

COURS DE

***CRISTALLOGRAPHIE I ET
CRISTALLOCHIMIE I***

Réalisé par :

Pr. ABBAS Lhabib

Destiné aux étudiants de la filière: SMC/SMP.

-Année universitaire 2019/2020-

Module M22: Cristallographie et Cristallochimie I (18H; TP; 12H)

½ Module : Cristallographie (10H)

Chapitre I : Cristallographie géométrique (4H)

I-1-Notions de mailles, Rangées, plans, Indices de Miller

I-2-Réseaux de Bravais

I-3-Réseau réciproque

Chapitre II: La symétrie dans les cristaux (4H)

II-1-Symétries d'orientation et de position

II-2-Les 32 classes cristallines et les groupes espaces

Chapitre III: -Introduction à la diffraction X (loi de Bragg). (2H)

½ module:- Cristallochimie (8H)

Chapitre IV: généralités sur les solides cristallins (4H)

IV-1- Introduction

IV-2- Caractéristiques de la structure cristalline

IV-3- Différents types de cristaux

IV-4- Empilement compact

IV-4-1- Structure cubique à faces centrées (cfc)

IV-4-2- Structure hexagonal compact (hc)

IV-5- Empilement semi- compact

IV-5-1- Structure cubique centrée (cc)

Chapitre V : Structures ioniques (4H)

V-1- Structures ioniques de type MX (CsCl, NaCl, ZnS, NiAs.....)

V-2- Structures de type MX₂ : fluorine CaF₂ et antifluorine, rutil TiO₂, SiO₂....

V-3- Structure en couche : type CdCl₂, CdI₂.

Chapitre III: Introduction à la diffraction X (loi de Bragg).

III-1- Diffraction des rayons X par un cristal :

III-1-1- Loi de Bragg:

Les rayons X qui ont une énergie (10-50) keV sont très utilisés pour l'étude des matériaux cristallisés. Pour l'étude de la diffraction des R-X par les cristaux en s'appuyant sur la loi de Bragg.

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d (distance inter réticulaire). Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en parti réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance d , et ainsi de suite...

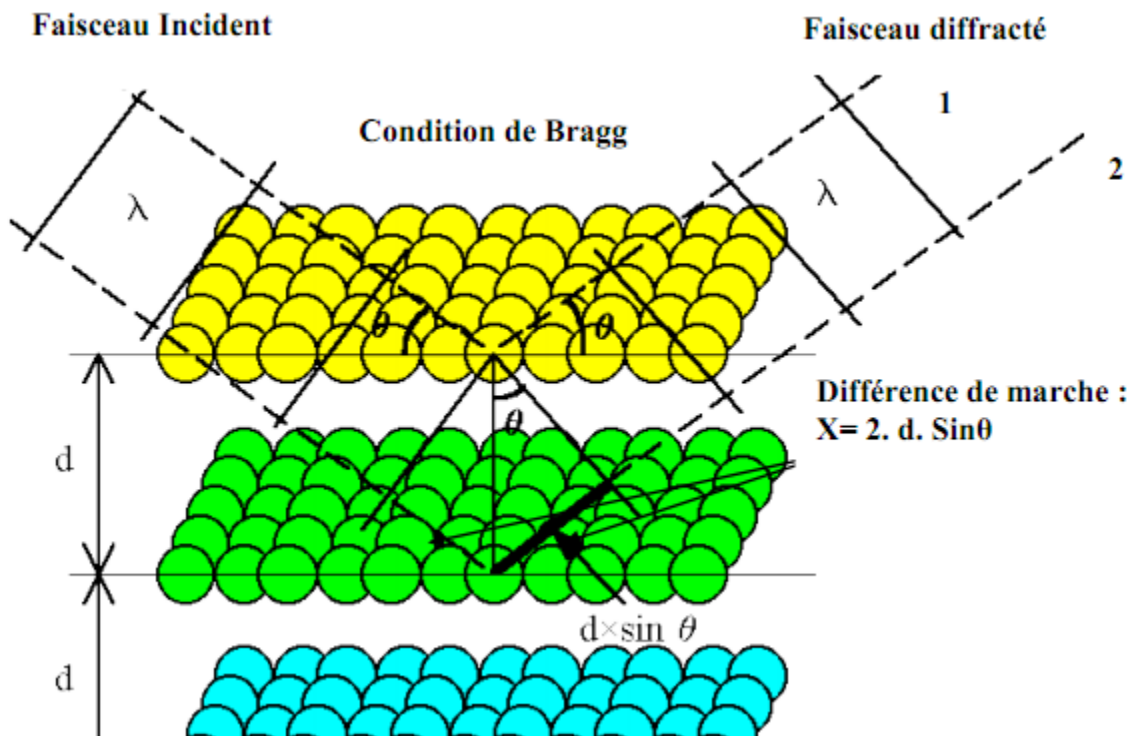


Figure III-1. Démonstration géométrique de la loi de Bragg.

On s'intéresse au faisceau réfléchi, résultant de la superposition des ondes réfléchies sur les différents plans successifs. Compte tenu du dessin, il est évident que l'onde qui se réfléchit sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux 1 et 2 (voir figure III-1) est :

$$X = 2 \cdot d \cdot \sin \theta.$$

C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense) il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment constructivement. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Que l'on appelle condition de diffraction de **Bragg** avec :

- ✓ d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- ✓ θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- ✓ n : ordre de diffraction (nombre entier) ;
- ✓ λ : longueur d'onde des rayons X.

Donc d'après la loi de Bragg, pour avoir plus d'information sur la structure cristalline on fait varier λ ou θ . Le rayonnement incident est réfléchi sur les plans (hkl) comme sur un miroir.

III-2- Conditions de diffraction de Laue:

La plaque de diffraction (image de diffraction) représente l'image du réseau réciproque de la matière diffusante (le cristal ou le réseau direct).

D'après Laue les conditions d'interférence constructives sont :

$\Delta \vec{K} = \vec{K}' - \vec{K} = \vec{R}^*$ (Variation dans le vecteur d'onde des R-X due à la diffraction sur les plans parallèles (hkl)). Tel que : $\vec{R}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ vecteur de translation du réseau réciproque.

$$\Delta \vec{K} \cdot \vec{a} = 2\pi \cdot h; \quad \Delta \vec{K} \cdot \vec{b} = 2\pi \cdot k; \quad \Delta \vec{K} \cdot \vec{c} = 2\pi \cdot l$$

Ces trois équations sont les équations de **Von Laue**, elles associent chacune des directions de diffraction à trois entiers h, k et l qui sont les coordonnées d'un nœud (point) réciproque, mais aussi les caractéristiques d'une famille de plans réticulaires du cristal (réseau direct).

Ces conditions ont été utilisées dans la construction d'**Ewald** pour expliquer géométriquement les pics maximums dans le spectre de diffraction.

III-3- Distributions des intensités diffractées par un cristal à motif cristallin (plusieurs atomes par maille) et facteur de structure (F_{hkl}):

L'amplitude diffusée par tout le cristal s'écrit : $A = N a_e \sum_j f_j \exp(i (\vec{r}_j \cdot \vec{R}_{hkl}^*))$

Où : N : nombre de mailles du cristal ; a_e : désigne l'amplitude diffusée par un électron

$$f_j = \frac{a_j}{a_e} = \frac{\text{amplitude diffusée par l'atome } j}{a_e}$$

(Facteur de forme de l'atome j ou facteur de diffusion atomique).

\vec{r}_j : Vecteur de position de l'atome j par rapport à l'origine de la maille (repère lié à la maille). $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ (dans le réseau direct-cristal-)

$$\vec{R}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

On considère plutôt la grandeur $\frac{A}{Na_e}$, appelée facteur de structure, F_{hkl} parce qu'elle ne dépend que du mode de distribution des atomes dans la maille, c'est-à-dire de sa structure.

F_{hkl} : est une fonction de R_{hkl}^* ; il varie selon les différents R_{hkl}^* conformes aux conditions de diffraction de **Laue** ($\vec{R}^* \cdot \vec{a} = 2\pi h$, $\vec{R}^* \cdot \vec{b} = 2\pi k$ et $\vec{R}^* \cdot \vec{c} = 2\pi l$), donc : $F_{hkl} = \frac{A}{Na_e} = \sum_j f_j \exp(i (\vec{r}_j \cdot \vec{R}_{hkl}^*))$

Ce qui donne l'expression finale du facteur de structure comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l))$$

L'intensité diffractée dans la direction $\vec{K}' = \vec{R}^* + \vec{K}$ est proportionnelle à $F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$

$$(I \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*)$$

La diffraction n'a lieu que dans les directions pour lesquelles les atomes d'une même famille (ensemble d'atomes occupant la même position dans chaque maille) diffusent en phase.

- **Exemples :**

Calcul de F_{hkl} pour la structure cubique. (On prend $a = 1$; pour simplifier les calculs).

III-3-1- Structure cubique simple (p)

La maille de cette structure contient un seul atome de coordonnée (0,0,0) (l'atome de l'origine par rapport au repère choisi. Donc : $j=1$ ($x_j = y_j = z_j = 0$) Ce qui implique : $F_{hkl} = f \exp 0 = f$.

III-3-2- Structure cubique centrée (cc) (I)

La maille de cette structure contient deux atomes. Atome de l'origine de coordonnées (0,0,0) et l'atome du centre du cube de coordonnées (1/2,1/2,1/2).

$$F_{hkl} = [\exp 0 + \exp i\pi(h + k + l)] = f[1 + \exp i\pi(h + k + l)]$$

On étudie les conditions d'extinctions : $F_{hkl} = 0$ et $F_{hkl} \neq 0$.

On rappelle que : $\exp i\theta = \cos\theta + i \cdot \sin\theta$

$F_{hkl} = 0$: lorsque $(h + k + l) = -1$ donc $h + k + l = 2n + 1$ (nombre impair).

$F_{hkl} \neq 0$: lorsque $\exp i\pi(h + k + l) = 1$ donc $h + k + l = 2n$ (nombre pair)

Donc on conclut que : pour la structure cubique centrée (cc), les plans qui ont la somme de leurs indices (hkl) impaire : $h + k + l = 2n + 1$ ne diffractent pas.

Exemples : (320), (120), (333), (111), etc.....

III-3- Structure cubique à faces centrées (cfc) (F)

La maille de cette structure contient quatre atomes. Atome de l'origine de coordonnées (0,0,0) et les trois atomes les plus proches à l'atome de l'origine :

l'atome de coordonnées (1/2,1/2,0) qui se trouve au centre du plan (xoy) ; l'atome de coordonnées (0,1/2,1/2) qui se trouve au centre du plan (yoz) ; l'atome de coordonnées (1/2,0,1/2) qui se trouve au centre du plan (xoz).

$$F_{hkl} = [1 + (h + k) + (k + l) + (h + l)]$$

On étudie les conditions d'extinctions : $F_{hkl} = 0$ et $F_{hkl} \neq 0$.

$F_{hkl} = 0$: lorsque h, k et l sont de parité différente (mélange de pair et impair).

$F_{hkl} \neq 0$: lorsque h, k et l sont de même parité (tous paires ou tous et impaires). Donc on conclut que : pour la structure cubique à faces centrées (cfc), les plans qui ont leurs indices (hkl) de parité différente ne diffractent pas.

Exemples : (221), (112), (132), (113), etc..... .

Chapitre V: STRUCTURES IONIQUES

Introduction

Les cristaux ioniques sont formés de l'association de deux ou plusieurs ions de charges opposées. La cohésion de leurs structures est alors assurée par des forces de nature électrostatique : Forces attractives et répulsives.

De ce fait, l'édifice ionique est le résultat d'un compromis entre ces forces et l'équilibre aura lieu pour une distance inter ionique d_0 et une énergie appelée énergie réticulaire.

La description des structures ioniques sera faite en les considérant :

- Soit comme une imbrication des réseaux anioniques et cationiques, appelés sous réseaux.
- Soit comme un réseau anionique dans lequel les cations occupent les sites car en général

$$R_{\text{anion}} > r_{\text{cation}}$$

On se limitera à l'étude des composés de type AB et AB₂.

V-1- Composés de type AB

V-1-1- Structure de type chlorure de césium CsCl

Description de la structure

Dans cette structure (Figure V-1), les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

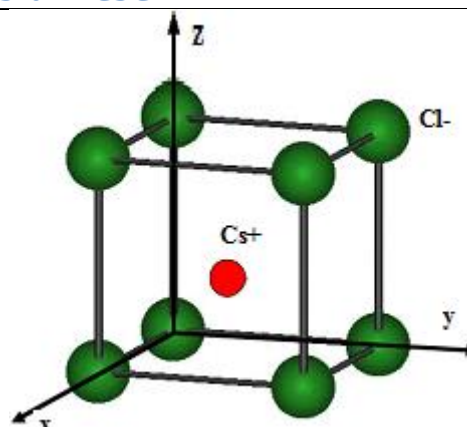


Figure V-1 : Maille élémentaire de CsCl

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

Cl⁻: (000)

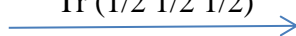
Cs⁺: $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

Origine sur le cation :

Cl⁻: $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

Cs⁺: (000)

Tr $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$



Nombre de motifs

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl⁻ comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs⁺: le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $z=1$.

Coordination

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$.

L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs^+ et pour Cl^- . On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs^+ et Cl^- qui le constituent.

$$C = \frac{Z \text{ volume du motif}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$$

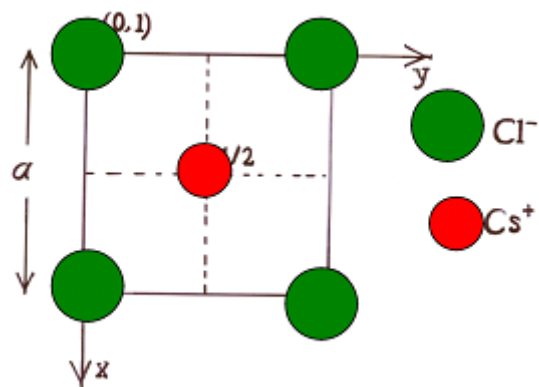
- Z: nombre de motifs par maille.
- r_+ et r_- : rayons des ions Cs^+ et Cl^- .
- V motif: volume du motif CsCl .
- V maille: volume de la maille cubique de paramètre a.

Masse volumique

$$\rho = \frac{\text{masse maille}}{V \text{ maille}} = \frac{Z M \text{ motif}}{N V \text{ maille}} = \frac{1}{N} \frac{M_{\text{CsCl}}}{a^3}$$

- m_{maille} : masse d'une maille
- M_{motif} , M_{CsCl} : masse molaire du motif CsCl
- N: nombre d'Avogadro

Projection de la maille sur le plan xy
(schéma V-2)



Condition d'existence de la structure type CsCl

Soit le plan diagonal du cube d'arête a (Figure V-3):

Les ions adjacents Cl^- qui sont plus volumineux que les ions Cs^+ ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r^-$ et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux c-à-d: $a \geq 2r^-$ (1)

Le cation Cs^+ se plaçant dans les interstices laissés libres par les anions et dans l'hypothèse du contact anion-cation:

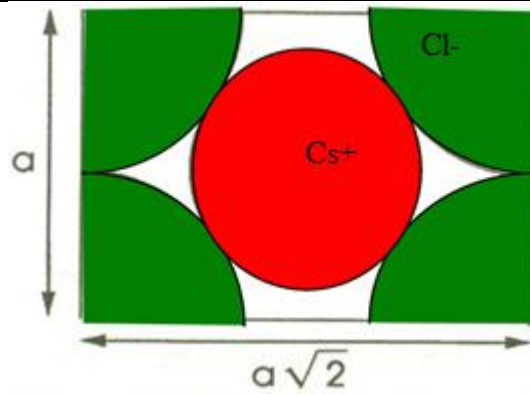


Figure V-3: Plan diagonal de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure CsCl

$$2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3} \quad (2)$$

$$a = \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

On remplace a dans la relation (1) $\frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} \geq 2r_-$ d'où $\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1$

Comme $r_+ < r_-$ $0,732 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$ (4)

Exemples de structures de type CsCl :

Composé	CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlBr
r_+/r_-	0,93	0,87	0,78	0,83	0,77

V-1-2- Structure de type chlorure de sodium NaCl

Description de la structure

Dans cette structure (figure V-4), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c- à-d le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ ou $(0, 0, 1/2)$ c- à-d de $a/2$ selon une arête du cube.

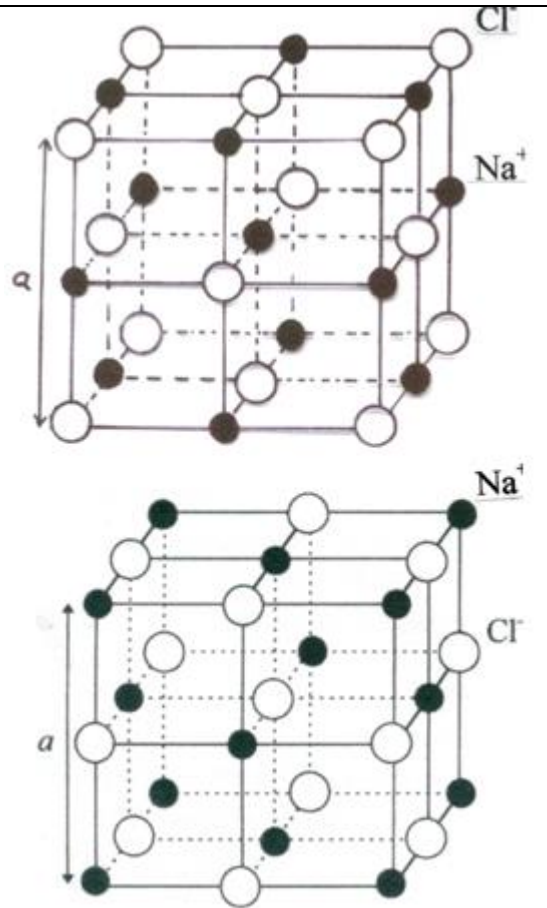


Figure V-4 : Maille élémentaire de NaCl

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

Cl^- : (000) $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ $(0 \ 1/2 \ 1/2)$

Origine sur le cation :

Cl^- : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ $(0 \ 0 \ 1/2)$ $(1/2 \ 0 \ 0)$ $(0 \ 1/2 \ 0)$

$\xrightarrow{\text{Tr } (1/2 \ 1/2 \ 1/2)}$

Na^+ : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ $(1/2 \ 0 \ 0)$ $(0 \ 1/2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 1/2)$

Na^+ : (000) $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ $(0 \ 1/2 \ 1/2)$

Nombre de groupements formulaires

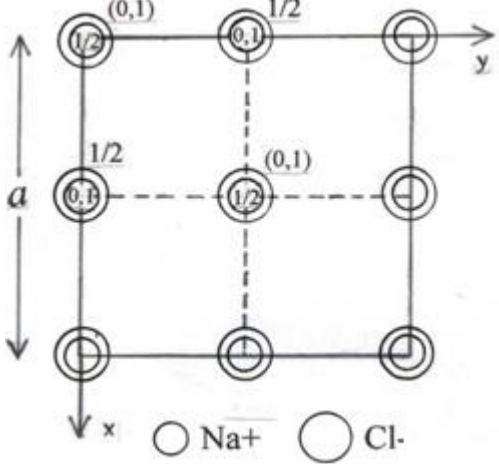
La maille type NaCl comprend :

- 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$, soit 4 anions Cl^- .
- 12 cations Na^+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour $1/4$ et un ion Na^+ au centre du cube, soit 4 cations Na^+ .

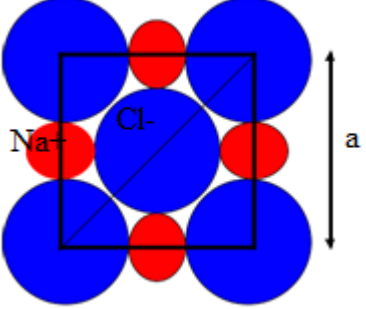
Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

Coordinance

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

<p>Compacité :</p> $C = \frac{4\pi Z (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3} = \frac{16\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$	<p>z: nombre de motifs par maille.</p> <p>r_+ et r_-: les rayons des ions Na^+ et Cl^-.</p>
<p>Masse volumique</p> $\rho = \frac{4 M_{\text{NaCl}}}{N a^3}$	<ul style="list-style-type: none"> m_{maille}: masse d'une maille M_{NaCl}: masse molaire du motif NaCl N: nombre d'Avogadro
<p>Projection de la maille NaCl sur le plan xy (Schéma V-5)</p>	

Condition d'existence de la structure type NaCl

<p>Considérons une face du cube (Fig. V-6), la structure limite est obtenue quand les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation: $2r_+ + 2r_- = a$ (5)</p> <p>Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré c- à- d : $4r_- \leq a \sqrt{2}$ (6)</p> <p>Remplaçant a dans la relation (5) on obtient:</p> $4r_- \leq 2\sqrt{2}(r_+ + r_-) \text{ d'où } 2/\sqrt{2} \leq \left(\frac{r_+}{r_-} + 1\right)$ <p>Compte tenu de la structure type CsCl (relation (4)), la condition d'existence de la structure type NaCl est:</p> $0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0,732 \text{ (7)}$	 <p>Figure V-6: Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl</p>
--	--

Exemples de structures de type NaCl :

Composé	LiF	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl
r+/r-	0,44	0,70	0,52	0,49	0,44	0,73

Il existe aussi des oxydes tels que CaO, BaO, MgO, FeO ainsi que des sulfures MnS et PbS etc

V-1-3- Structure de type ZnS blende

Description de la structure:

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure V-7) les ions S²⁻ forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a. Les ions Zn²⁺ occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c-à-d les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête a/2 délimités par 4 anions S²⁻ les plus proches, en quinconce.

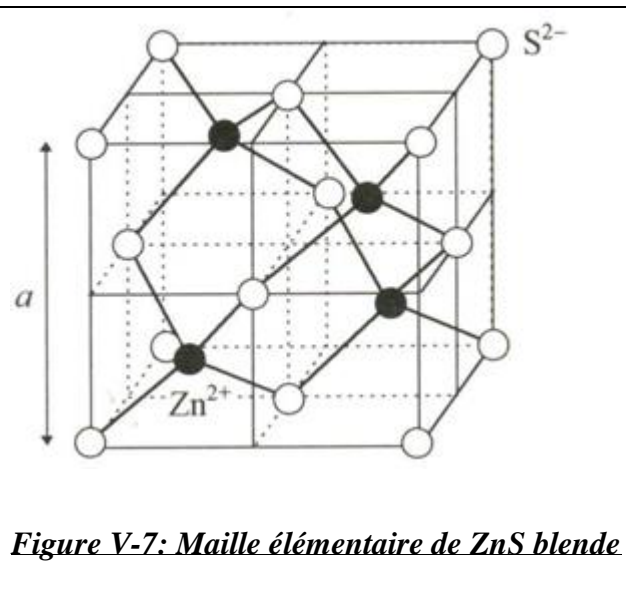


Figure V-7: Maille élémentaire de ZnS blende

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

S₂₋: (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Origine sur le cation :

S₂₋: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Tr (1/4 1/4 1/4) →

Zn₂₊: (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (0 0 0) (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) (0 0 0) (3/4 3/4 3/4)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn²⁺ forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S²⁻, l'autre par les cations Zn²⁺, décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube cad par une translation de type (1/4, 1/4, 1/4).

Nombre de motifs

La maille élémentaire ZnS blende comprend:

- 8 anions S ₂₋ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 S ₂₋ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions S ₂₋ .	- 4 cations Zn ₂₊ chacun comptant pour 1. Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc z = 4.
--	---

Coordination

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} , coordination 4-4.

Compacité :

z: nombre de motifs par maille.

$$C = \frac{4\pi Z (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3} = \frac{16\pi (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3}$$

r_+ et r_- : les rayons des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

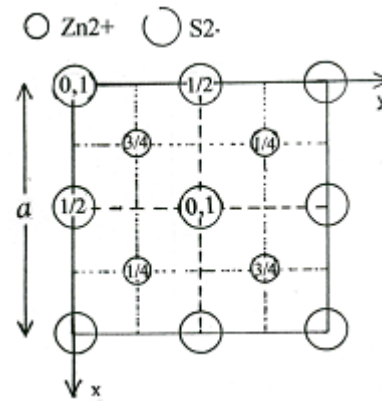
Masse volumique

$$\rho = \frac{4 M_{ZnS}}{N a^3}$$

- m_{maille} : masse d'une maille
- M_{ZnS} : masse molaire du motif ZnS
- N: nombre d'Avogadro

Projection de la maille ZnS sur le plan xy

(Figure V-8)



Condition d'existence de la structure ZnS blende

Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$. Donc $r_+ + r_- = a\frac{\sqrt{3}}{4}$ (8)

D'où $a = \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}}$ (9)

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut que :

$4r_- \leq a\sqrt{2}$ (10) remplaçant a dans la relation (10), la relation (10) devient $4r_-/\sqrt{2} \leq \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}}$ d'où $\sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 \leq r_+/r_-$

ou encore $0,225 \leq r_+/r_-$ (11)

Compte tenu de la relation (11) et de la condition d'existence

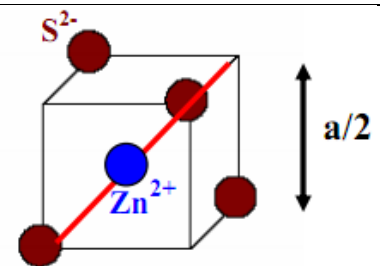


Figure V-9: diagonale d'un petit cube d'arête a/2 de la structure ZnS blende

de la structure type NaCl (relation 7), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est: $0,225 \leq r_+/r_- \leq 0,414$ (11)

Exemples de structures type ZnS blende :

Sulfures	Tellures	Séléniures	Hydrures	Iodures	oxydes	Chlorures	Bromures	Carbures	Phosphures	Arséniures
BeS	BeTe	BeSe	TiH	CuI	ZnO	CuCl	CuBr	SiC	AlP	AlAs
MnS	ZnTe	MnSe	ZrH	AgI						
ZnS	CdTe	ZnSe								
CdS	HgTe	HgSe								
HgS										

*** Récapitulation: conditions de stabilité des trois structures MX**

Type structural	Condition d'existence	Coordinance
CsCl	$0,732 \leq r_+/r_- < 1$	8-8
NaCl	$0,414 \leq r_+/r_- \leq 0,732$	6-6
ZnS blende	$0,225 \leq r_+/r_- \leq 0,414$	4-4

V-1-3-2- Structure de type ZnS Würtzite

Description de la structure :

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r_+/r_- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordinnence 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations Zn^{2+} forment un réseau HC analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation de type $(0\ 0\ 5/8)$.

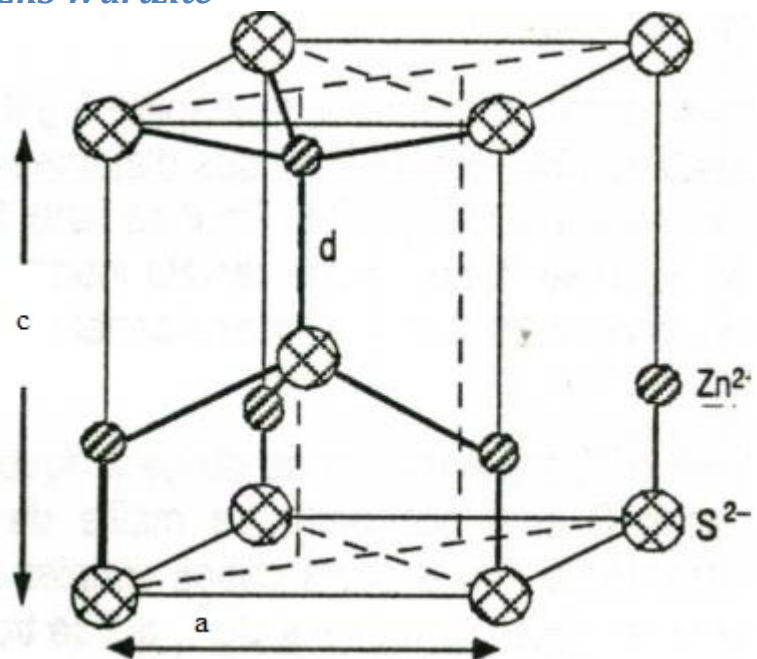


Figure V-10: Maille élémentaire de ZnS wurtzite

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

$S^{2-}: (0\ 0\ 0) (2/3\ 1/3\ 1/2)$

Origine sur le cation :

$Zn^{2+}: (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)$

\rightarrow **Tr $(0, 0\ 5/8)$**

Zn²⁺: (0, 0 3/8) (2/3, 1/3, 7/8)

S²⁻: (0; 0; 0) (2/3; 1/3; 1/2)

Nombre de motifs

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn²⁺ et 2 anions S²⁻, le nombre groupements formulaires ZnS par maille est donc: z=2.

Coordinnence

La coordinnence des deux ions est la même. L'indice de coordinnence est 4 pour Zn²⁺ et 4 pour S²⁻: coordinnence 4-4.

Exemples

La structure wurtzite est fortement covalente et caractérise de nombreux composés comme BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN, InN.

Structure type nickeline NiAs

Description de la structure :

La différence d'électronégativité entre les deux éléments étant $\Delta\chi = 0.2$ le degré d'ionicté de la liaison Ni-As est inférieur à 2%: la liaison est quasiment covalente pure.

NiAs cristallise avec une maille hexagonale (**figure V-11**). Les atomes d'arsenic forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$ conduit à la représentation de la maille origine sur Ni.

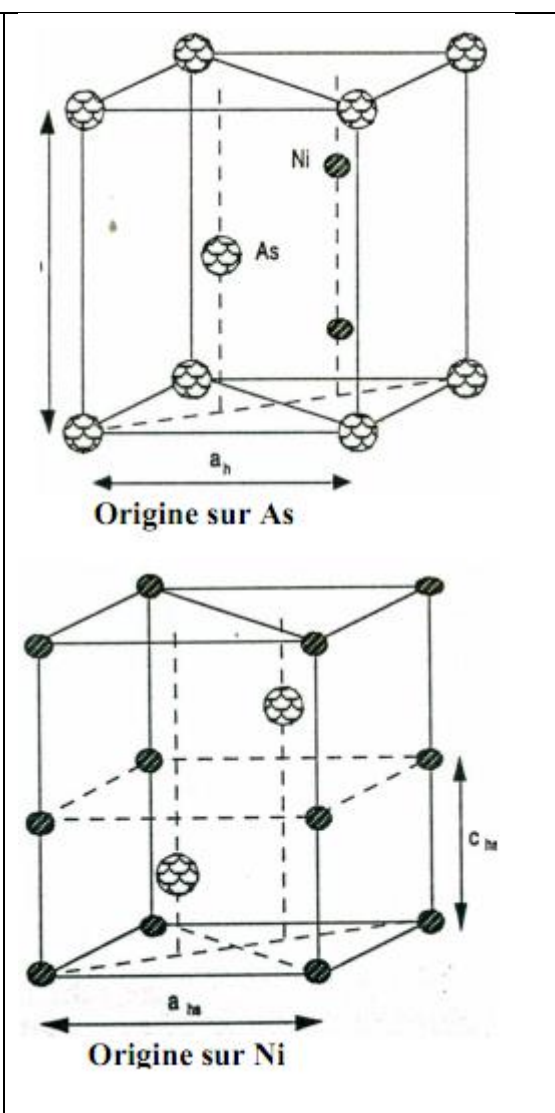


Figure V-7: Maille élémentaire de NiAs

La différence d'électronégativité entre les deux éléments étant $D_c = 0.2$ le degré d'ionicité de la liaison Ni-As est inférieur à 2% : la liaison est quasiment covalente pure.

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau hc dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$ conduit à la représentation de la maille origine sur Ni.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :	Origine sur le cation :
As: (0 0 0) $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$	Ni: $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4})$
Tr $(0, 0 \frac{5}{8})$	
As: $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4})$	Ni: (0 0 $\frac{1}{2}$) (0 0 0)

Nombre de motifs

La maille élémentaire de NiAs comprend deux atomes de nickel et deux atomes de As, le nombre de groupements formulaires NiAs par maille est donc: $z=2$.

Coordinance

Chaque atome de nickel est entouré de six atomes As formant les sommets d'un octaèdre. Chaque atome d'arsenic est entouré de six atomes Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. L'indice de coordination est donc 6 pour les deux atomes Ni et As.

Exemples

De nombreux sulfures, séléniures, tellures, arséniures et antimoniures des éléments de transition cristallisent avec la structure type NiAs.

V-2- Composés de type AB₂

V-2-1- Structure de type Fluorine CaF₂

Description de la structure:

Les rayons ioniques des ions Ca²⁺ et F⁻ étant: $r(\text{Ca}^{2+})=1,12\text{Å}$ et $r(\text{F}^-)=1,31\text{Å}$, le rapport $r^+/r^-=0,855\text{Å}$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0,732 \leq r^+/r^- \leq 1$). Or si la structure CaF₂ était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F⁻ (sommet de la maille) et un cation Ca²⁺ (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F⁻ constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluor que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca²⁺ doit être de 50% seulement: les cations Ca²⁺ occuperaient la moitié des sites de coordinence 8 formés par les anions F⁻.

En effet l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF₂ dérive de CsCl (Fig.V-12): elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F⁻ occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête $a/2$. Les cations Ca²⁺ occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête $a/2$ en quinconce.

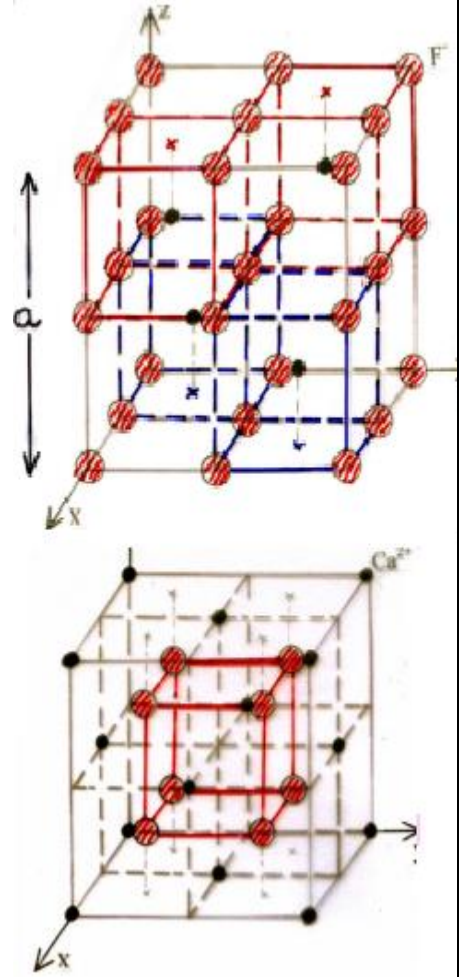


Figure V-12: Structures fluorine

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

F⁻: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2).

Origine sur le cation :

F⁻: (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4)
(3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4
3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4).

Tr (3/4; 3/4; 3/4)



Ca²⁺: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) Ca²⁺ (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2) (1/4 3/4 3/4).

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca²⁺ sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a c –à-d un réseau CFC. Les anions F⁻ occupent les centres des 8 petits cubes d'arête a/2 (Fig.I-7).

Les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de type (3/4 3/4 3/4).

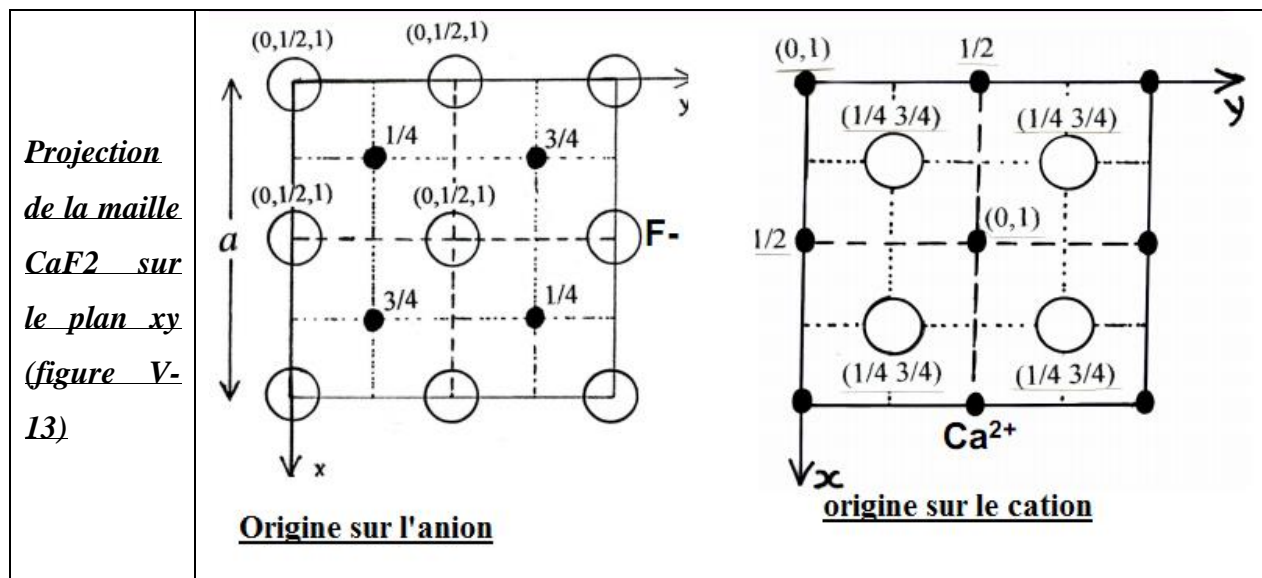
Nombre de groupements formulaires

La maille comprend 4 cations Ca²⁺ et 8 anions F⁻. Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF₂ par maille.

Coordinance

Chaque cation Ca²⁺ est entouré de 8 anions F⁻ situé à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Chaque anion F⁻ est entouré de 4 cations Ca²⁺ situé à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca²⁺ et 4 pour les anions F⁻: coordination 8-4.

<p><u>Compacité :</u></p> $C = \frac{4\pi Z (r_+^3 + r_-^3)}{3 a^3} = \frac{16 \pi (r_+^3 + 2r_-^3)}{3 a^3}$	<p>z: nombre de motifs par maille.</p> <p>r⁺ et r⁻: les rayons des ions Ca²⁺ et F⁻.</p>
<p><u>Masse volumique</u></p> $\rho = \frac{4 (M_{Ca} + 2M_F)}{N a^3}$	<ul style="list-style-type: none"> • m_{maille}: masse d'une maille • M_{CaF₂} : masse molaire du motif CaF₂ • N: nombre d'Avogadro



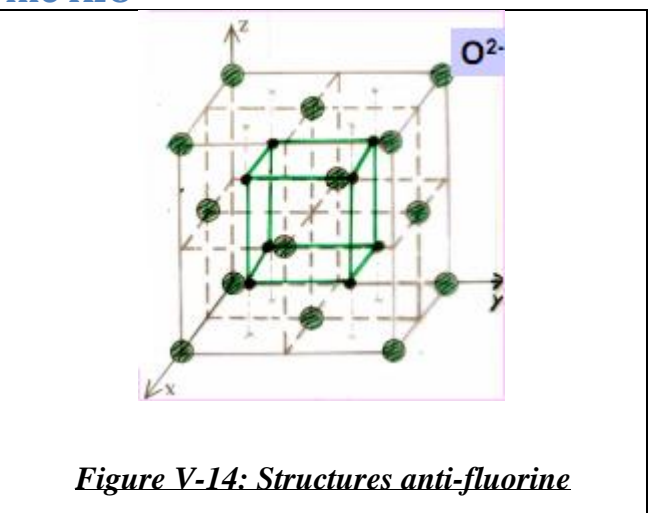
Exemples:

Ce type de structure existe dans CaF₂, SrF₂, BaF₂, SrCl₂, SnF₂, PbF₂, CeO₂...

V-2-2- Structure de type anti-Fluorine K₂O

Description de la structure anti-fluorine:

Il existe une structure antifluorine qui correspond à des solides de type M₂X: elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, sélénures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu₂S, Cu₂Se...



Exemple: K₂O (Fig.V-14)

Les anions O₂⁻ remplacent les cations Ca₂⁺ dans la structure fluorine constituant ainsi un réseau CFC.

Les cations K₊ remplacent les anions F⁻ occupant tous les sites tétraédriques c-à-d le centre de tous les petits cubes d'arête a/2: ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille a/2.

La coordinence du cation K₊ est donc égale à 4, celle de l'anion O₂⁻ est égale à 8: c'est une coordination 4-8.

La structure, avec 8 cations K^+ et 4 anions O_2^- par maille comporte donc 4 motifs K_2O par maille.

V-2-3- Structure de type Rutile TiO_2

Description

TiO_2 présente trois variétés allotropiques: l'anastase quadratique), (la brookite (orthorombique) et la rutile (quadratique). La variété rutile est stable dans les conditions de référence.

La différence d'électronégativité entre les deux éléments, titane et oxygène est $Dc = 1.9$, soit un degré d'ionicité de la liaison Ti-O de 59%.

La structure de type rutile cristallise avec une maille quadratique de paramètres $a=4.59\text{Å}$ et $c=2.96\text{Å}$.

Les ions Ti^{4+} forment un réseau quadratique centré (avec $c < a$) et les ions O_2^- forment un octaèdre déformé autour des ions Ti^{4+} .

La structure rutile peut être décrite comme un empilement régulier d'octaèdres $[TiO_6]^{n-}$ s'associant par arêtes communes pour former des chaînes infinies dans la direction de l'axe oz. Ces chaînes sont liées entre elles par les sommets libres restants. Les distances Ti-Ti sont: 2.96Å à l'intérieur des chaînes et 3.567Å entre les chaînes.

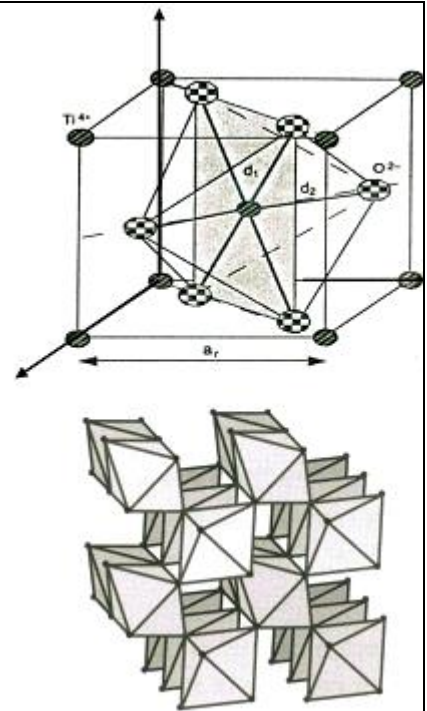


Figure V-15: Structures TiO_2

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :

Ti^{4+} : (0 0 0) (1/2; 1/2; 1/2)

O_2^- : $\pm(u\ u\ 0) \pm(1/2-u\ u+1/2\ 1/2)$ avec $u=0.30$

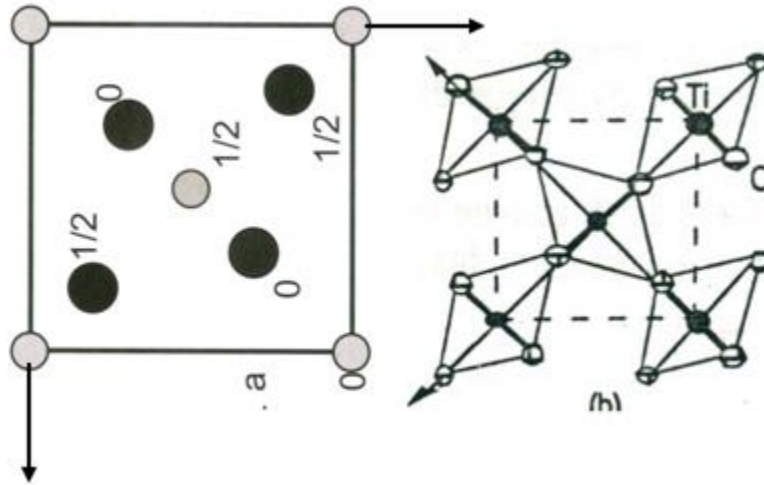


Figure V-16 :Projection de la maille TiO_2 sur le plan xy

Nombre de motifs

La maille élémentaire de TiO_2 rutile contient :

Ti_{4+} : 1 à l'origine 1 au centre de la maille. O_{2-} : 2 à l'intérieur de la maille sur les 2 bases. D'où le nombre de motifs TiO_2 par maille est : $z=2$.

Coordination

Ti_{4+} occupe le centre d'un octaèdre déformé délimité par 6 O_{2-} : 4 à la distance $d_1=1.94\text{\AA}$ et 2 à la distance $d=1.98\text{\AA}$. est entouré de 3 cations Ti_{4+} situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[\text{Ti}_{4+}]_4=4+2=6$ et $[\text{O}_{2-}]_3=3$

Exemples

La structure type rutile est très importante dans la nature: les fluorures divalents MF_2 ($M=\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), les oxydes tétravalents MO_2 ($M=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \dots$) et certains oxyfluorures trivalents désordonnés comme VOF ou FeOF.

Remarque

La structure tri-rutile de formule AB_2O_6 ($A=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, et $B=\text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta}$) résulte de substitutions cationiques par des ions différents mais de taille comparable. Les cations A_{2+} et B_{5+} occupent de façon ordonnée et respectivement une et deux sur trois des positions cationiques d'une chaîne infinie d'octaèdres: la maille reste quadratique mais le paramètre c est triple de celui de la maille rutile.

Structure type cristobalite SiO₂

Description de la structure

La silice SiO₂ possède plusieurs variétés allotropiques. La variété haute température cristobalite montre de fortes relations structurales avec le diamant. La maille est cubique (a=3.567Å), le silicium occupe les mêmes positions que le carbone dans la structure diamant. Un atome d'oxygène s'insère entre 2 atomes Si de telle façon que la coordinence de Si soit égale à 4 (4 distances Si-O égales à 1.55Å).

Cette structure peut être décrite par un réseau de tétraèdres SiO₄ liés par les sommets.

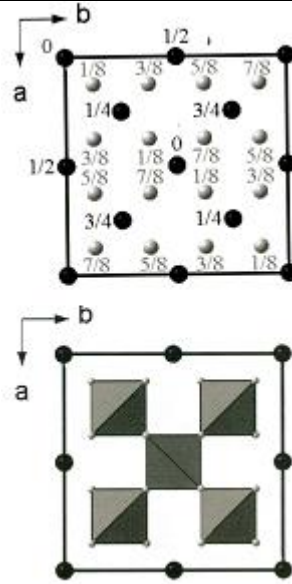


Figure V-17 : Projection de la maille cristobalite sur le plan xoy. Représentation polyédrique

Coordonnées réduites

Si: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2) ; (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4) ; (1/8 1/8 1/8) (3/8 3/8 1/8) (3/8 1/8 3/8) (1/8 3/8 3/8) (5/8 5/8 1/8) (7/8 7/8 1/8) (5/8 7/8 3/8) (7/8 5/8 3/8) (5/8 1/8 5/8) (7/8 3/8 5/8) (5/8 3/8 7/8) (7/8 1/8 7/8) (1/8 5/8 5/8) (3/8 7/8 5/8) (3/8 5/8 7/8) (1/8 7/8 7/8).

Nombre de motifs

$z = n(\text{SiO}_2) = 8 \text{ motifs/maille}$

Coordinence

$[\text{Si}] = 4 \text{ et } [\text{O}] = 2$

Remarque: Dans les composés AB étudiés ici, il existe une relation fondamentale entre les coordinences des deux ions: $x[\text{A}] = y[\text{B}]$.

V-3- Structure lamellaires: type CdCl_2 , CdI_2 .

Une structure lamellaire est constituée par la superposition d'une série de feuillets séparés les uns des autres par 3 à 4 Å, alors que la distance entre atomes dans un feuillet est de l'ordre de 2 Å.

Dans ce type de structure, on distingue deux types de liaisons :

- ✚ Liaisons fortes (ioniques, covalentes ou métalliques dans un même feuillet.
- ✚ Liaisons faibles (hydrogène ou type van der Waals) entre les feuillets.

Les composés lamellaires peuvent donc se cliver très facilement en feuillets.

V-3-1- Structure CdCl_2

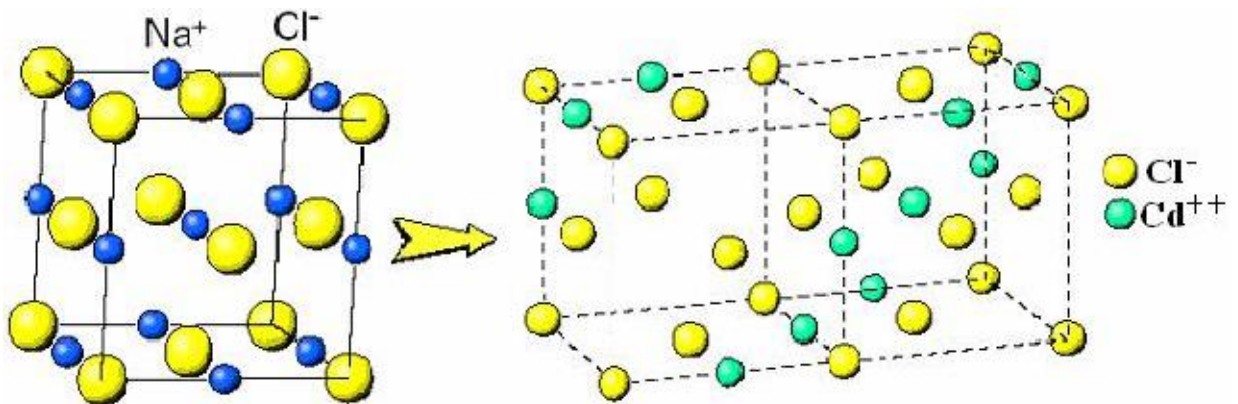


Figure V-18: Structures CdCl_2

Dans le chlorure de cadmium, les ions Cl^- forment un empilement CFC et les ions Cd^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux perpendiculairement à l'axe C_3).

Les chlorures de Fe, Co, Mn, Ni et Mg cristallisent dans la structure de type CdCl_2 .

La répulsion entre les plans de chlores non séparés par les plans de cadmium engendre une déformation rhomboédrique.

V-3-2 Structure CdI₂

Description :

Dans la structure de CdI₂, les ions I⁻ forment un empilement hexagonal compact et les ions Cd²⁺ occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux).

Chaque ion I⁻ est entouré par 3 ions Cd²⁺, la pseudo-maille hexagonale contient un seul motif CdI₂. Parmi les composés qui cristallisent dans cette structure, on peut citer :

MI₂, MBr₂ et M(OH)₂ avec M = Cd, Ca, Fe, Co.

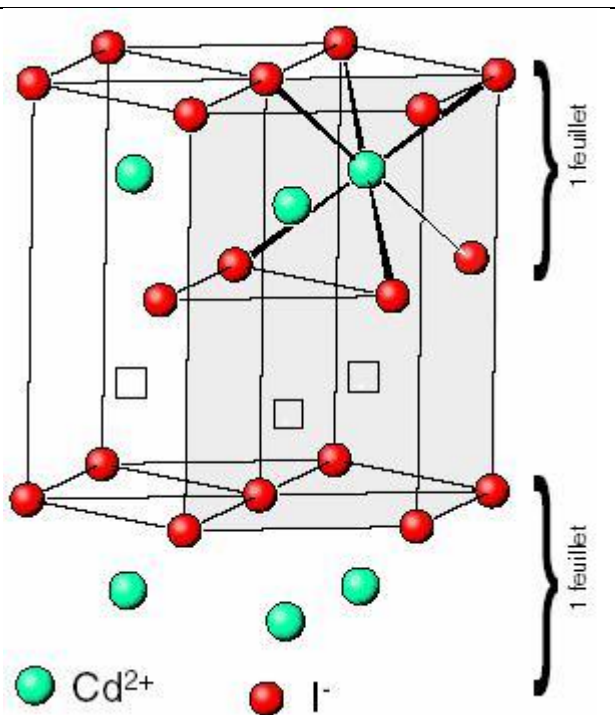


Figure V-19: Structures CdI₂