

Intitulé du Master : Chimie des Matériaux

Semestre : 02

Intitulé de l'UE : Unité fondamentale

Intitulé de la matière : Méthodes de préparation des Matériaux inorganiques solides

Crédits : 05

Coefficients : 05

Cours N° 1

I.1. Les classifications possibles des composés inorganiques, ou matériaux inorganiques :

Les composés inorganiques, seuls ou associés à des composés organiques, sont omniprésents dans notre vie quotidienne et ont marqué l'histoire des civilisations. Ils constituent des matériaux de base utilisés par l'Homme depuis l'âge préhistorique, pour ses besoins et sa survie : habitat, défense, chasse, nourriture .Par exemple, les pierres, le fer, le bronze, ont joué un rôle primordial dans l'évolution de l'espèce humaine. Plus récemment, la fabrication et l'utilisation de monocristaux de silicium ont permis le développement de l'ère du numérique et des multimédias. Les propriétés de ces composés qui permettent leur utilisation, sont intimement liées à leur structure, ainsi qu'aux procédés de synthèse, de fabrication ou de mise en forme. Le terme structure se réfère ici à l'organisation des atomes du composé à différents niveaux de détails, suivant l'échelle de mesure adoptée : structure atomique, nanostructure, microstructure et macrostructure.

De même les composés peuvent être sous forme cristalline, les atomes étant arrangés de manière périodique, ou amorphe, si les atomes ne présentent aucun arrangement ordonné et répétitif. Pour les composés cristallins on pourra aussi distinguer les formes monocristallines de celles polycristallines constituées de nombreux cristaux ou grains. Les caractéristiques des cristaux ou des grains (taille, forme,...), ainsi que des régions séparant les grains vont affecter les propriétés. Pour faciliter leur étude, on peut classer les composés inorganiques, ou matériaux inorganiques, en quatre groupes principaux :

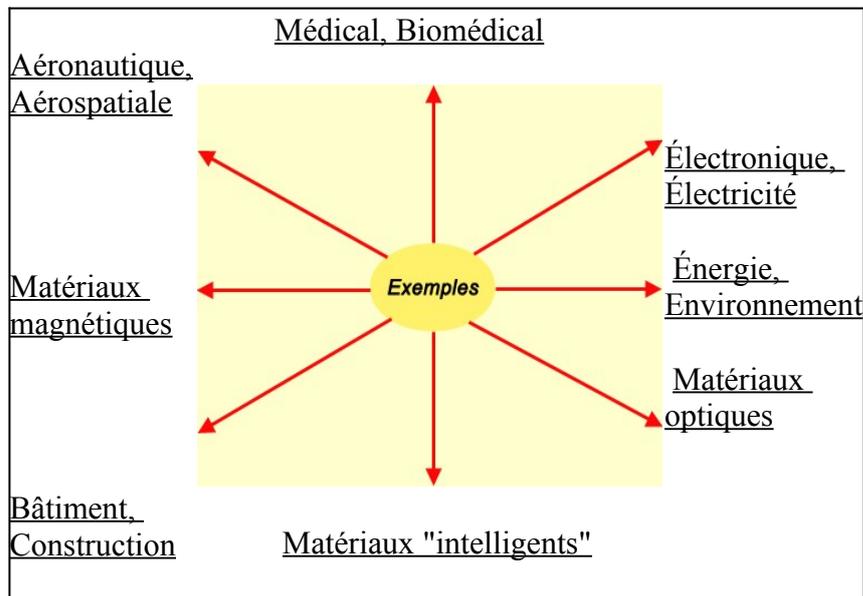
Les métaux et alliages

Les verres et céramiques

Les semi-conducteurs

Les composites inorganiques

Mais il est également possible de classer ces composés en fonction de leurs applications, liées à leur propriétés particulières, elles mêmes fonctions de leur structure :



I.2. Les empilements compacts et non compacts :

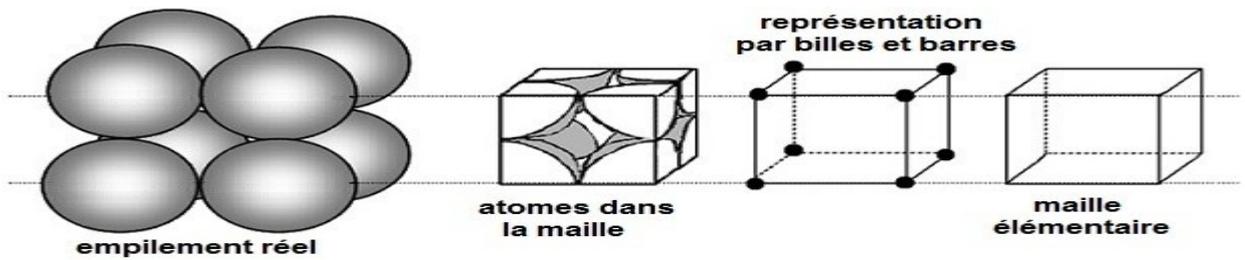
La matière solide est composée d'atomes, que l'on peut assimiler à des sphères et qui s'assemblent de plusieurs manières :

- les sphères se lient entre elles pour donner des molécules
- les sphères "s'entassent" de manière irrégulière et peuvent glisser les unes sur les autres (les liquides) ou ne bougent pas (matière dite "amorphe" ou "vitreuse")
- les sphères s'entassent de manière ordonnée et sont fixes (cristal). Une grande partie de la matière solide est sous forme cristalline (métaux, oxydes, céramiques, minéraux, sels, polymères ...).

Les empilements les plus simples concernent les métaux puisque les atomes ont tous la même taille et ne sont pas chargés électriquement.

Les cristaux métalliques sont constitués par une juxtaposition d'atomes identiques, liés par les forces électrostatiques de Van der Waals, aussi ces cristaux métalliques sont en général malléables (peu durs).

On décrit le modèle du cristal parfait, en considérant un cristal sans aucun défaut et constitués d'atomes identiques de rayon parfaitement défini et qui sont en contact. Cependant, pour comprendre ces empilements et pour visualiser leurs propriétés géométriques, on les représente souvent comme des petites billes reliées par des barres matérialisant la maille. L'empilement le plus simple est cubique simple, il est représenté ci-dessous :

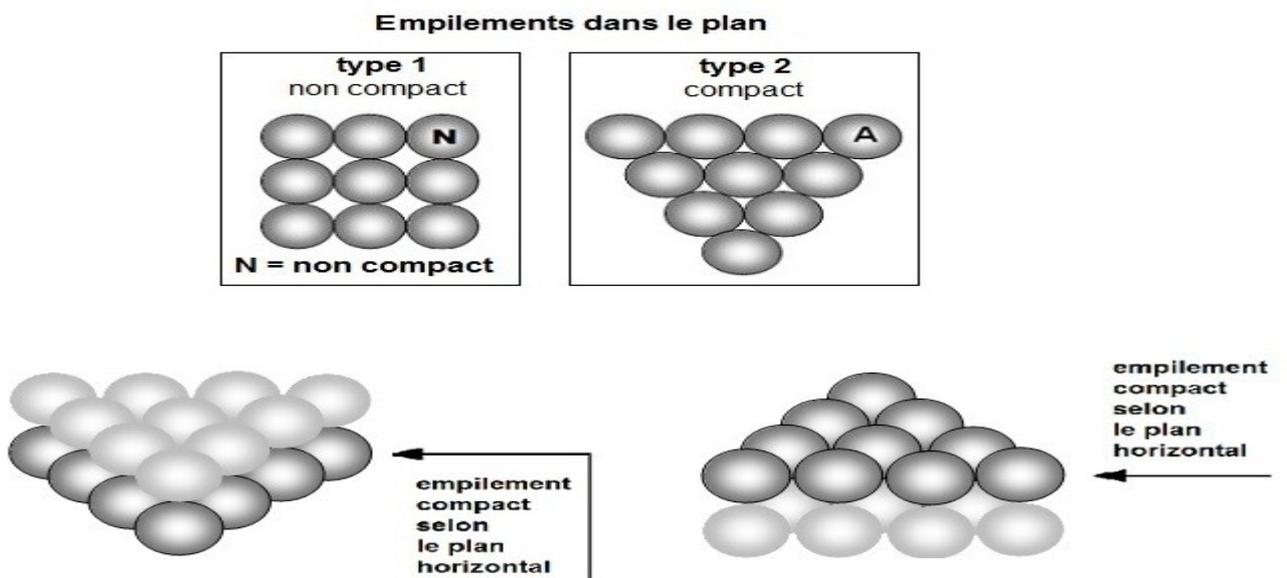


La maille ne contient que le huitième de chaque atome donc $8 \times 1/8 = 1$ atome (deuxième figure). Chaque atome est en contact avec trois des atomes représentés (dans les trois directions de l'espace). Les sommets de la maille élémentaire sont également les centres des huit atomes. Ce n'est pas l'empilement le plus compact possible car, dans le plan on peut imaginer deux types d'empilement

- le type 1, que l'on qualifie de non compact pour celui qui présente le plus de vides
- le type 2, que l'on qualifie de compact pour celui qui présente le moins de vides.

Plusieurs plans de type 1 ou 2 peuvent s'empiler pour constituer un volume. Ils peuvent s'empiler de façon non compacte et conduisent alors à la première figure pour les type 1 et au volume représenté ci-dessous pour le type 2.

Ce type d'empilement est peut courant mais permet de bien visualiser la notion d'empilement compact dans le plan (horizontalement) ou non compact en volume (verticalement).



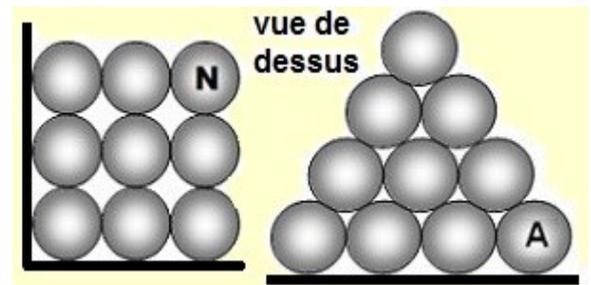
Associée à cette notion d'empilements, on propose la notion de coordinance. Il s'agit du nombre de voisins à égale distance et les plus proches. Dans l'empilement type 1, la coordinance est de 6 car chaque atome est en contact avec un voisin à droite et à gauche, dessus et dessous, devant et derrière soit 6 (selon les trois axes).

Dans l'empilement type 2, la coordinance est de 8 car chaque atome est en contact avec 6 voisins dans le plan (voir la figure) et un dessus et un autre dessous, soit 8. Les autres atomes ne sont plus en contact et on peut parler de coordinance d'ordre 2, 3, ... en imaginant des sphères concentriques de plus en plus grandes autour de l'atome considéré.

I.3. Les différents types empilements de sphères

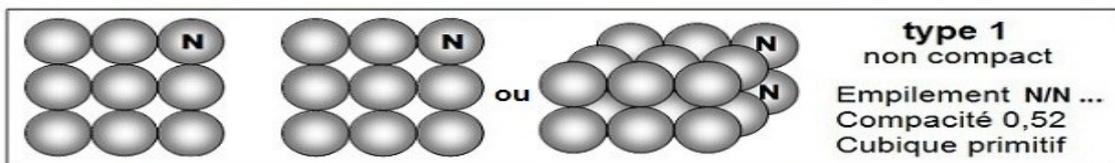
L'arrangement de sphères dans le plan selon un motif régulier ne peut se présenter que sous ces deux types qualifiés de non compact (N) avec de grands vides entre les atomes ou de compact (A) avec des vides réduits.

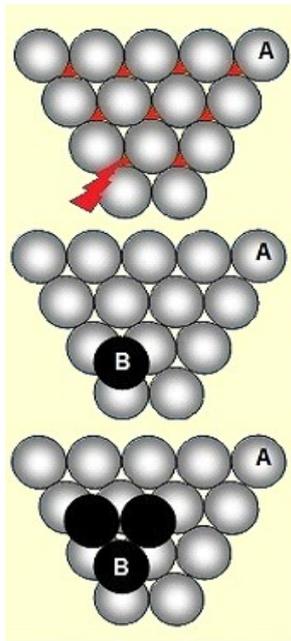
Lorsqu'on place des sphères sur un plan incliné et que l'on fait vibrer, il y a deux possibilités :- si les **bords** du plan incliné sont **orthogonaux**, on obtient le **type 1** qualifié de non compact (N)
-s'il n'y a **pas de bord** particulier, on obtient le type 2 (ou 3) qualifié de compact (A)



Les solides ayant un volume, il faut envisager l'empilement des sphères :

- sur l'arrangement non compact, on ne peut empiler qu'un autre arrangement identique si l'on veut conserver les propriétés de symétrie caractéristiques des solide, et l'on obtient la représentation de la première figure. On calculera, en exercice, le pourcentage de remplissage qui est de 52 %.

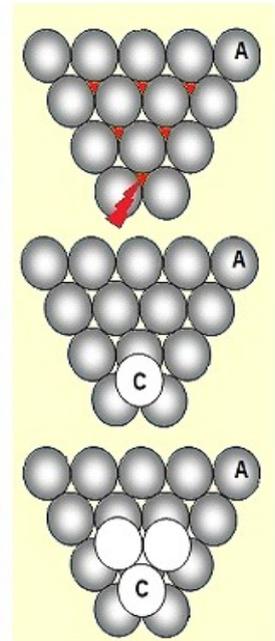




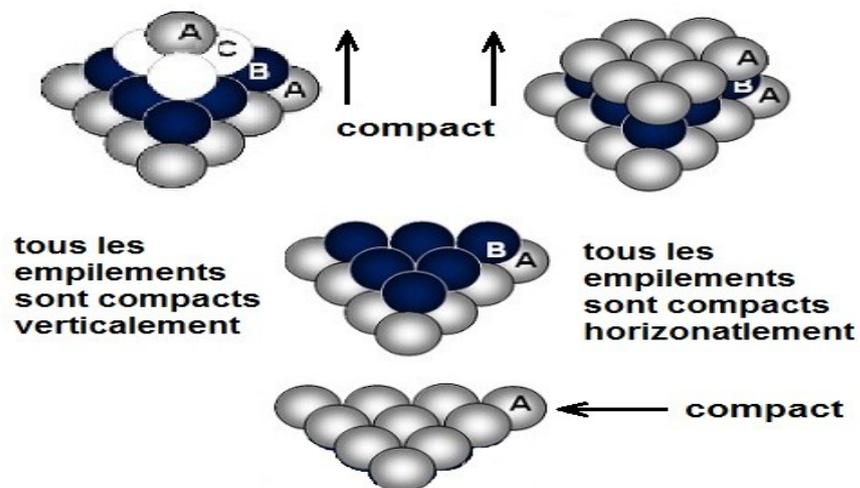
Il y a deux possibilités pour positionner le niveau suivant :

? à gauche sur l'arrangement A (gris), un autre arrangement de type A mais décalé, que l'on nomme B (noir) et qui va se placer de telle sorte que la stabilité soit la plus grande possible donc, dans les creux du niveau inférieur. On obtient alors un empilement que l'on nomme A/B.

? à droite sur l'arrangement A (gris), un autre arrangement de type A mais décalé, que l'on nomme C (blanc) puisqu'il n'est aligné ni avec A, ni avec B, va se placer de telle sorte que la stabilité soit la plus grande possible donc, dans les creux du niveau inférieur. On obtient alors un empilement que l'on nomme A/C. Il existe donc deux possibilités, AB ou AC mais si l'on place le troisième niveau on obtient ABC ou ACB. A partir d'un empilement plan compact A, on crée un volume par empilements décalés de seulement deux autre B et C. Leur alternance n'a aucune importance puisque : ABC/ABC/ABC peut être vu comme A/BCA/BCA/BC si l'on imagine que l'on tourne les empilements on obtient ACB/ACB/ACB. On propose dans la suite uniquement les empilements ABC.



- sur l'arrangement compact, on ne peut empiler qu'un autre arrangement identique si l'on veut conserver les propriétés de symétrie caractéristiques des solide. Voyons dans l'espace pour visualiser les types de réseaux. Il y a deux possibilités et l'on obtient les représentations de la figure proposée. Sur l'arrangement A (gris), un autre arrangement de type A mais décalé, que l'on nomme B (noir) et qui se place de telle sorte que la stabilité soit la plus grande possible donc, dans les creux du niveau inférieur. On obtient alors un empilement que l'on nomme A/B.



● Le niveau suivant de type A, s'il est aligné sur le premier sera nommé A et l'on obtient un empilement ABA. Cet empilement est qualifié de AB car il peut se poursuivre à l'infini selon AB/AB/AB . On calculera (voir le calcul) le pourcentage de remplissage qui est de 74 %.

● Le niveau suivant de type A, s'il est décalé du premier et du second sera nommé C et l'on obtient un empilement ABC qui peut se poursuivre à l'infini selon ABC/ABC/A . Le pourcentage de remplissage est toujours de 74%.

Il existe des empilements de type AB/AB/... ou ABC/ABC/... parfois on observe des empilements plus complexes de type ABAC/ABAC... pour La, Pr, Nd et Am ou ABACACBCB/ABACACBCB...pour Sm, mais ils ont tous une compacité de 0,74.

Comportement... les cristaux sont souvent composés de deux types d'atomes ...

comme le sel: Na et Cl on dit qu'ils sont binaires, on propose des types de sels type NaCl ou chlorure de sodium, type ZnS ou sulfure de zinc. Heureusement, il y a peu de types : les types fluorine ou rutile seront plus complexes.

Exemple :

Étude des systèmes cubiques. A partir de la mesure de la masse volumique.

a- Donner le mode du réseau cubique du cuivre si l'on a une masse volumique de $8,93 \text{ g.cm}^{-3}$ et un paramètre de maille $a = 361,5 \text{ pm}$ ($M = 63,54 \text{ g.mol}^{-1}$).

Rép. a- **système cubique F pour le cuivre, défauts de type lacune**

b- Calculer sa masse volumique théorique et par comparaison avec la valeur expérimentale proposer un type de défauts (le nombre d'Avogadro est à connaître).

c- Calculer le rayon de l'atome de Cuivre si l'on prend le modèle idéal des sphères en contact.

Rép. c- **$r = 127,8 \text{ pm}$**

I.4. Relations structure-propriétés.

I.4.1. Classement des cristaux binaires

Les structures cristallines sont présentées par nombre croissant d'atomes dans leur formule: MX, MX₂, MX₃, M₂X₃ (non par type de liaison) mais nous ne verrons en détail que les deux premiers types. Les plus simples sont les structures dérivant des **empilements compacts**.

Une série de structures dérivent de l'occupation de sites interstitiels possible par la différence de taille entre les ions positifs et négatifs, dans les deux types d'empilements compacts (cfc et hc):

Formule	Coordinance anion: cation	Type et nombre de sites occupés octaédriques = Oct tétraédriques = Tét	Cubique compact (cfc)	Hexagonal compact (hc)
MX	6: 6	Oct (tous occupés)	NaCl, FeO, MnS, TiC,	NiAs, FeS, NiS, ...

	4 : 4	Tét (la moitié occupés)	Blende ZnS, CuCl, ...	Wurtzite ZnS, ...
MX₂	8 : 4	Tét (tous occupés)	Fluorine CaF ₂ , ThO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ Anti-fluorine Na ₂ O, Li ₂ O	<i>Aucun</i>
	6 : 3	Oct (tous occupés mais une couche / deux)	CdF ₂ , CdCl ₂ , ...	CdI ₂ , TiS ₂ , ...
		arrangement ordonné	TiO ₂ (Anatase)	Rutile TiO ₂ , ...
MX₃	6 : 2	Oct (un tiers occupés)	CrCl ₃ , ...	BiI ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃ , ...
		Oct et Tét (tous occupés)	Li ₃ Bi, ...	<i>Aucun</i>
M₂X₃	6 : 4	Oct (deux tiers occupé)	<i>Aucun</i>	Corindon Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ...

Il existe d'autres types de cristaux mais ils ne dérivent pas d'un empilement cfc ou hc et ne sont pas dans ce tableau.

I.4.2. Conditions de stabilité des édifices ioniques et sites

La coordinance dépend généralement de la taille relative des ions, elle est correcte quand les ions sont tous tangents sinon, elle change pour obtenir des ions au contact. On admet que lorsque la taille de l'ion le plus petit augmente, la coordinance est conservée jusqu'à ce que le rapport R^+ / R^- soit égal à celui de la coordinance supérieure.

Par exemple : -coordinance 3 parfaite pour $R^+/R^- = 0,155$ (tous les ions sont en contact).

- conservée jusqu'à $R^+/R^- = 0,224$ valeur de la coordinance 4 parfaite (où tout ion est en contact avec les trois ions voisins).

Les valeurs limites du rapport R^+ / R^- pour une coordinance de 3, 4, 6, 8 et 12 sont données dans le tableau suivant :

coordinance cation	R⁺ / R⁻ entre:	Exemple	
3	0,155 et 0,224	---	---
4 (tétraédrique)	0,224 et 0,414	SiO ₄ : 0,3	Quartz
6 (octaédrique)	0,414 et 0,732	TiO ₆ : 0,5	Rutile
8	0,732 et 1	CaF ₈ : 0,8	Fluorine
12	1 et 1,366	BaO ₁₂ : 1,08	Pérovskite
4 mais 8 pour l'anion	1,366 et 2,414	Inversion R ⁻ / R ⁺	anti-fluorine

Remarque : la condition est nécessaire mais non suffisante et à elle seule, elle ne permet pas à de préciser le type de structure d'un cristal (comme pour toute règle, il y a des exceptions). Pour le calcul des valeurs cliquer "ici".

Références :

1. Brian S. Mitchell, "An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers ", Willey, NewJersey, 2004.
2. D. William, Jr. Callister, "Fundamentals of materials science and engineering", Wily, NewYork, 2001.
3. J. N. Lalem, D.A. Cleary, E.E. Carpenter, N.F. Dean, "Inorganic materials synthesis and fabrication", Wiley, NewJersey, 2008.