

Intitulé du Master : Chimie des Matériaux

Semestre : 01

Intitulé de l'UE : Unité fondamentale

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

Crédits : 05

Coefficients : 05

Cours N°2

I.4.3. Type de sites présents dans les édifices ioniques :

On peut définir les structures à partir d'empilements en supposant que les **sites interstitiels** sont occupés par les ions positifs, généralement plus petits. La notion de **site tétraédrique** ou site octaédrique sera utilisée pour mieux représenter le cristal car les empilements présentent ce type sites. Le polyèdre de coordination sert à caractériser l'entourage immédiat d'un atome que l'on obtient à partir du nombre de plus proches voisins d'un atome, ce nombre est la coordination de cet atome.

Compacité, masse volumique

Le mode de construction implique la cotangence des sphères le long d'une diagonale de face donc

$$4R = a\sqrt{2}, \text{ soit } R = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

La compacité est le rapport du volume du motif (c'est-à-dire le volume de l'ensemble des atomes) inclus dans la maille au volume de celle-ci. Le volume de la maille est égal à a^3 et le motif est constitué de quatre sphères de rayon R . Nous en déduisons :

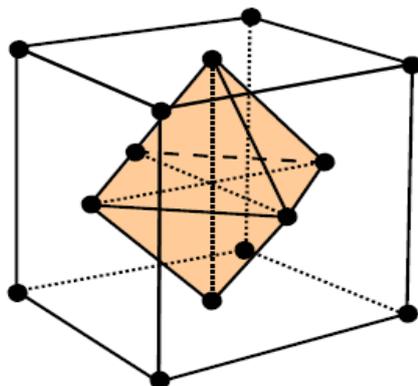
$$C = \frac{V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{1}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

La masse volumique μ est calculée dans la maille cubique en divisant la masse du motif, soit $4M_m / N_A$ par le volume a^3 de la maille, M_m étant la masse molaire atomique du métal et N_A la constante d'Avogadro :

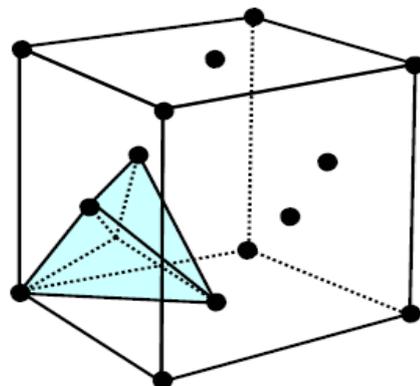
$$\mu = \frac{4M_m}{N_A a^3}$$

Interstices du système CFC

Compte tenu de la valeur de la compacité, il existe de la place dans le réseau, entre les motifs. Il y a donc des *sites* ou *interstices* particuliers qui peuvent éventuellement être occupés. On se limitera aux sites de symétrie importante, soit les sites à symétrie octaédrique et à symétrie tétraédrique.



site octaédrique



site tétraédrique

- **Interstices octaédriques**

Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Ce dernier appartient en propre à la maille. Les milieux des arêtes, au nombre de douze, appartiennent chacun à quatre mailles, ce qui fait, en propre, quatre sites octaédriques par maille cubique.

Il est important de connaître l'habitabilité du site, autrement dit la taille maximale d'une particule sphérique qui viendrait s'insérer entre les motifs, sans déformation du réseau. Considérons, par exemple, le milieu d'une arête : si la particule sphérique de rayon R_{octa} , insérée dans le site, est tangente aux atomes sommets et à l'atome centre de la face, nous pouvons écrire la relation $2R_{\text{octa}} = a - 2R$, soit :

$$R_{\text{octa}} = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0,414 R$$

Exemple : pour le fer, avec $R = 124$ pm, un rayon $R_{\text{octa}} = 51,4$ pm. Des atomes d'hydrogène (rayon 37 pm) peuvent s'insérer dans le réseau, sans pratiquement le déformer. En revanche, l'insertion d'atomes d'azote (rayon 70 pm) ou de carbone (rayon 77 pm) entraîne une déformation importante du réseau. On obtient alors du fer nitruré ou carburé (fonte), plus fragile que le fer pur.

- **Interstices tétraédriques**

Les sites tétraédriques sont situés aux centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le grand cube de base [figure page précédente]. On les retrouve aussi en considérant le mode d'empilement compact : ils sont aux centres des tétraèdres engendrés par trois atomes d'une couche et un atome de la couche supérieure. Il y a donc huit sites tétraédriques par maille cubique, soit le double du nombre de sites octaédriques.

Pour déterminer l'habitabilité du site, calculons d'abord la distance entre le centre d'un des tétraèdres et les sommets de celui-ci.

Pour cela, le plus simple est de remarquer que ce tétraèdre est inscrit dans un cube de côté $a/2$, et que le centre du tétraèdre est le centre du petit cube en question. La longueur de la grande diagonale d'un cube de côté $a/2$ vaut $a\sqrt{3}/2$ donc la distance d'un sommet au centre d'un tétraèdre vaut :

$$d(\text{sommet, centre}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On peut alors déterminer l'habitabilité du site, en écrivant que le rayon maximal $R_{\text{tétra}}$ d'une particule insérée dans le site est défini par l'expression $R_{\text{tétra}} + R = a\sqrt{3}/4$. Nous en déduisons :

$$R_{\text{tétra}} = R\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) \approx 0,225 R$$

Les sites tétraédriques sont donc plus petits que les sites octaédriques, et les particules viendront s'insérer plutôt dans les seconds que dans les premiers dès que leur taille sera notable.

Exemple : dans le cas du fer, $R_{\text{tétra}}$ vaut 0,28 pm, valeur trop petite pour permettre l'insertion d'atomes d'hydrogène sans déformation du réseau.

Exemple : pour le fer, avec $R = 124$ pm, un rayon $R_{\text{octa}} = 51,4$ pm. Des atomes d'hydrogène (rayon 37 pm) peuvent s'insérer dans le réseau, sans pratiquement le déformer. En revanche, l'insertion d'atomes d'azote (rayon 70 pm) ou de carbone (rayon 77 pm) entraîne une déformation importante du réseau. On obtient alors du fer nitruré ou carburé (fonte), plus fragile que le fer pur.

- **Interstices tétraédriques**

Les sites tétraédriques sont situés aux centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le grand cube de base [figure page précédente]. On les retrouve aussi en considérant le mode d'empilement compact : ils sont aux centres des tétraèdres engendrés par trois atomes d'une couche et un atome de la couche supérieure. Il y a donc huit sites tétraédriques par maille cubique, soit le double du nombre de sites octaédriques.

Pour déterminer l'habitabilité du site, calculons d'abord la distance entre le centre d'un des tétraèdres et les sommets de celui-ci.

Pour cela, le plus simple est de remarquer que ce tétraèdre est inscrit dans un cube de côté $a/2$, et que le centre du tétraèdre est le centre du petit cube en question. La longueur de la grande diagonale d'un cube de côté $a/2$ vaut $a\sqrt{3}/2$ donc la distance d'un sommet au centre d'un tétraèdre vaut :

$$d(\text{sommet, centre}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On peut alors déterminer l'habitabilité du site, en écrivant que le rayon maximal $R_{\text{tétra}}$ d'une particule insérée dans le site est défini par l'expression $R_{\text{tétra}} + R = a\sqrt{3}/4$. Nous en déduisons :

$$R_{\text{tétra}} = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,225 R$$

Les sites tétraédriques sont donc plus petits que les sites octaédriques, et les particules viendront s'insérer plutôt dans les seconds que dans les premiers dès que leur taille sera notable.

Exemple : dans le cas du fer, $R_{\text{tétra}}$ vaut 0,28 pm, valeur trop petite pour permettre l'insertion d'atomes d'hydrogène sans déformation du réseau.

Description de CsCl

La structure CsCl est présentée ainsi que ClCs (on inverse la position des ions). Il s'agit de la même structure, on dit que les ions sont topologiquement identiques (on peut permuter leur position sans que la structure de la maille soit modifiée).

La structure la plus simple de type MX est la structure ionique non compacte de CsCl. C'est une structure dérivant de l'empilement cubique simple ou cubique P, elle est observée quand $0,732 < R^+ / R^- < 1$ (ici 0,96).

Description de la structure: Cl^- (cubique P) et Cs^+ centre du cube (ou l'inverse).

Coordinance : 8:8 (cubique) Motif: CsCl $Z=1$ $a=412,3$ pm $\tau = 0,67$

$\rho=3,99$ g.cm⁻³ $d[\text{Cs-Cl}] = 357,1$ pm $R^+ = 174$ pm $R^- = 181$ pm

Il s'agit de deux sous réseaux cubiques P décalés de la moitié de la diagonale du cube.

Composés de type CsCl : Chlorures, bromures et iodures des cations les plus gros comme Cs^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ et NH_4^+ .

Remarques : L'alternance de la nature chimique des atomes provoque un changement de la symétrie et on ne peut attribuer le cubique I à CsCl car il y a deux types d'atomes. Le cristal diatomique de CsCl est un exemple type pour le système cubique P, c'est un réseau cubique simple avec un motif diatomique. On doit voir ce réseau comme deux sous-réseaux cubiques simples monoatomiques décalés de la demi-diagonale du cube. On peut définir des plans atomiques (200), puisque ces plans passent par des atomes, on observe que l'on a une alternance de plans contenant des atomes A suivi d'un plan contenant des atomes B.

Description de NaCl

La structure NaCl est présentée ainsi que ClNa (on inverse la position des ions). Il s'agit de la même structure, on dit que les ions sont topologiquement identiques (on peut permuter leur position sans que la structure de la maille soit modifiée).

La structure la plus courante de type MX est la structure ionique compacte de NaCl. C'est une structure dérivant de l'empilement cubique toutes faces centrées ou cubique F (ou cfc ou cubique compact), elle est observée quand $0,414 < R^+ / R^- < 0,732$ (ici 0,54).

Description de la structure : Cl⁻ (cubique F) et Na⁺ dans tous les sites octaédriques (ou l'inverse). Coordinance: 6:6 (octaédrique) Motif: NaCl Z = 4 a = 564 pm

$\tau=0,69$ $\rho = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ d [Na-Cl] = 282 pm R⁺ = 102 pm R⁻ = 181 pm

Il s'agit de deux réseaux cubiques F décalés d'une demi arête.

Composés de type NaCl : la plupart des halogénures alcalins, exceptés CsCl, CsBr et CsI. Beaucoup d'oxydes et les sulfures des alcalino-terreux et de nombreux nitrures, phosphures, hydrures (comme ZrN, TiC, NaH).

Remarques: Le cristal diatomique de NaCl est un exemple type pour le système cubique à faces centrées (cubique F ou cfc). Cette structure est représentée par un cube et du fait de l'alternance chimique, on a un réseau F avec un motif diatomique. On le décrit comme deux sous-réseaux monoatomiques cubiques F décalés de la demi arête du cube. Si l'on considère un sous-réseau monoatomique, les atomes de l'autre espèce sont situés au centre des arêtes ainsi qu'au centre de la maille.

Description de ZnS sphalérite : Deux structures compactes existent pour ce composé : sphalérite et wurtzite. On présente la structure sphalérite (anciennement blende) qui est plus simple et qui dérive de l'empilement cubique faces centrées (cfc). La structure ZnS est présentée ainsi que SZn (on inverse la position des ions). Il s'agit de la même structure, on dit que les ions sont topologiquement identiques (on peut permuter leur position sans que la structure de la maille soit modifiée).

Description: S²⁻(cfc) avec Zn⁺⁺ dans la moitié des sites tétraédriques avec 4 ZnS par maille

Coordinance: Zn^{2+} : 4(tétraédrique) S^{2-} :4(tétraédrique) Motif: ZnS $Z = 4$ $a = 540,5$ pm

$\tau = 0,68$ $\rho = 4,1$ g.cm⁻³ $d[Zn-S] = 234$ pm $R^+ = 60$ pm $R^- = 184$ pm

Il s'agit de deux réseaux cubiques **F** décalés du quart de la diagonale du cube.

Les composés de type ZnS (Blende) sont formés à partir de cations polarisants (Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , ...) et d'anions polarisables (I^- , S^{2-} , P^{3-} , ...); Cu (F, Cl, Br, I), AgI, Zn (S, Se, Te), Ga (P, As), Hg (S, Se, Te)

Il existe deux façons de voir cette forme cristalline:

- deux mailles cubiques faces centrées (cfc), l'une de zinc, l'autre de soufre, imbriquées l'une dans l'autre et décalées d'un vecteur $(a/4 \ a/4 \ a/4)$, ou bien
- une maille cubique faces centrées (cfc), de l'un des éléments donc quatre des huit sites tétraédriques sont occupés par des atomes de l'autre élément.

Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la **sphalérite** et la **wurtzite**. Bien que la formule idéale soit ZnS:

- la sphalérite est légèrement déficiente en zinc ($Zn_{1-x}S$) et elle est le polytype ZnS-3C stable dans les conditions ambiantes. Sa couleur varie d'incolore (sphalérite très pure) à jaune-brun et avec du fer, elle devient noire.
- la wurtzite est légèrement déficiente en soufre (ZnS_{1-x}) elle est le polytype ZnS-2H stable seulement à haute température (au-dessus de 1020 °C). Toutefois, on la trouve toujours comme forme métastable à basse température dans la zone de réduction, où sa formation est influencée par le pH. La wurtzite cristallise en formes différentes (lamelles, prismes, pyramides) de couleur jaune. Le sulfure de zinc est un composé de formule ZnS et c'est sous cette forme qu'est principalement présent le zinc dans la nature. Même si le minéral est habituellement noir à cause de la présence d'impuretés variées, la forme pure est blanche, est couramment utilisée comme pigment. Dans sa forme dense synthétique, le sulfure de zinc est transparent et il est utilisé comme fenêtre en optique visible et infrarouge.

Description de ZnS wurtzite

On présente la structure **wurtzite** qui dérive de l'empilement hexagonal compact (hc).

La structure ZnS est présentée mais les ions **ne sont pas topologiquement identiques** (on ne peut permuter leur position).

Description: S^{2-} (hc) avec Zn^{2+} dans la moitié des sites tétraédriques

Coordinance : Zn^{2+} : 4 (tétraédrique) S^{2-} : 4 (tétraédrique) Motif : ZnS $Z=1$ $a = 381,1$

pm $c = 623,4$ pm $\tau = 0,68$ $\rho = 4,1$ g.cm⁻³ $d [Zn-S] = 233,4$ pm

$R^+ = 60$ pm $R^- = 184$ pm on note que $c = a\sqrt{8/3}$ Il s'agit de **deux sous-réseaux**

hexagonaux compacts décalés de $R^+ R^-$ selon l'axe c. Le sulfure de zinc existe principalement sous deux formes cristallines, ce dualisme étant souvent donné en exemple de polymorphisme. Dans ces deux formes, la géométrie de Zn est tétraédrique et celle de S également :

- la forme la plus stable est cubique appelée **sphalérite** (anciennement blende). Cette forme cristalline a donné son nom à la configuration cristalline d'un grand nombre de composés III-V, dont beaucoup sont des semi-conducteurs (GaAs, GaP, InAs, ...).
- l'autre forme est hexagonale, connue sous le nom minéral de **wurtzite**, dans laquelle deux mailles hexagonales compactes de chaque élément sont imbriquées l'une dans l'autre. Elle donne son nom à la configuration cristalline d'autres formes répandues de semi-conducteurs (ZnO, CdS, CdSe, α -SiC, GaN, AlN, ...)

Description de CaF_2 (Fluorine)

Les cristaux type sont la fluorine ($\text{CaF}_2 =$ anion à une charge et cation à deux charges) et l'anti-fluorine ($\text{Li}_2\text{O} =$ cation à une charge et anion à deux charges), on note que dans la structure anti-fluorine, les positions des cations et des anions sont inversées.

Description: Ca^{++} (cubique F) avec F^- dans tous les sites tétraédriques

Réseau: cfc quand $0,732 < R^+ / R^- < 1$ (ici 0,74) 4Ca^{++} et 8F^- par maille
 $a = 546,3\text{pm}$ motif: CaF_2 $Z = 4$ Coordination : Ca^{++} 8 (cubique) F^- 4 (tétraédrique)
 $\tau = 0,62$ $\rho = 3,18 \text{ g.cm}^{-3}$ $d[\text{Ca-F}] = 236,6 \text{ pm}$ $R^+ = 112 \text{ pm}$ (coord. 8) $R^- = 131 \text{ pm}$.

La structure CaF_2 est présentée ainsi que F_2Ca (les ions ne peuvent être permutés).

Compter les deux types d'atomes dans les deux images et conclure. Il s'agit de **deux sous-réseau cubique centrés** : cubique F de paramètre de maille a d'ions calcium et cubique P de paramètre de maille a/2 d'ions fluor. Composés de type CaF_2 : fluorures des gros cations divalents, chlorures de Sr, Ba, oxydes des gros cations tétravalents (Zr, Hf, Ce, Th, U), composés de type Na_2O , oxydes / chalcogénures des métaux alcalins.

Description de TiO_2

Les cristaux type rutile (TiO_2) représentent un système qui concerne les oxydes (Cr, Mn, Mo, Os, Pb, Sn, W, ...) et les fluorures (Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Zn, ...).

Le rutile est quadratique et la maille fait apparaître un octaèdre TiO_6 légèrement déformé à l'intérieur d'un pavé de Ti^{4+} . Description : Ti^{4+} (quadratique I) avec 6 O^{2-} qui forment un octaèdre autour de l'ion titane du centre.

2Ti^{4+} et 4O^{2-} par maille $a = 459 \text{ pm}$ $c = 296 \text{ pm}$ motif : TiO_2 $Z = 2$
 Coordination : Ti^{4+} 6 (octaédrique) O^{2-} 3 (triangle) $d_{\text{Ti-O}} = 192,7$ ou $201,1 \text{ pm}$
 $\rho \approx 4 \text{ g.cm}^{-3}$ $d_{\text{O-O}} = 246,9 ; 278,4$ ou 296 pm $R^+ = 60,5 \text{ pm}$ $R^- = 136 \text{ pm}$ $x = 0,31$ $\tau = 0,71$

Remarque : 0,31 concerne les 4 atomes d'oxygène (position équatoriale) 10 à 13 ($z = 0$ ou c et $x = 0,31$ ou $0,69 a$) et on peut proposer 0,8 pour les 2 atomes d'oxygène (position axiale) 14 et 15 ($z = c/2$ et $x = 0,2$ ou $0,8 a$).

La structure TiO_2 est représentée sur la figure ci-dessous et on observe un **quadratique I** d'atomes de titane et un **octaèdre** formé d'atomes d'oxygène qui sont centrés.

Tous les cristaux types Il faut connaître un minimum de systèmes cristallins simples pour être capable de comprendre les systèmes cristallins complexes qui ne sont généralement qu'une combinaison de systèmes simples.

CsCl est le plus simple : on peut voir ce réseau comme deux sous-réseaux cubiques P monoatomiques décalés de la demi-diagonale du cube.

NaCl est le plus connu : on peut voir ce réseau comme deux sous-réseaux cubiques F monoatomiques décalés de la demi arête du cube.

ZnS peut être de type **Blende** : on peut voir ce réseau comme deux sous-réseaux monoatomiques cubiques F décalés d'un quart de la diagonale du cube.

ZnS peut être de type **Wurtzite** : on peut voir ce réseau comme deux sous-réseaux monoatomiques hc décalés décalés de $R^{++} R^-$ selon l'axe c .

CaF₂ est le premier avec deux ions de charge différente : on peut voir ce réseau comme deux sous réseau cubique centrés = cubique F d'atomes de Ca de paramètre de maille a et cubique P d'atomes de F de paramètre de maille $a/2$ (l'orientation des cubes est à mémoriser).

TiO₂ est le suivant avec deux ions de charge différente : on peut voir ce réseau comme deux sous réseau centrés = un quadratique I d'atomes d'oxygène et un octaédrique formé d'atomes de titane (l'orientation du tétraèdre est à mémoriser).