

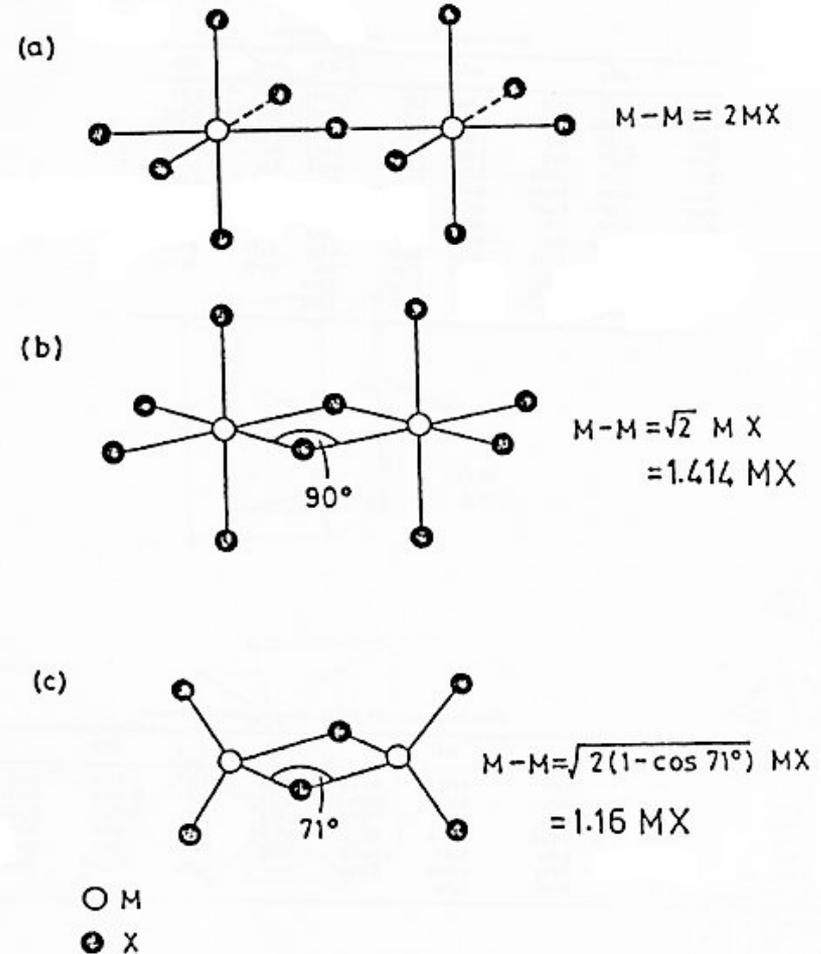
STRUCTURES DES CORPS COMPOSES

1) Généralités

- * Dans les composés chimiques, de type A_xB_y mais parfois aussi du type $A_xB_yC_z$, il existe au moins deux espèces chimiques différentes, chacune d'elles possédant ses caractéristiques propres et étant constituée soit d'un unique élément, comme le sodium et le chlore dans le chlorure de sodium $NaCl$, soit de groupements atomiques, comme les ions ammonium et nitrate dans le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .
- * Les règles de nomenclature chimique édictées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.) imposent de placer en queue de formule chimique le groupement attracteur d'électron (il s'agit soit d'un anion, comme les ions Cl^- et NO_3^- dans les exemples ci-dessus, soit de l'élément le plus électronégatif, comme le fluor dans le difluorooxygène OF_2 ou comme l'oxygène dans l'eau H_2O).

* Les interactions coulombiennes, plus ou moins fortes, vont avoir pour conséquence la modification des possibilités d'occupation des sites : les forces d'attraction tendront à mettre en contact entre eux cations et anions, les forces de répulsion visant en revanche à séparer les anions (ou les cations) les uns des autres.

--> l'enchaînement des polyèdres de coordination ne peut pas être quelconque puisque certains cations ne peuvent 'se voir' à travers une face commune ou une arête commune.



* Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$$

Site octaédrique

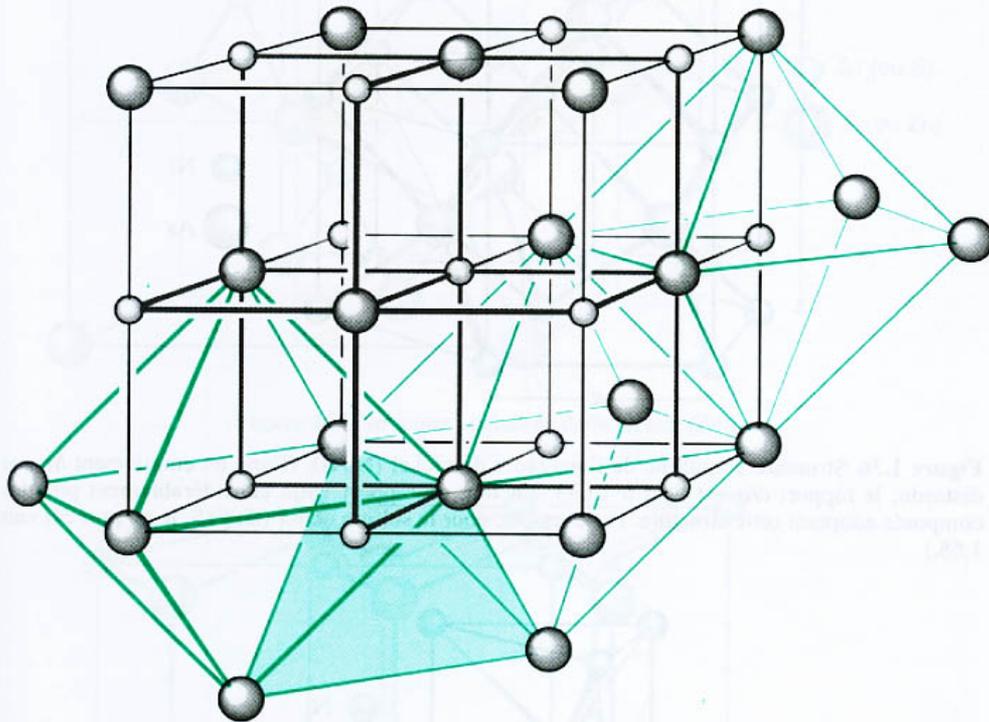
$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1$$

Site tétraédrique

* Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

NaCl -- ZnS (blende) -- Na₂O (antifluorine)

1) NaCl (Fm3m)



Rapport $r/R = 0,69$

Exemples de composés :

MgO (4,213 Å)

MnO (4,445 Å)

NiO (4,177 Å)

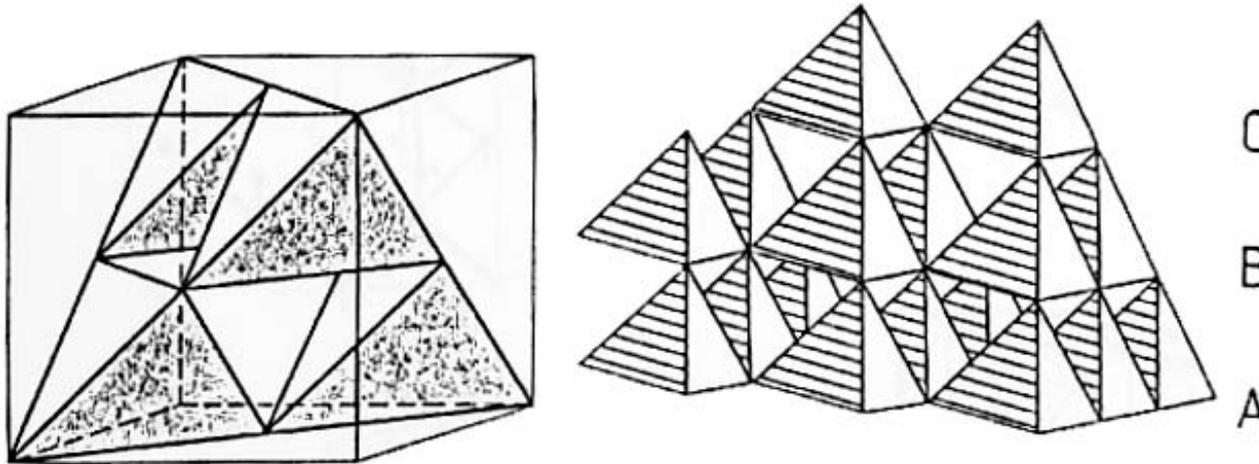
MgSe (5,462 Å)

CaTe (6,356 Å)

KI (7,065 Å)

AgBr (5,774 Å)

2) ZnS (blende, F-43m)



1/2 des sites tétraédriques remplis

Rapport $r/R = 0,51$

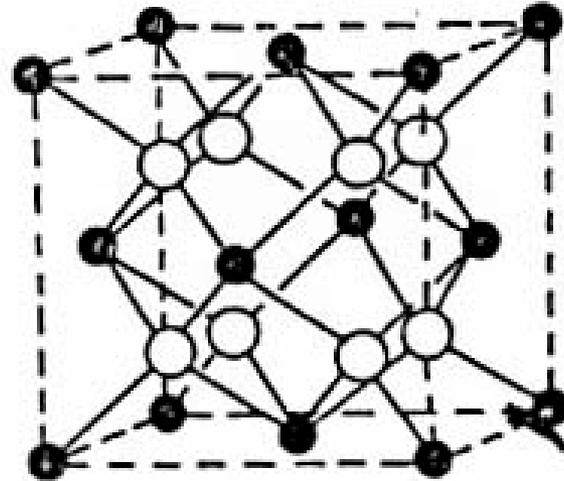
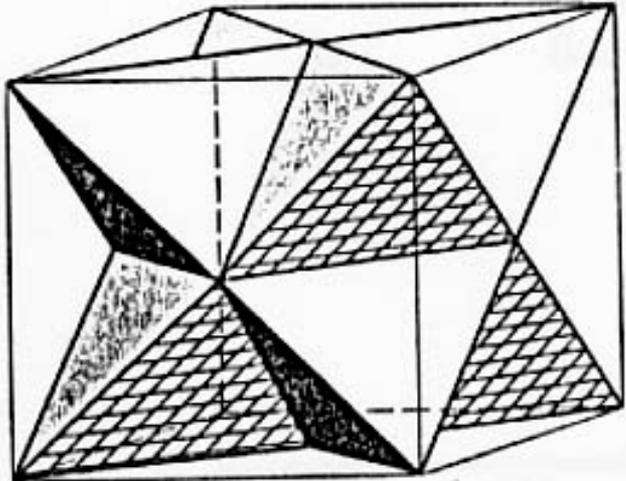
Exemples de composés :

CuF (4,255 Å) ; MnSe (5,88 Å)

BeSe (5,07 Å) ; CdSe (6,077 Å)

HgTe (6,453 Å) ; InAs (6,058 Å)

3) Na₂O (antifluorine) ou CaF₂ (fluorine) : Fm3m



Tous les sites tétra remplis

Exemples de composés :

Antifluorine

Li₂O (4,6114 Å) ;

Na₂O (5,550 Å) ;

Rb₂S (7,650 Å) ;

Fluorine

CaF₂ (5,4626 Å)

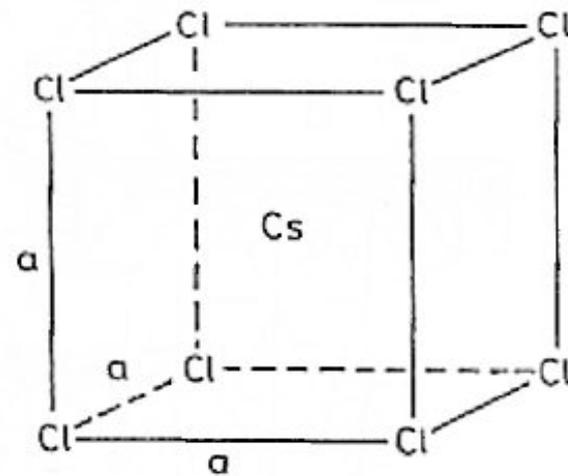
HgF₂ (5,5373 Å)

UO₂ (5,3720 Å)

* Exemple de structure dérivant directement de l'empilement cubique centrées

CsCl : Pm3m

- Coordination cubique
- Calculer le rapport r/R



Cl : 0, 0, 0

Cs : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

The primitive cubic unit cell of CsCl

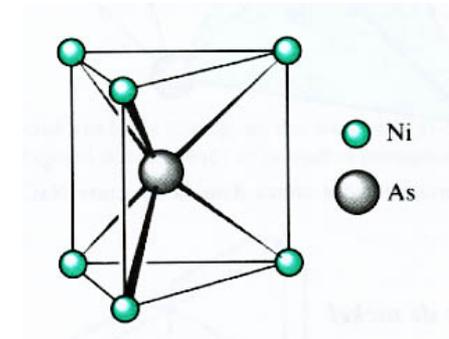
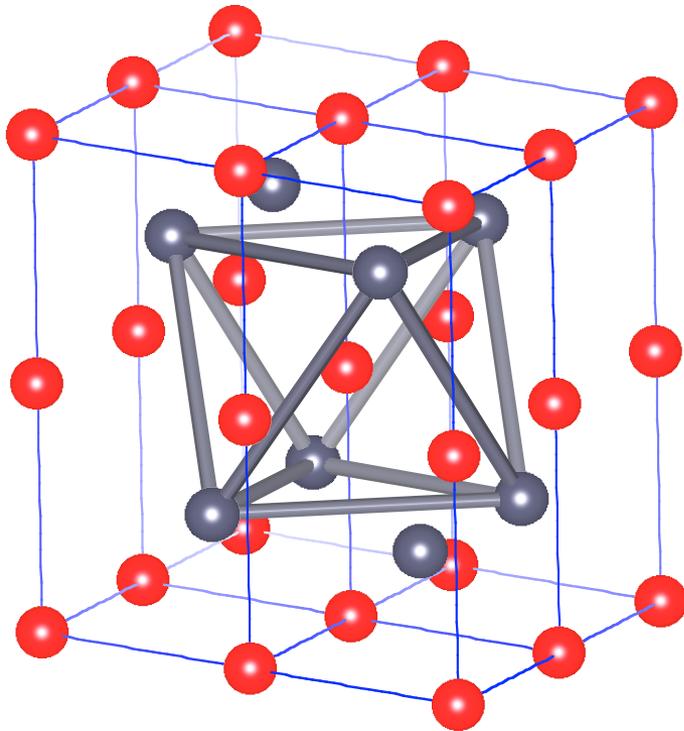
Some compounds with the CsCl structure

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
CsCl	4.123	CuZn	2.945
CsBr	4.286	CuPd	2.988
CsI	4.5667	AuMg	3.259
CsCN	4.25	AuZn	3.19
NH ₄ Cl	3.8756	AgZn	3.156
NH ₄ Br	4.0594	LiAg	3.168
TlCl	3.8340	AlNi	2.881
TlBr	3.97	LiHg	3.287
TlI	4.198	MgSr	3.900

* Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs (Nickeline)

1) NiAs ($P6_3/mmc$)



Rapport $r/R = ?$

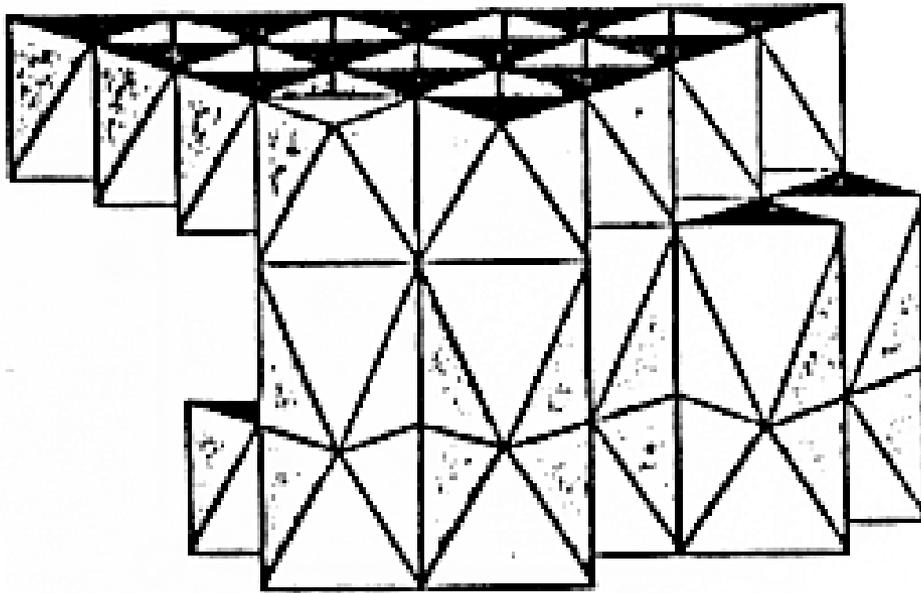
Exemples de composés :

FeS ($a=3,438 \text{ \AA}$; $c=5,88 \text{ \AA}$)

CrSe ($a=3,684 \text{ \AA}$; $c=6,019 \text{ \AA}$)

NiAs ($a=3,439 \text{ \AA}$; $c=5,348 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$



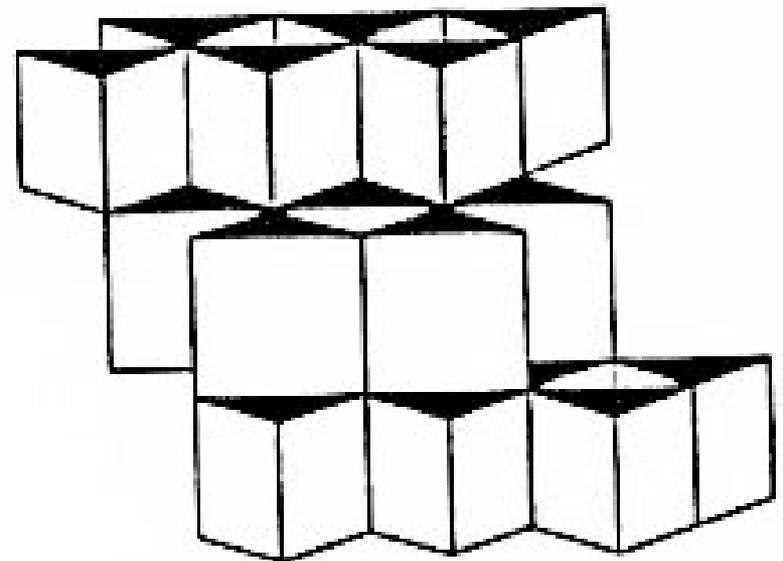
Octaèdres

A

B

A

Prismes

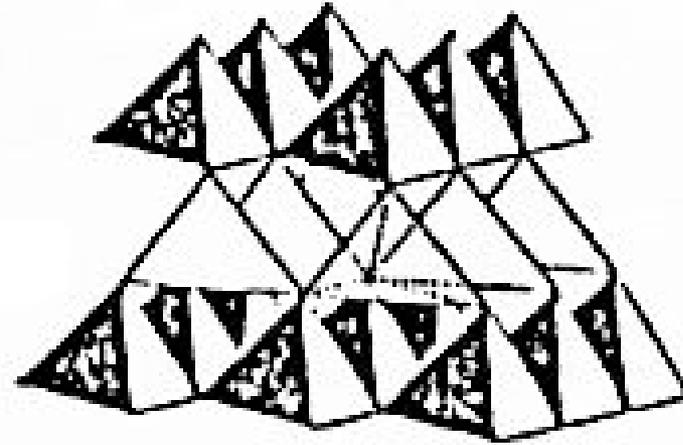
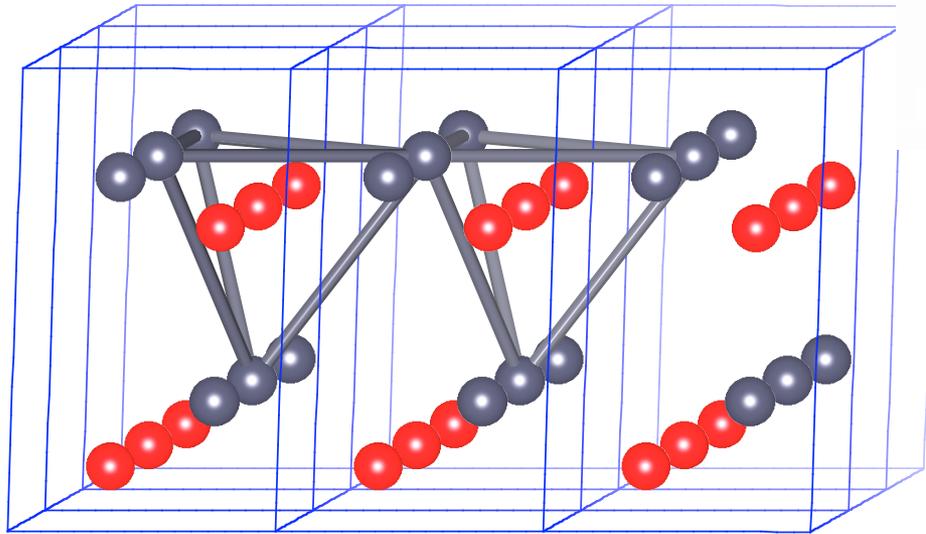


A

B

A

2) ZnS (P 6_3mc)



A
B
A

Rapport $r/R = ?$

Exemples de composés :

ZnO ($a=3,249 \text{ \AA}$; $c = 5,207 \text{ \AA}$)

MnS ($a=3,976 \text{ \AA}$; $c = 6,432 \text{ \AA}$)

SiC ($a=3,076 \text{ \AA}$; $c = 5,048 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$

☛ Quelques précisions sur la description des structures cristallines

i) Comment décrire une structure

- Donner la maille élémentaire, à savoir :

* Les paramètres, le groupe spatial, la position des atomes dans cette maille et dans le bon groupe.

- Préciser ensuite :

* Les coordinations, l'enchaînement des polyèdres de coordination, les principales distances interatomiques.

ii) Dimensionnalité d'un matériau

- Quelles sont les interactions fortes dans la structure : notion de charpente atomique ou moléculaire.

☛ On compare les distances interatomiques aux rayons des atomes, et on en déduit (si possible) la nature de la liaison (métallique, ionique, covalente, hydrogène, etc...)

- La charpente peut-être mono-, bi- ou tridimensionnelle

* intérêt industriel pour les matériaux de 'basse dimensionnalité'

➡ Exemple de composé monodimensionnel :

Se : forme des hélices : Se-Se dans l'hélice $\approx 2,8 \text{ \AA}$

Se-Se entre hélices $\approx 4 \text{ \AA}$

➡ Exemples de composés bidimensionnels :

1) Le graphite (voir plus haut)

2) MoS_2 : matériau bidimensionnel typique (dérive de HC)

- Possibilité d'insertion de cations (Na^+) entre les tranches MoS_2 , ce qui 'absorbe' l'énergie de répulsion entre A^{2-}

- Structure stable avec des anions mous (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-})

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en \AA) :

Composés	a	c
MoS_2	3,16	12,29
MoSe_2	3,29	12,93
MoTe_2	3,52	13,97
WS_2	3,14	12,25
WSe_2	3,29	12,97

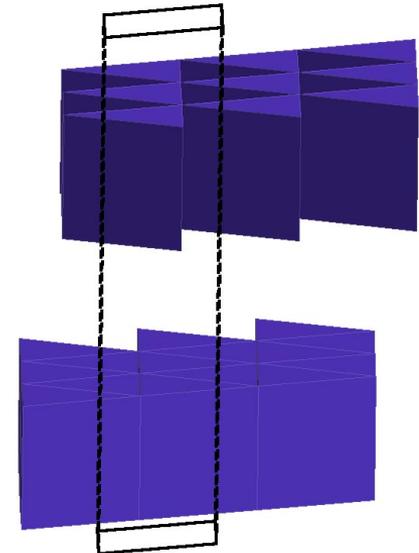
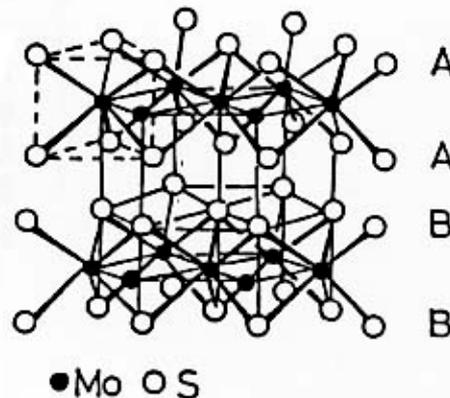
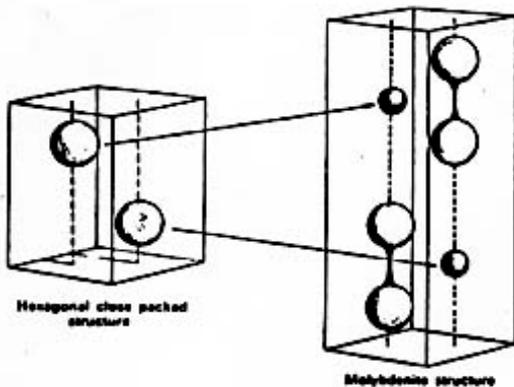
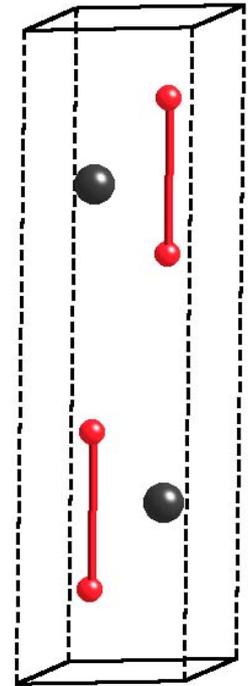
➤ Description de la structure MoS₂

Groupe d'espace : P6₃/m m c

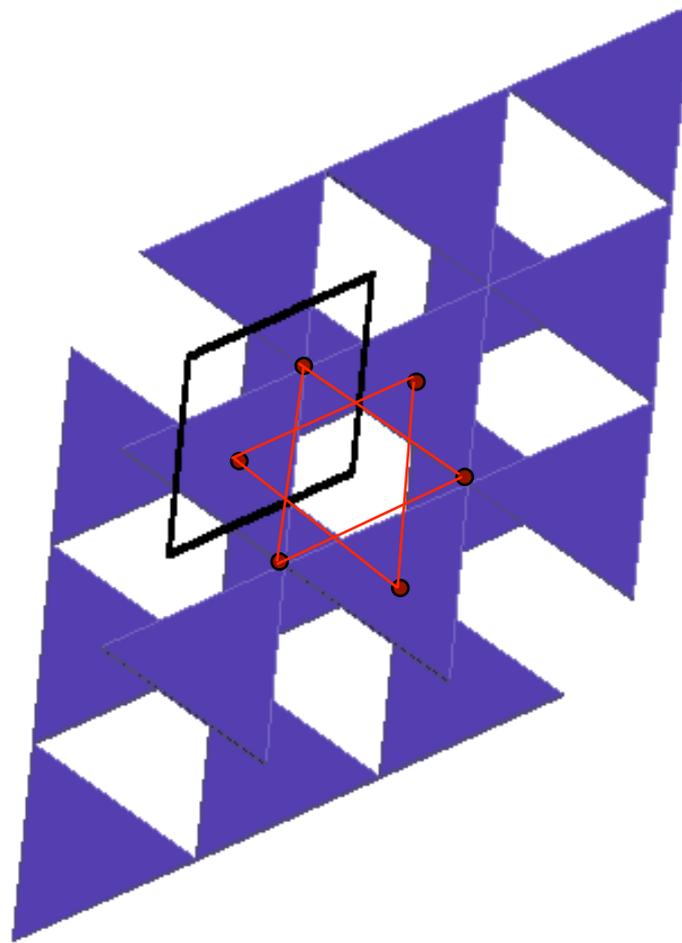
Mo en 1/3, 2/3, 1/4 (position 2c) et S en 1/3, 2/3, z (position 4f), z = 0.63

Z = 2 , c/a = 3,89 (ce n'est pas un empilement compact)

MoS₂ peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S²⁻, les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S²⁻ que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).



MoS₂ : la lacune de Van Der Waals est un site octaédrique



3) Autres matériaux bidimensionnels typiques :

* CdI_2 , CdCl_2 et Cs_2O

i) CdI_2

Groupe d'espace : $P\bar{3}m1$ (trigonal)

Cd en 0, 0, 0 (position 1a) et I en $1/3, 2/3, z$ (position 2d), $z = 0,25$

$Z = 1$, $c/a = 1,61$ (empilement compact ?)

NB : on passe de la symétrie hexagonale ($P6_3/m m c$) à la symétrie trigonale : on perd l'axe 6_3 qui double la position 0,0,0.

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a(Å)	c(Å)
CdI_2	4,24	6,84
CaI_2	4,48	6,96
FeI_2	4,04	6,75
TmI_2	4,52	6,97
Ni(OH)_2	3,12	4,59

ii) CdCl₂

Structure voisine de CdCl₂, construite cette fois-ci sur un empilement CFC de Cl⁻, et selon la direction [111], on remplit un site octa sur 2, d'où le caractère bidimensionnel. (également symétrie trigonale)

Exemples de composés

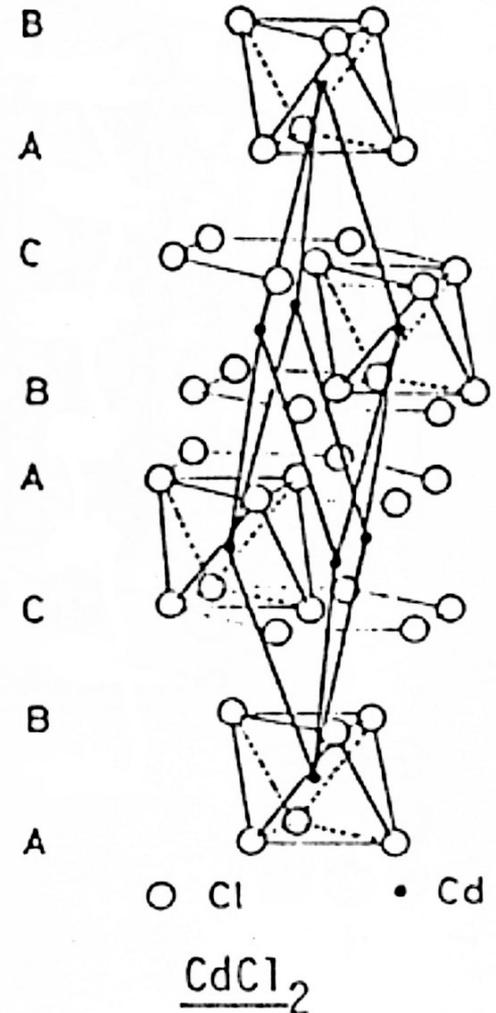
(les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a(Å)	c(Å)
CdCl ₂	3,85	17,46
CdBr ₂	3,95	18,67
FeCl ₂	3,56	17,54
NiI ₂	3,89	19,63
ZnI ₂	4,25	21,5

iii) Cs₂O

Est de structure anti-CdCl₂

C'est Cs⁺ qui constitue le réseau d'accueil



Autres structures binaires courantes

TiO₂ - SiO₂ - Cu₂O - WC - Ni₂In - ReO₃

A) TiO₂

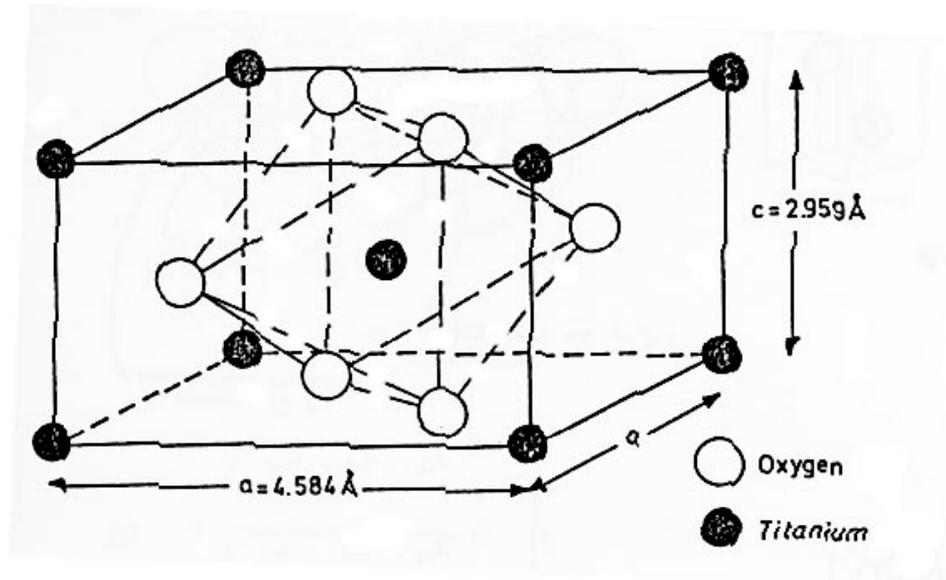
Souvent décrit comme une déformation d'un empilement HC d'O²⁻ dans lequel on ne remplit que la moitié des sites octaédriques, de manière tridimensionnelle.

Groupe d'espace : P4₂/m n m (quadratique)

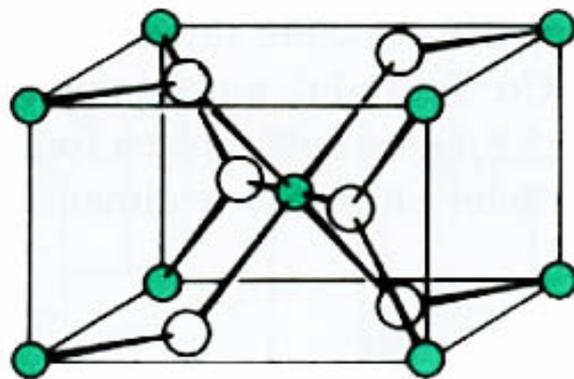
Ti en 0,0,0 et O en x,x,0 (x vaut 0,305 dans le cas de TiO₂)

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

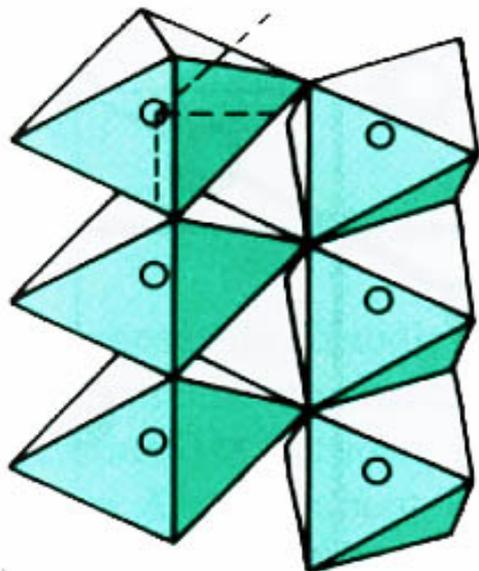
Composés	a(Å)	c(Å)	x
TiO ₂	4,59	2,96	0,305
SnO ₂	4,73	3,19	0,307
CoF ₂	4,69	3,18	0,306
MnF ₂	4,87	3,31	0,305



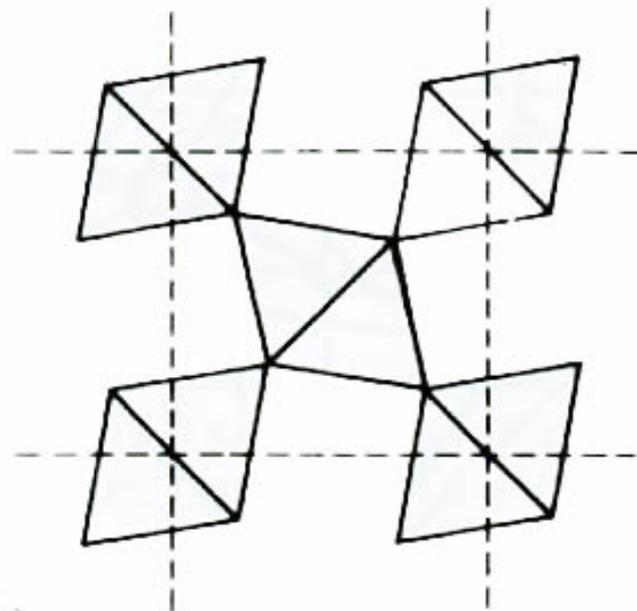
➔ TiO_2



(a) ○ O ● Ti



(b)



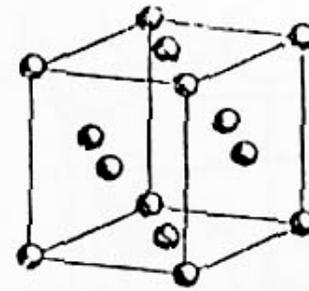
(c)

B) SiO₂

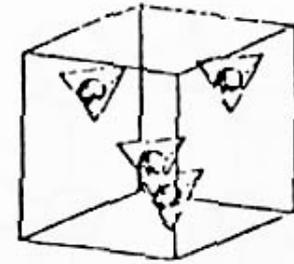
Décrit comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO₄ dans 4 sites tétra de l'empilement CFC

Groupe d'espace :
F m 3 m (cubique)

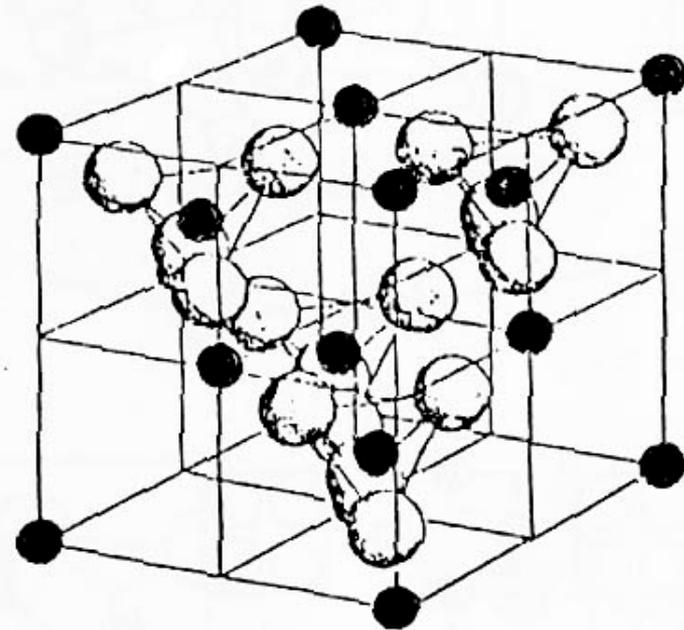
NB : Lorsqu'on parcourt les structures CaF₂, TiO₂ puis SiO₂, la coordinence du cation (respectivement 8-6-4) diminue avec l'ionicté de la liaison chimique.



Face centered cubic arrangement of Si



SiO₄ tetrahedra at octant centers

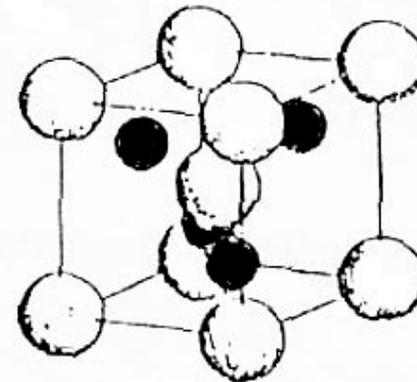
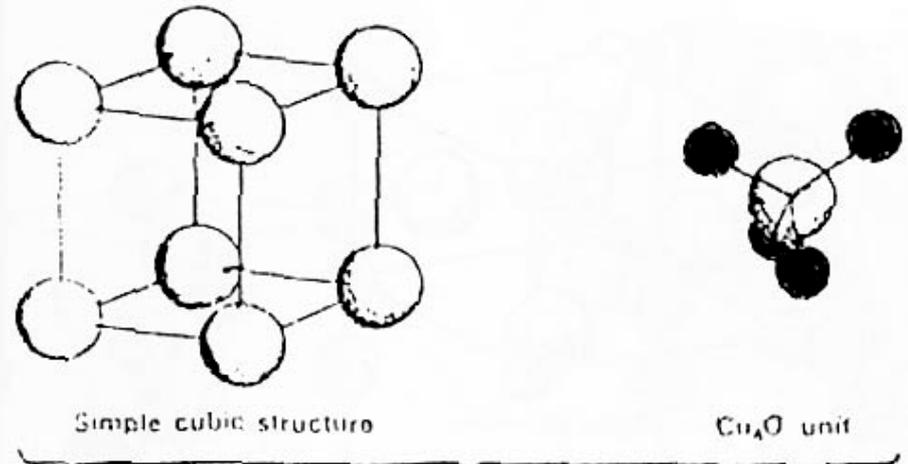


Cristobalite structure (high form)

C) Cu_2O

Décrit comme dérivant d'une structure cubique simple de O^{2-} , dans lequel on insère 1 petit tétraèdre Cu_4O .

Groupe d'espace :
 $Pn\bar{3}m$ (cubique)



Cuprite structure

Cu_2O cuprite : $C3$; $Pn\bar{3}m$; Cubique

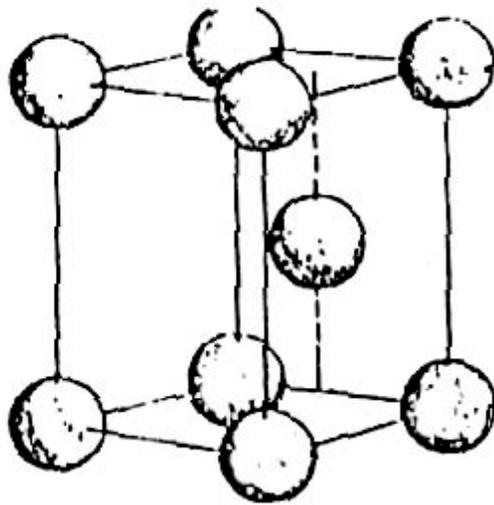
D) WC

Dans sa description, dérive directement de l'empilement HC.

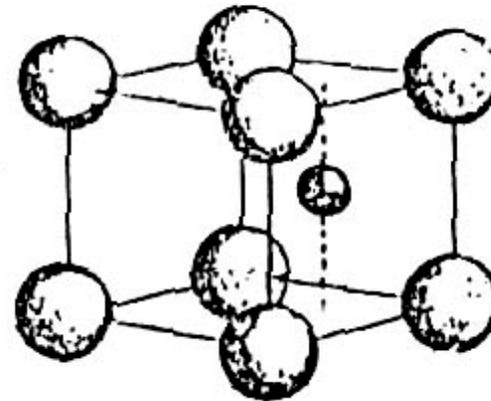
Groupe d'espace :

P -6 m 2 (hexagonal) ; W en 0,0,0 et C en $2/3, 1/3, 1/2$

$a = 2,90 \text{ \AA}$; $c = 2,83 \text{ \AA}$ (matériaux très dur)



Hexagonal close packed structure



WC structure

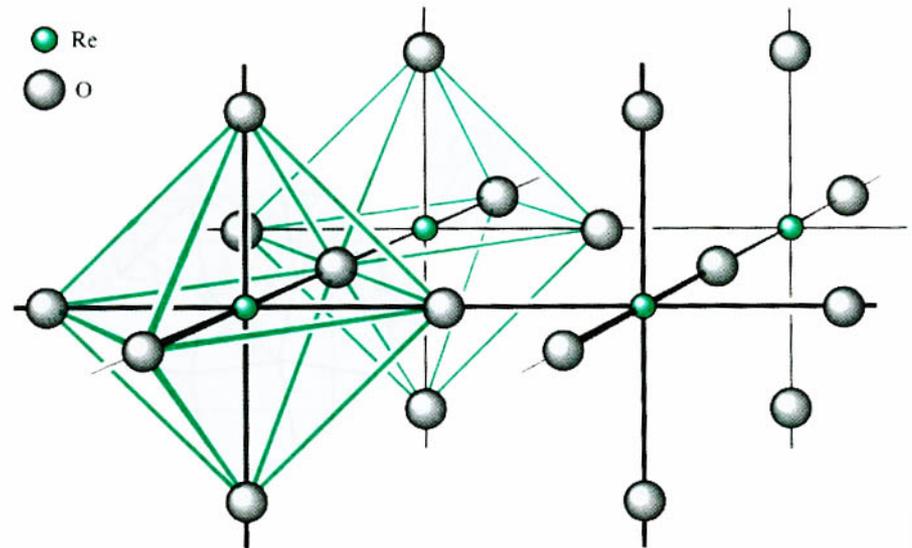
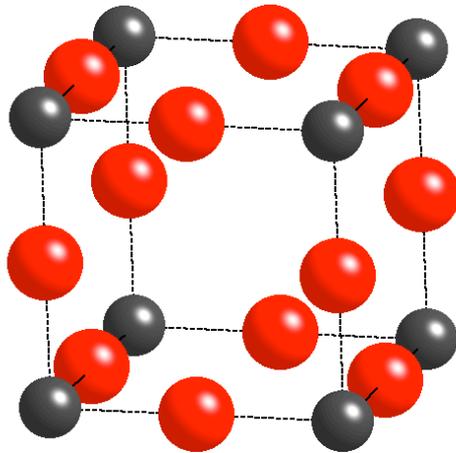
G) ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : $\text{Pm } 3m$ (cubique)

Re en $0,0,0$ et O en $0,0,1/2$



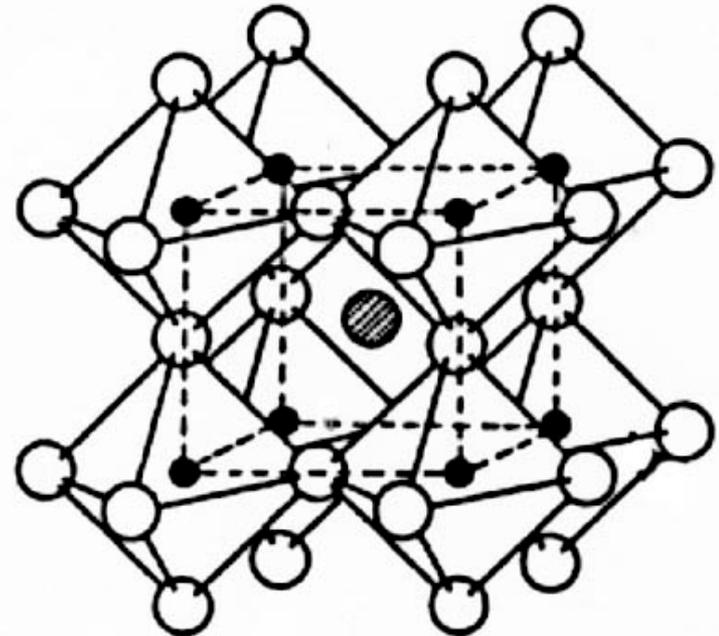
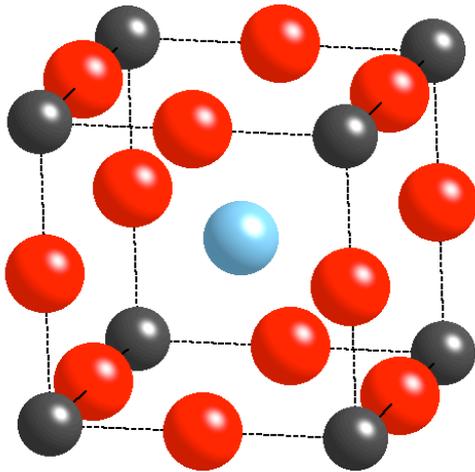
* existence d'un site vide au milieu du cube --> XReO_3 ?

➡ Quelques structures ternaires d'oxydes

CaTiO₃ - MgAl₂O₄ (le spinelle)

A) CaTiO₃

Dérive directement de la structure ReO₃. Il faut que le cation central soit suffisamment gros (Ca²⁺ par exemple).



B) La structure de type spinelle AB_2O_4

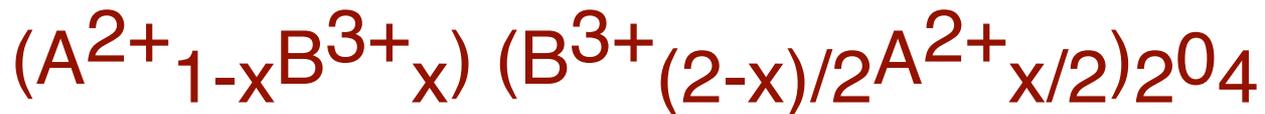
La structure spinelle peut se décrire, en terme d'empilement compact, comme un arrangement CFC d'anions (empilement ABC selon la direction $[111]$ de la maille spinelle : $\approx 8 \text{ \AA}$) dans lequel 50% des sites octa sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétra par le deuxième cation.

Chaque maille contient 8 unités formulaires donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques.

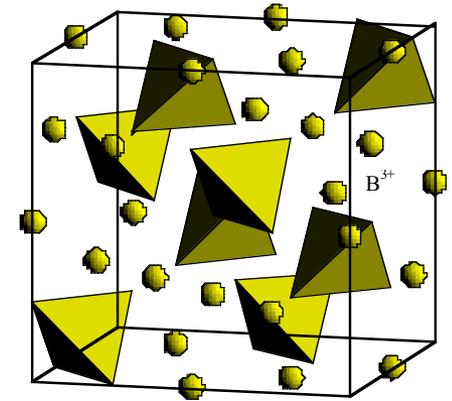
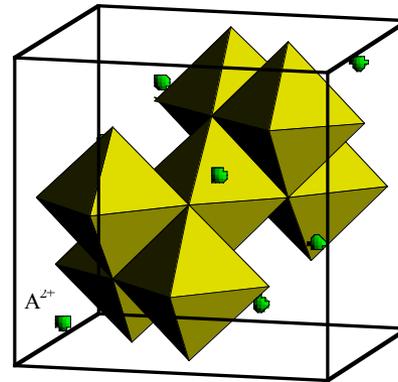
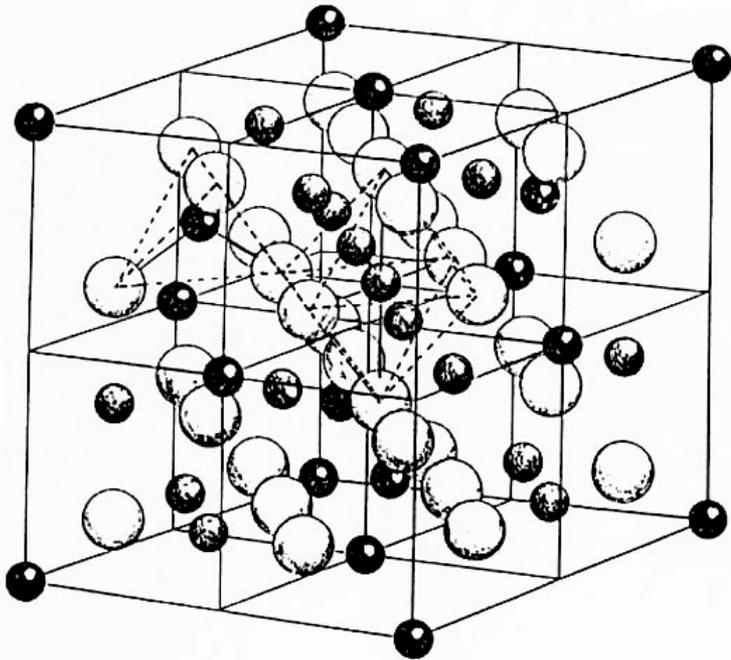
Spinelle direct : le cation trivalent est en site octa uniquement.

La formule est alors $A^{2+}B_2^{3+}O_4$.

Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes et l'on définit un taux d'inversion x donné par la formule générale :



Lorsque x vaut 1, le spinelle est **inverse**.
 La formule chimique devient alors :



Exemples

	$CuFe_2O_4$	$CuGa_2O_4$	$CuMn_2O_4$	$NiCr_2O_4$	MgV_2O_4
Type	Inverse	inverse	Direct	direct	direct