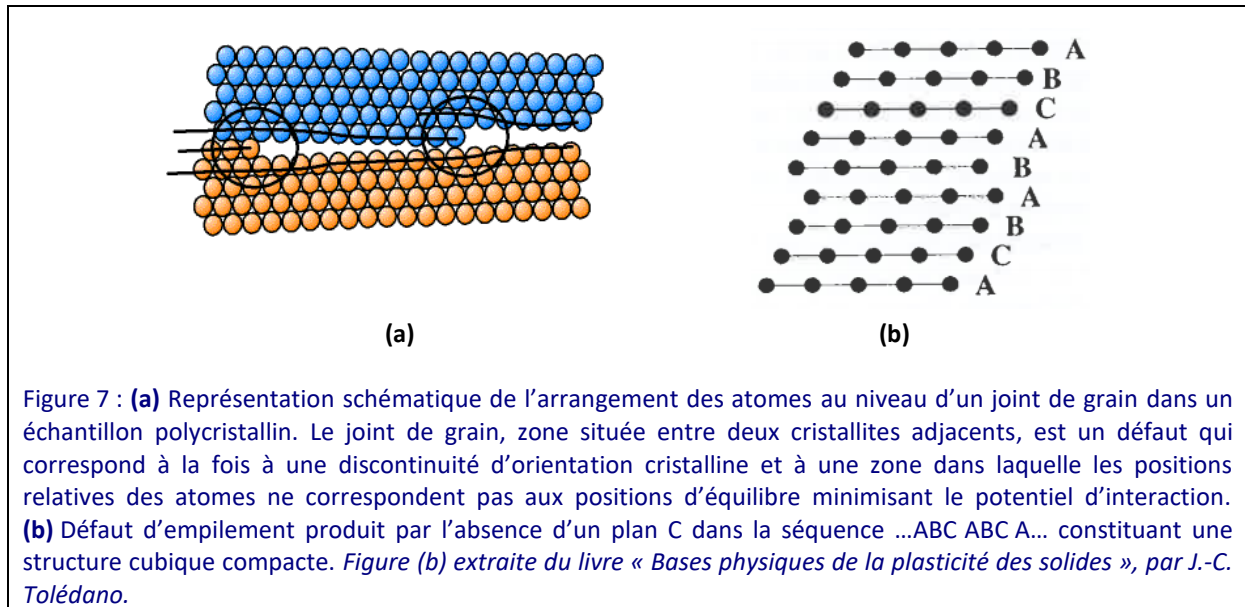
- Choix d'une orientation de la ligne de dislocation $\vec{L}$.
- Construction d'un circuit fermé autour de la dislocation, orienté suivant la règle du tire-bouchon. Le circuit est construit à partir des vecteurs $\vec{t}_i$ assimilables aux vecteurs du réseau cristallin $\vec{t}_i$, aux petites déformations près de ce réseau autour de la dislocation. Le circuit commence au nœud D (pour « départ ») et finit au nœud F (pour « fin »). Les nœuds D et F sont confondus.
- Construction du même circuit dans le cristal parfait à partir des vecteurs de translation $\vec{t}_i$, partant d'un nœud D et aboutissant à un nœud F . Les nœuds F et D sont cette fois-ci différents.
- Le vecteur de Burgers correspond au défaut de fermeture du circuit (DF) dans le cristal parfait : $\vec{b} = \overrightarrow{FD}$.

Rq : L'orientation choisie pour la dislocation $\vec{L}$ est arbitraire, mais conditionne le sens du vecteur de Burgers.



I-3. Défauts planaires

Un **défaut planaire** correspond à une région perturbée du cristal dont le volume est comparable à celui d'un plan d'atomes. Des exemples de défauts planaires sont les **surfaces libres** qui limitent un échantillon cristallin réel ou les **joints de grains**, surfaces frontières entre les cristallites constituant les échantillons polycristallins [Figure 7a]. Les **défauts d'empilement** sont également courants dans les structures compactes formées par les métaux [Figure 7b].



I-4. Défauts volumiques

Les **défauts volumiques** les plus courants sont les **précipités**, formés par l'inclusion d'une phase cristalline au sein d'une autre.

II. Défauts et propriétés physiques

II-1. Centres colorés dans les cristaux ioniques

La coloration des pierres précieuses est un exemple emblématique de l'influence des défauts sur les propriétés physiques. Le cristal de corindon Al_2O_3 , transparent, prend une valeur inestimable si quelques atomes de chrome viennent se substituer aux atomes d'aluminium. Pour une concentration d'impuretés substitutionnelles aussi faible que le pourcent, la pierre prend une profonde coloration rouge et est appelée « rubis »... Le saphir, pierre précieuse de couleur bleue, est également obtenue à partir du corindon en substituant l'aluminium par du fer et du titane.

La Figure 8 donne un aperçu de l'immense variété de colorations que l'on peut obtenir dans un cristal de fluorine CaF_2 , suivant le type de défaut ponctuel affectant la structure : lacunes, impuretés substitutionnelles...



Figure 8 : Cristaux de fluorine CaF_2 . La grande variété de couleur observée est liée à l'existence de défauts ponctuels (lacunes, impuretés substitutionnelles) ou association de défauts ponctuels (inclusions d'ions moléculaires). Les cristaux purs et exempts de défauts sont transparents (1). La fluorine violette doit sa couleur à la présence de lacunes sur les sites habituellement occupés par le fluor (2). Les autres couleurs s'expliquent par la présence d'impuretés chargées, sous forme d'ions simples ou moléculaires.

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

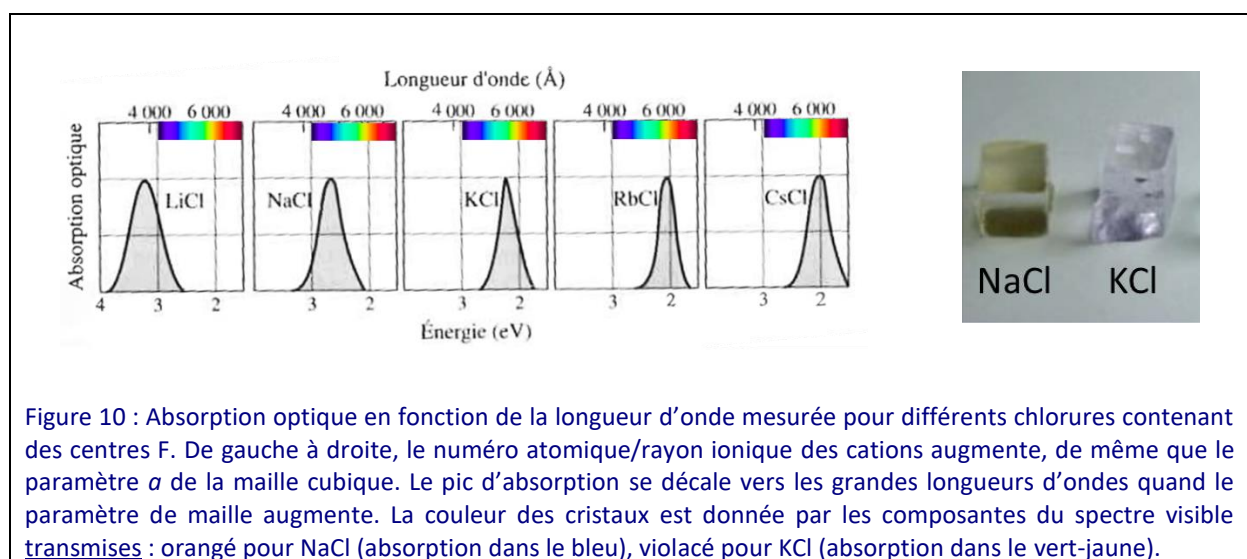
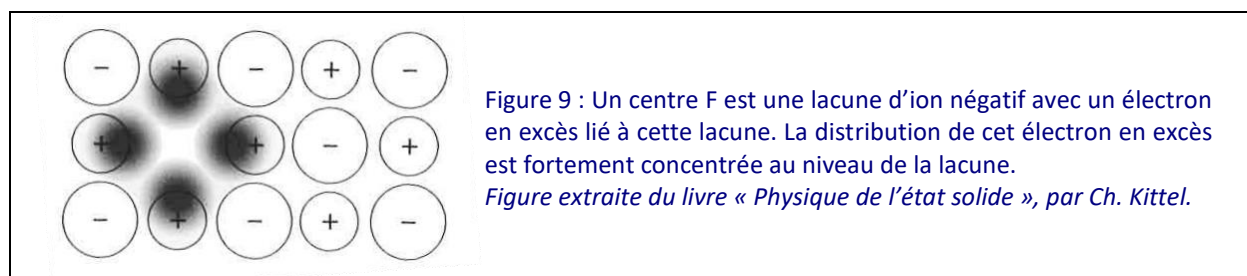
Les différentes colorations obtenues sont liées à la présence de **centres colorés**. Il s'agit de zones dans lesquelles les électrons subissent le potentiel électrostatique créée par les défauts ponctuels chargés. Il en résulte l'apparition de **niveaux d'énergie discrets** $\{E_1, E_2, \dots, E_n\}$. Les photons d'énergie $(E_{i'} - E_i)$ peuvent être absorbés pour générer des transitions électroniques entre les niveaux E_i et $E_{i'}$. La couleur perçue correspond aux longueurs d'ondes non absorbées.

Les **centres colorés F** correspondent à une lacune d'ion négatif. Le ou les électrons qui auraient dû être localisés sur cet ion se trouvent en excès dans la structure. Ceux-ci vont se localiser au niveau de la lacune qui présente une charge partielle positive (Figure 9). Le potentiel électrostatique vu par ces électrons V_{e^-} peut être modélisé de la manière suivante :

$$\begin{cases} V_{e^-} = 0 & (r < R) \\ V_{e^-} \rightarrow +\infty & (r \geq R) \end{cases}$$

Dans cette expression, on a appelé r la distance séparant les électrons du centre de la lacune et R le rayon effectif du centre coloré. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer un ensemble de niveaux discrets d'énergie $E_n = \frac{1}{2m^*} \left(\frac{n\pi\hbar}{2R} \right)^2$.

Les cristaux d'halogénures alcalins peuvent présenter des centres colorés F, suite à une exposition aux rayonnements ionisants par exemple. La Figure 10 montre le spectre d'absorption optique dans différents chlorures. Les pics d'absorption correspondent à l'énergie de transition entre les niveaux E_1 et E_2 définis plus haut. Celle-ci est donnée par la formule $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m^* (2R)^2}$. La valeur de R étant proportionnelle au paramètre de maille cubique a de la structure, on s'attend à un décalage vers les basses énergies lorsque a augmente, ce qui est bien vérifié.



II-2. Conductivité électrique

Les défauts ponctuels affectent la conductivité des métaux comme des semi-conducteurs.

Les métaux possèdent des porteurs de charges libres à toutes les températures. La résistivité est alors gouvernée par la **mobilité** de ces porteurs. Dans ce cas, les impuretés augmentent la résistivité en perturbant le parcours des électrons.

Dans les semi-conducteurs, la conduction est assurée par un petit nombre d'électrons qui se délocalisent au fur et à mesure que la température augmente. La conductivité dépend donc à la fois du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité.

Il est possible de **doper** les semi-conducteurs en porteurs de charge, en procédant à des substitutions adéquates. Prenons l'exemple du silicium : chaque atome possède 4 électrons de valence répartis dans 4 orbitales hybridées sp^3 , lui permettant d'établir des liaisons covalentes avec ses atomes voisins (cf. [Chap. II](#)). Supposons maintenant que l'on substitue quelques atomes de silicium ($Z = 14$) par des atomes de phosphore ($Z = 15$). Ces derniers possèdent 5 électrons de valence, et s'insèrent donc dans la structure de coordination 4 en donnant un électron libre pour la conduction (Figure 11a). Ainsi, on peut contrôler finement le nombre de porteurs de charges $-e$ dans le silicium de par la concentration en phosphore. A l'inverse, une substitution des atomes de silicium par des atomes de bore ($Z = 5$, 3 électrons de valence) permet de créer une population de porteurs de charge $+e$ (Figure 11b).

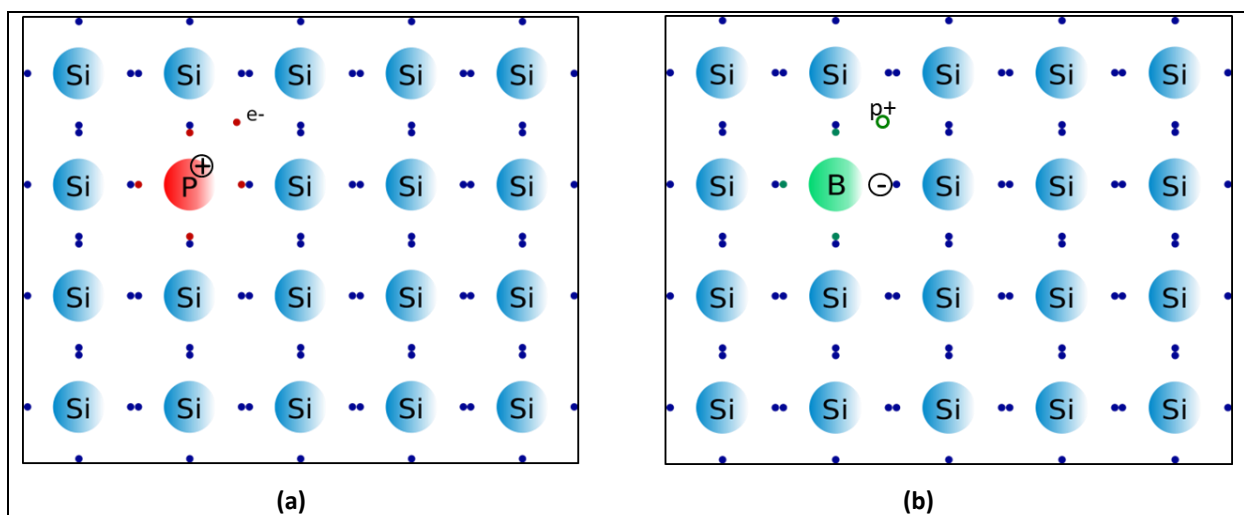
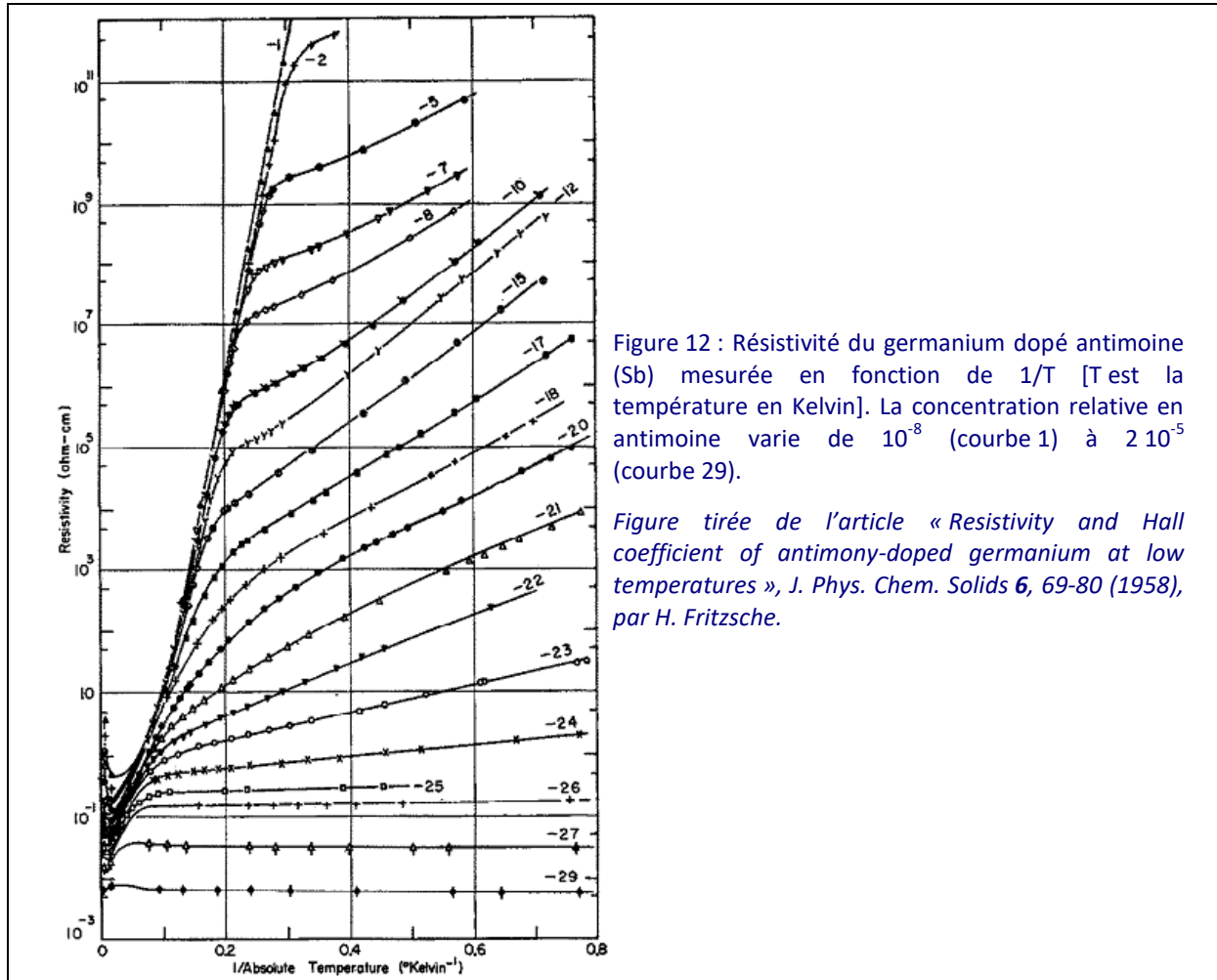


Figure 11 : Insertion d'impuretés dans un cristal de silicium. (a) Le phosphore a 5 électrons de valence, alors que le silicium n'en a que 4. Par conséquent, 4 des électrons du phosphore forment des liaisons tétraédriques covalentes semblables à celles du silicium. Le 5^e électron est alors disponible pour la conduction. (b) Le bore n'a que 3 électrons de valence. Il ne peut compléter ses liaisons tétraédriques qu'en prenant un électron sur une liaison Si-Si, laissant ainsi un trou dans la bande de valence du silicium. Ce trou de charge positive peut participer à la conduction.

La Figure 12 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température dans le semi-conducteur germanium (Ge) dopé en électrons par substitution à l'antimoine (Sb). La concentration relative d'antimoine varie de 10^{-8} (courbe 1) à $2 \cdot 10^{-5}$ (courbe 29). On voit très clairement que la résistivité diminue au fur et à mesure que la concentration relative en antimoine augmente, en raison de l'augmentation du nombre d'électrons libres dans la structure.



II-3. Déformation plastique

II-3-a. Définitions

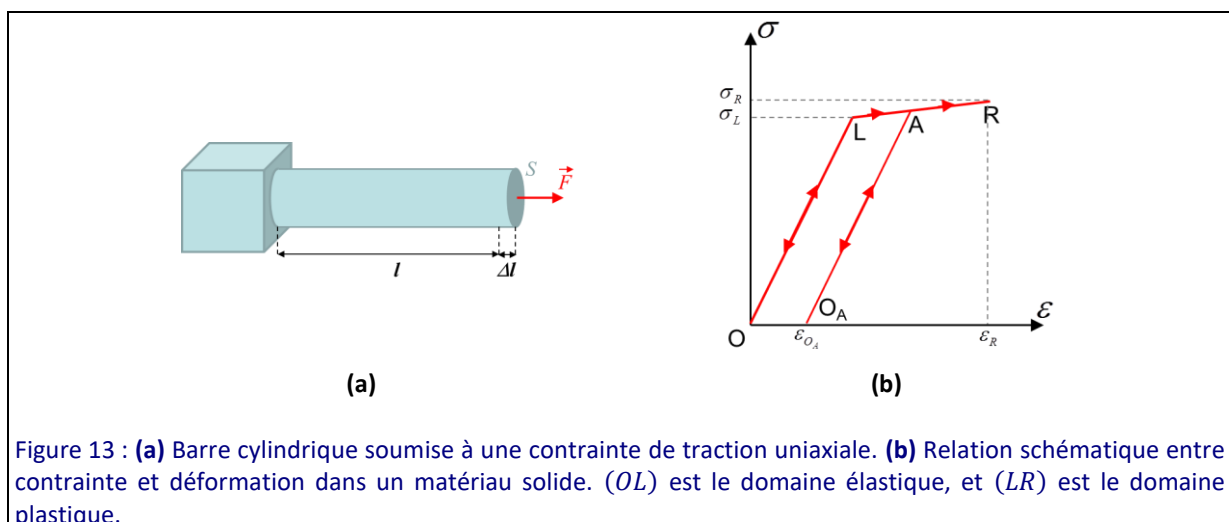
Nous considérons un barreau de matière soumis à une **contrainte de traction uniaxiale**. On exerce dans ce cas une force $\vec{F}$ parallèlement à l'axe de la section S [Figure 13a]. La valeur de la contrainte se calcule comme le rapport de la force sur la surface : $\sigma = \frac{F}{S}$.

Sous l'action de la force $\vec{F}$, le solide se déforme suivant l'axe de la contrainte. On définit mathématiquement la déformation correspondante comme $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$, l'allongement relatif dans la direction de la contrainte.

La Figure 13b indique le comportement mécanique idéalisé d'un matériau solide, reliant la contrainte σ et la déformation ε qui en résulte :

- Soumis à une contrainte σ telle que $0 < \sigma < \sigma_L$, un solide se trouve dans le **domaine de comportement élastique**. La déformation subie est **réversible** et, en bonne approximation, proportionnelle à la contrainte : $\sigma = C\varepsilon$ (**loi de Hooke**). Le domaine élastique correspond en général à de petites déformations.
- Pour $\sigma_L < \sigma < \sigma_R$, on se trouve dans le **domaine de comportement plastique** dans lequel la déformation devient **non réversible**. Suite à l'annulation de la contrainte à partir du point A , on observe une réduction de l'allongement le long de la droite (AO_A) laissant subsister une déformation permanente ε_{O_A} .
- Pour $\sigma > \sigma_R$, on atteint le point d'arrêt R de la courbe $\sigma(\varepsilon)$ correspondant à la **rupture** du solide.

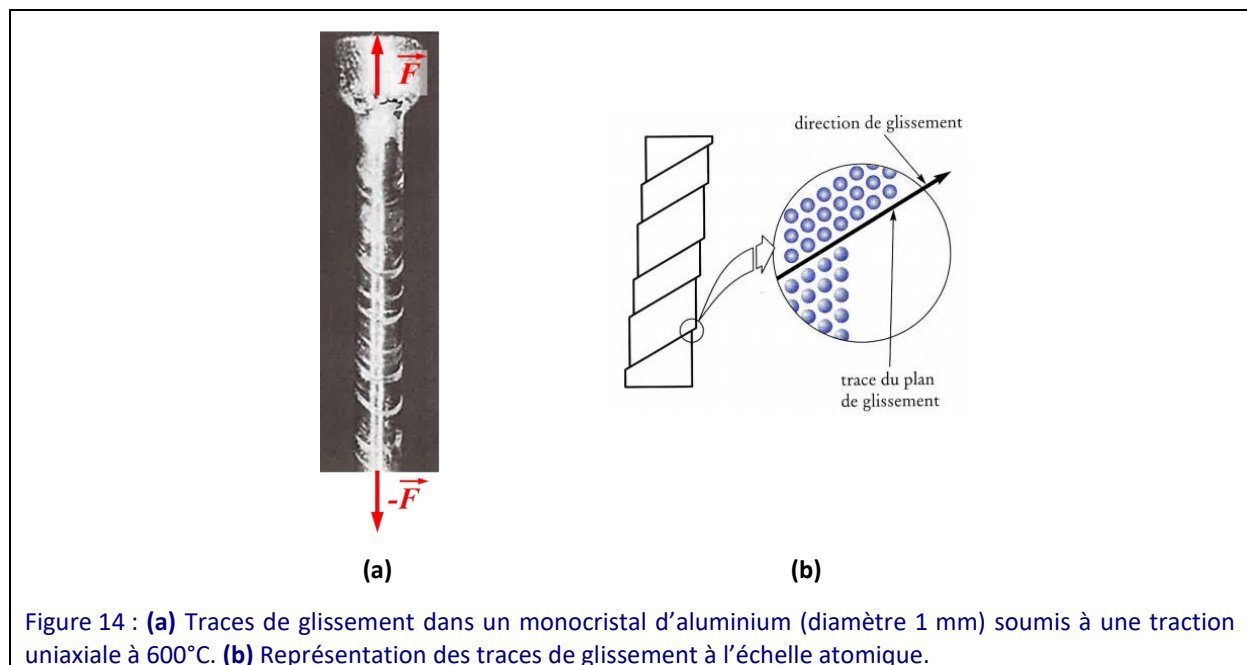
Dans le cadre de ce chapitre sur les défauts, nous verrons le rôle fondamental joué par les dislocations lors d'une déformation plastique. Par ailleurs, l'interaction des dislocations avec les autres types de défauts influence la **dureté** du matériau. La dureté est quantifiée par la valeur de la contrainte limite σ_L , également appelée limite élastique. Il s'agit de la contrainte maximale que peut supporter un matériau sans se déformer de manière permanente.



II-3-b. Mécanisme de la déformation plastique

Dans le domaine de déformation élastique, les faibles contraintes appliquées au solide déplacent légèrement les atomes par rapport à leurs positions d'équilibre, vers lesquelles ils reviennent lorsque la sollicitation extérieure diminue. Au contraire, les déformations obtenues dans le domaine plastique persistent après relâchement de la contrainte extérieure, posant la question de la nature des changements structuraux subis par l'échantillon.

L'observation par microscopie optique de monocristaux métalliques soumis à des contraintes de traction élevées révèle l'apparition de **traces de glissement** lors de la déformation plastique [Figure 14a]. Ces traces ont été très tôt interprétées comme la conséquence du **glissement de plans cristallins** les uns par rapport aux autres [Figure 14b].



En 1926, Frenkel propose un modèle visant à estimer σ_L , la contrainte nécessaire pour activer le glissement de deux plans atomiques adjacents l'un sur l'autre et donc obtenir une déformation plastique. En supposant le glissement en bloc de plans atomiques les uns par rapport aux autres, il obtient la relation $\sigma_L \sim \frac{C}{6}$, où C est le coefficient de la loi de Hooke¹. En réalité, les valeurs mesurées expérimentalement s'avèrent beaucoup plus faibles : $C/350$ pour le silicium, $C/5 \cdot 10^5$ pour le plomb... **On en conclut que le mécanisme réel de glissement à l'origine de la déformation plastique est différent du modèle simple dans lequel un plan A glisse en bloc sur un plan B.**

¹ Le détail du raisonnement de Frenkel est relaté dans le Chap. I de l'ouvrage « Dislocations et plasticité des cristaux », par J.-L. Martin.

II-3-c. Rôle des dislocations

La Figure 15a montre l'exemple de la formation d'une dislocation coin dans un réseau cubique primitif soumis à une contrainte de cisaillement. Il en résulte un demi-plan isolé dans la partie supérieure du cristal. Les forces appliquées favorisent un transport de matière au sein de la moitié supérieure du cristal relativement à la partie inférieure, dirigé vers la droite de la figure. Après s'être formée, la ligne de dislocation coin va donc se déplacer de sorte que le demi-plan supplémentaire migre vers la droite [Figure 15b]. Lorsque la dislocation émerge à la surface du cristal, une marche d'amplitude $\|\vec{b}\|$ apparaît. **Le déplacement de la dislocation à travers le cristal aboutit ainsi au même résultat qu'un glissement en bloc de plans atomiques les uns sur les autres.**

Pour faire glisser un plan atomique sur un autre d'une quantité $\vec{b}$, il faut couper simultanément toutes les liaisons atomiques entre ces deux plans, ce qui requiert un important apport d'énergie par application de la contrainte. En revanche, pour déplacer une dislocation d'un pas $\vec{b}$, seule une ligne de liaisons doit être coupée [observer les deux premières vignettes de la Figure 15b]. Le glissement d'un plan entier sur un autre peut alors être obtenu par déplacements successifs $\vec{b}$ de la dislocation, en maintenant une contrainte modérée. **En conséquence, la présence de dislocations permet de comprendre l'observation de duretés très inférieures à $C/6$ dans la plupart des matériaux.**

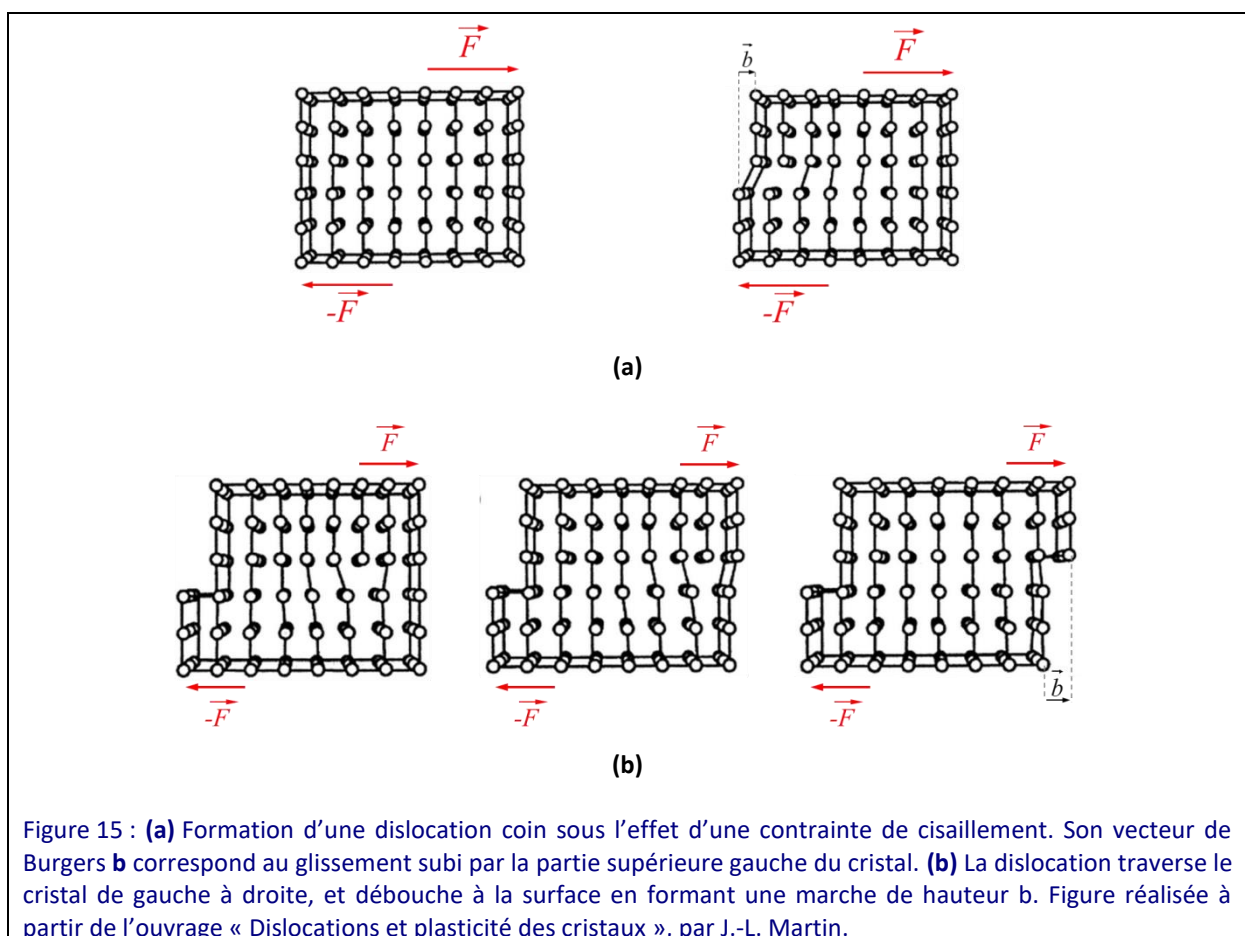


Figure 15 : **(a)** Formation d'une dislocation coin sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. Son vecteur de Burgers $\vec{b}$ correspond au glissement subi par la partie supérieure gauche du cristal. **(b)** La dislocation traverse le cristal de gauche à droite, et débouche à la surface en formant une marche de hauteur b . Figure réalisée à partir de l'ouvrage « Dislocations et plasticité des cristaux », par J.-L. Martin.

II-3-d. Autres facteurs influant sur la dureté d'un matériau

La déformation plastique étant facilitée par les dislocations, la dureté d'un matériau dépend en premier lieu de leur concentration.

Nous avons mentionné au § I-2-a que les atomes situés à proximité d'une dislocation sont déplacés par rapport à leurs positions d'équilibre : la formation d'une dislocation présente donc un coût en énergie élastique, d'autant plus grand que les raideurs de liaison sont élevées. On trouve ainsi plus de dislocations dans les métaux que dans les composés covalents tels le diamant ou le silicium. **Il s'ensuit que la limite d'élasticité des métaux est beaucoup plus faible que celles des matériaux covalents.**

La dureté d'un matériau dépend également de l'interaction entre les dislocations et les autres types de défauts, qui a pour effet de limiter la mobilité des dislocations :

- *Blocage d'une dislocation par un joint de grain ou par un précipité* - Les joints de grain comme les précipités constituent une source de résistance importante au mouvement des dislocations. Ces défauts perturbent la régularité du réseau cristallin et compromettent la continuité du plan de glissement de la dislocation. La dislocation peut alors se trouver **épinglée** sur le joint de grain ou le précipité [Figure 16a-b]. A titre d'exemple, l'aluminium pur est un métal assez mou (dureté 10^6 Pa). En ajoutant du cuivre, du manganèse et du magnésium en très faibles proportions, et après traitement thermique, on obtient le duralumin (aluminium parsemé de petits précipités Cu-Mg-Mn) de dureté $3 \cdot 10^8$ Pa.
- *Blocage d'une dislocation par des impuretés* - Tout comme les dislocations, les impuretés déforment le réseau qui les entoure. Un atome de grande taille a tendance à former autour de lui une zone de cristal en compression, tandis qu'un atome de petite taille va au contraire former une zone de cristal en traction. Introduire une impureté dans une zone parfaite du cristal a donc un coût en énergie élastique. En revanche, on peut introduire cette impureté sans augmentation de l'énergie élastique dans une zone déjà perturbée au voisinage d'une dislocation. Les atomes étrangers ont ainsi tendance à former un « nuage » autour des dislocations, appelé **nuage de Cottrell**. Lorsque la dislocation se déplace en laissant derrière elle son nuage d'impuretés, l'énergie du cristal augmente, puisqu'il est déformé à la fois par les impuretés et par la dislocation [Figure 16c]. Cette situation défavorable ne peut être atteinte que par une augmentation de la contrainte agissant sur la dislocation pour l'éloigner du nuage d'impuretés. Ainsi, la présence du nuage de Cottrell accroît la dureté du cristal. L'acier est un exemple de métal, le fer, renforcé par l'ajout d'impuretés constituées d'atomes de carbone.

