

IV. Les Solides Ioniques :

Les solides ioniques ou cristaux ioniques sont formés d'ions dont la cohésion est assurée essentiellement par des forces de nature électrostatique : Forces attractives et répulsives. Ils sont décrits comme un arrangement infini d'ions qui sont empilés de façon à maximiser les interactions attractives entre ions de signe opposé et à minimiser les interactions répulsives entre ions de même signe. ces ions seront assimilés à des sphères rigides tangentes les unes aux autres ou les anions constituent un réseau hôte due à leur taille volumineux par rapport à celle des cations.

Dans une structure cristalline, un anion et un cation peuvent être des voisins immédiats, mais deux anions ou deux cations ne peuvent pas être voisins. La coordinence maximum possible dépend des dimensions relatives des deux ions. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'atome central. Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite, les anions se repoussent et ne sont plus au contact de l'ion central ce qui résulte une augmentation de l'énergie potentielle et le système devient instable ceci va générer un nouveau assemblage avec une coordinence différente.

IV-1. Les solides ioniques de type MX

Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau. Ces structures comportent au moins deux types d'atomes différents. Leur formule la plus simple est donc $M_\alpha X_\beta$. La différence d'électronégativité entre les atomes va créer des interactions électrostatiques qui seront d'autant plus importantes que cette différence est plus grande.

Les anions (X de rayons r_-) étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement et donc la forme du réseau anionique . Les ions de plus petite taille, en générale les cations de rayons r_+ vont occuper les sites interstitiels Octa ou Tétra du réseau anionique. Cependant, les vides interatomiques du réseau ne peuvent pas être occupés par des atomes de n'importe quelle taille, c'est-à-dire, un cation trop petit conduit à un arrangement instable et l'inverse si le cation est de grand rayon ce qui va déformer le réseau.

On peut alors montrer par des considérations géométriques simples, que le rapport des rayons ioniques $\rho = r_+/r_-$ doit avoir une valeur minimum. Les sites interstitiels occupés doivent respecter un domaine de stabilité caractérisé par les valeurs de r suivantes :

Coordinance	Géométrie des sites	Domaine de stabilité
8	Sites cubique (empilement non compact)	$0.732 < \rho < 1$
6	Sites octaédriques	$0.414 < \rho < 0.732$
4	Sites tétraédriques	$0.225 < \rho < 0.414$

IV-1.1. Composés de type AB

a) Structure type chlorure de césium CsCl

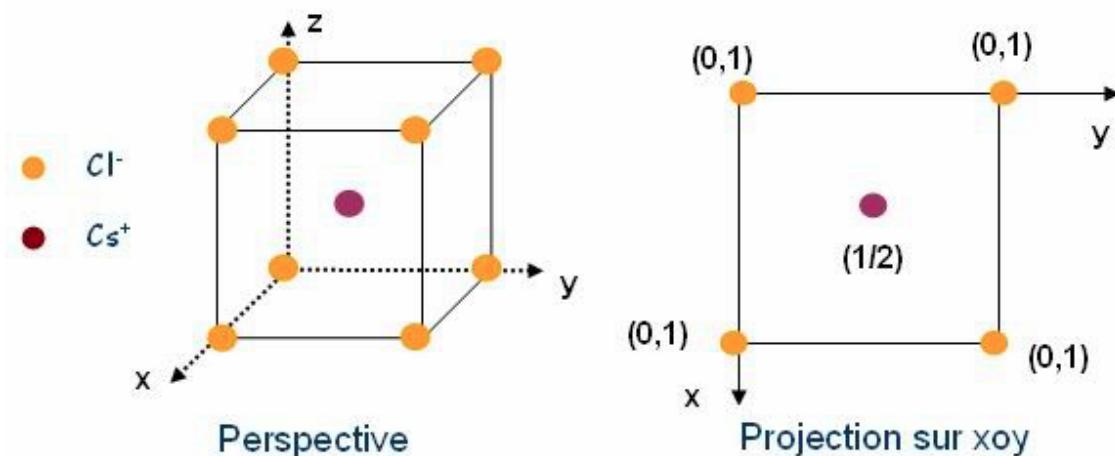


Fig IV-1. Maille élémentaire de CsCl

Description :

Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple et les cations Cs^+ occupent le centre du cube

Autrement dit deux sous - réseaux cubiques simples décalés de $a\frac{\sqrt{3}}{2}$.

Coordonnées réduites : $\text{Cl}^- (0, 0, 0)$; $\text{Cs}^+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Nombre de motifs par maille : $\text{Cl}^- : 8 \times 1/8 = 1$ et $\text{Cs}^+ : 1 \times 1 = 1$

soit 1 motif CsCl /maille

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.

$$c = \frac{z \text{ Motif}}{V \text{ Maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r^{+3} + r^{-3})}{a^3}$$

z : nombre de motifs par maille.

r^+ et r^- : rayons des ions Cs^+ et Cl^- .

V_{motif} : volume du de la maille

a le paramètre de la maille

Coordinence : 8 : 8 (cubique).

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 $a\sqrt{3}/2$.

Condition de stabilité de la structure: Soient r^+ et r^- les rayons ioniques du cation et de l'anion. La condition géométrique de stabilité tient compte de la tangence entre les ions. La tangence des ions de signes opposés a lieu selon la diagonale du cube et se traduit par la

relation : $a\frac{\sqrt{3}}{2} = r^+ + r^-$ (1)

La plus courte distance a entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r^-$

$$a \geq 2r^- \quad (2)$$

d'autre part on a $\frac{r^+}{r^-} < 1$ (3)

En combinant les relations (1), (2) et (3) on obtient :

$$0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

C'est la condition géométrique pour avoir une structure où la coordinence = 8.

Exemples de structures de type CsCl :

structure	CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlBr
r^+/r^-	0.93	0.87	0.78	0.83	0.77

b) Structure type chlorure de sodium NaCl

Description : Les ions Cl^- sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un CFC). Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du réseau c.à.d. le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC décalés de $a/2$ selon l'arête.

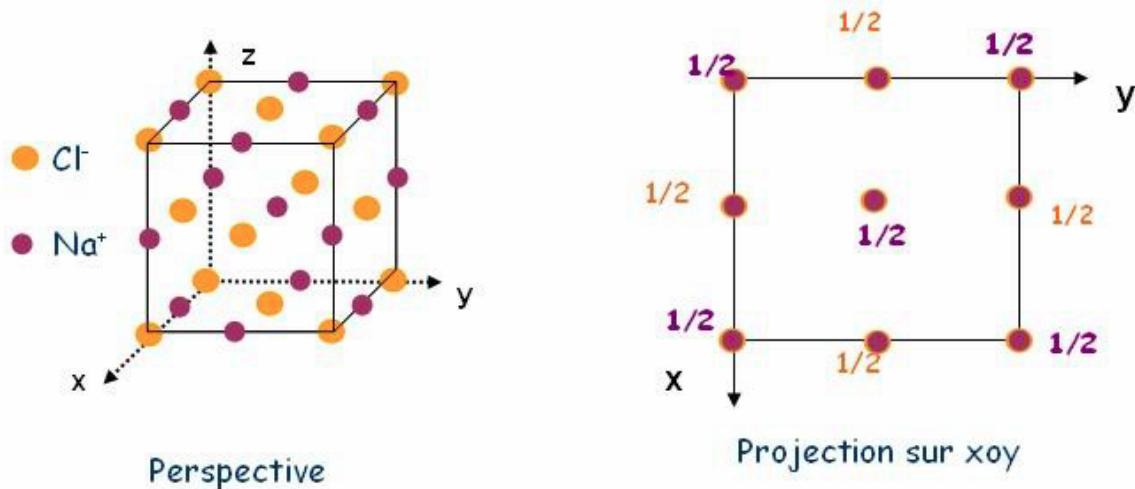


Figure IV-2: Maille élémentaire de NaCl

Coordonnées réduites :

$$\text{Cl}^- : (0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{Na}^+ : (\frac{1}{2}, 0, 0) ; (0, \frac{1}{2}, 0) ; (0, 0, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Nombre de motifs par maille : 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^- et - 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 NaCl.

$$\text{Cl}^- : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ et } \text{Na}^+ : 12 \times 1/4 + 1 = 4$$

soit 4 motifs NaCl/maille

Coordinence : 6 : 6 (octaédrique).

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 $a/2$.

Condition de stabilité de la structure :

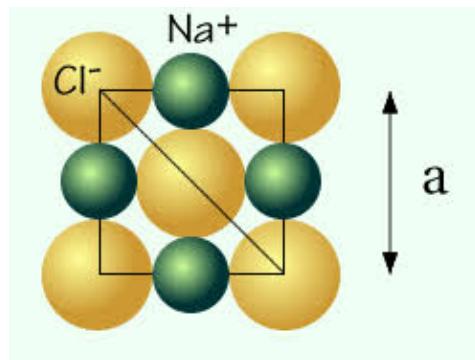


Figure IV-3: Face de la maille élémentaire de NaCl

En considérant la face du cube (**Fig IV-3**) Les ions de signes opposés sont tangents selon l’arête, d'où : $2(r^+ + r^-) = 2$ (1)

D’autre part, les anions peuvent à la limite se toucher selon la diagonale d’une face :

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \quad (2)$$

La combinaison des relations (1) et (2) conduit à :

$$2r^- \leq 2(r^+ + r^-)\sqrt{2}/2 \implies \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

En tenant compte du domaine de stabilité de la structure type CsCl trouvé auparavant, la condition d’existence de la structure type NaCl est:

$$0.414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.732$$

Exemples de structures de type NaCl :

structure	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

c) Structure de type ZnS :

le sulfure de zinc possèdent deux type de structures : le ZnS alpha (blend)et le ZnS beta (würzite), la première ce cristallisant dans le système cubique a basse température et la deuxième cristallisent dans le réseau hexagonal .Dans les deux cas, le cation Zn²⁺ occupe un site tétraédrique sur deux d'une structure compacte de S²⁻ (CFC ou HC).

*Structure de type ZnS Blende

Description :

Les ions S²⁻ forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont la moitié des sites tétraédrique est occupée par les ions Zn²⁺, la distance Zn-Zn étant maximale. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC de S²⁻ et Zn²⁺ décalés de $a(\sqrt{3})/4$ suivant la diagonale du cube.

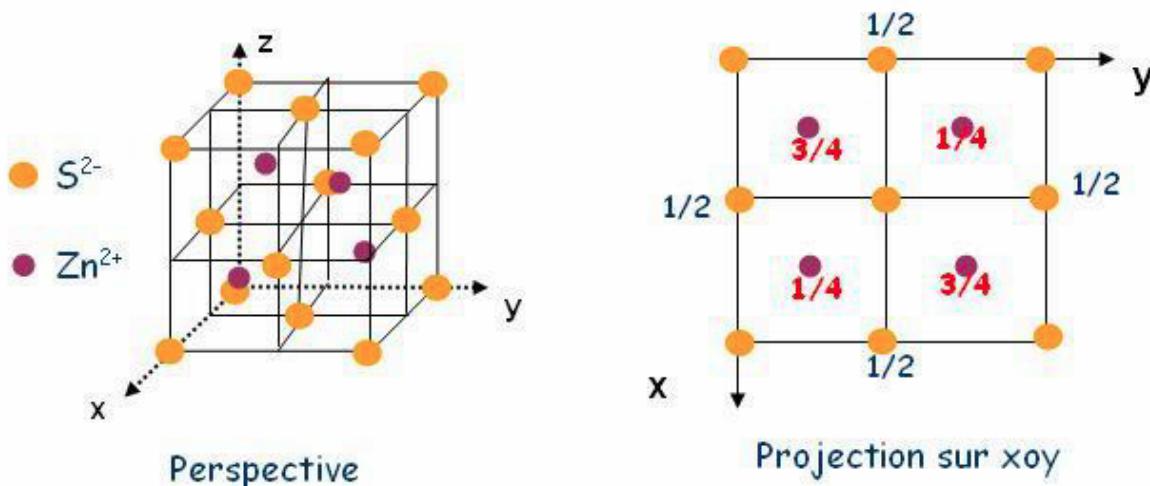


Figure IV-4: Maille élémentaire de ZnS Blende

Coordonnées réduites

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

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

Nombre de motifs par maille :

La maille élémentaire ZnS blende comprend:

- 8 anions S²⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 S²⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions S²⁻.

- 4 cations Zn²⁺ à l'intérieur de la maille.

Le nombre de motifs ZnS par maille est donc z = 4.

S₂₋ : 8x1/8 + 6x1/2 = 4 et Zn²⁺ : 4x 1 = 4 soit 4 motifs ZnS/maille

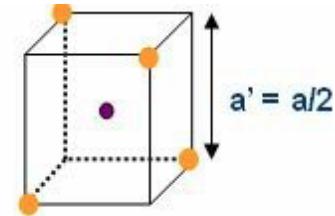
Coordinence : 4 : 4 (tétraédrique)

Chaque cation Zn²⁺ est entouré par 4 anions S²⁻ situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S²⁻ est entouré par 4 cations Zn²⁺ à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Condition de stabilité de la structure :

Considérons le cube d'arête $a' = a/2$:

Les ions Zn²⁺ et S²⁻ sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$.



$$r^+ + r^- = a\sqrt{3}/4 \quad (1)$$

Les anions peuvent à la limite se toucher selon la face du cube :

$$2r^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

Les relations (1) et (2) conduisent à : $\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0.225$

Compte tenu de la condition d'existence de la structure type NaCl (relation 12), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est:

$$0.225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0.414$$

Exemples de structures type ZnS blende

Sulfures : BeS, MnS, ZnS, CdS, HgS.

Tellures : BeTe, ZnTe, CdTe, HgTe.

Séléniums : BeSe, MnSe, ZnSe, HgSe

Hydrures : TiH, ZrH

Oxydes : ZnO

***Structure de type ZnS Würtzite :**

Description :

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS . Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} .

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

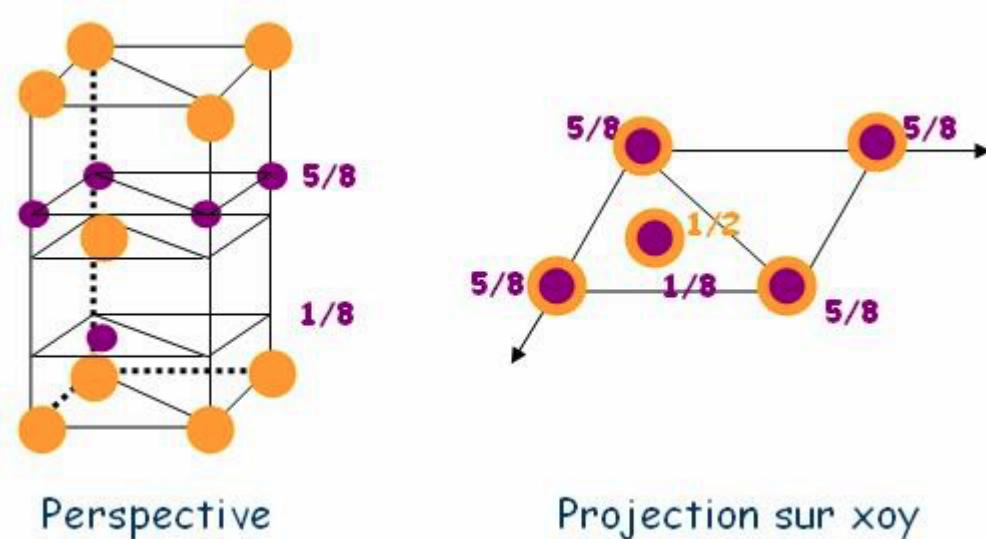


Figure IV-5: Maille élémentaire de ZnS Würtzite

Coordonnées réduites : $S^{2-} : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$ $Zn^{2+} : (2/3, 1/3, 1/8); (0, 0, 5/8)$

La maille Conventionnelle de ZnS wurtzite comprend 6 cations Zn^{2+} et 6 anions S^{2-} , le nombre de motif ZnS par maille Conventionnelle est donc $z=6$, sachant que la maille conventionnelle comporte 3 mailles élémentaires ce qui donne donc un nombre de $z=2$ motif par pseudomaille .

$$S^{2-} : 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \text{ et } Zn^{2+} : 3 \times 1 + 6 \times 1/3 + 1 = 6$$

6 motifs ZnS/maille Donc 2 motifs ZnS/pseudo-maille.

Coordinence : La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

Condition de Stabilité: Elle est la même que celle de ZnS blende.

IV-1.2. Composés de type AB₂

a) Structure de type Fluorine CaF₂

Description :

La structure du fluorure de calcium correspond à un remplissage d'une structure cubique d'arête a . Les ions F⁻ occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube forment un réseau cubique simple dans lequel les cations Ca²⁺ occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête $a/2$. Les cations et les anions ont à peu près la même taille. Il est aussi possible d'inverser les rôles des cations et des anions et de considérer que les cations Ca²⁺ forment un réseau cubique à faces centrées et les anions F⁻ occupent tous les sites tétraédriques. Ces deux visions sont équivalentes. La structure du fluorure de calcium peut être assimilée à deux sous-réseaux : les cations Ca²⁺ forment un sous-réseau cubique à faces centrées et les anions F⁻ forment un sous-réseau cubique primitif.

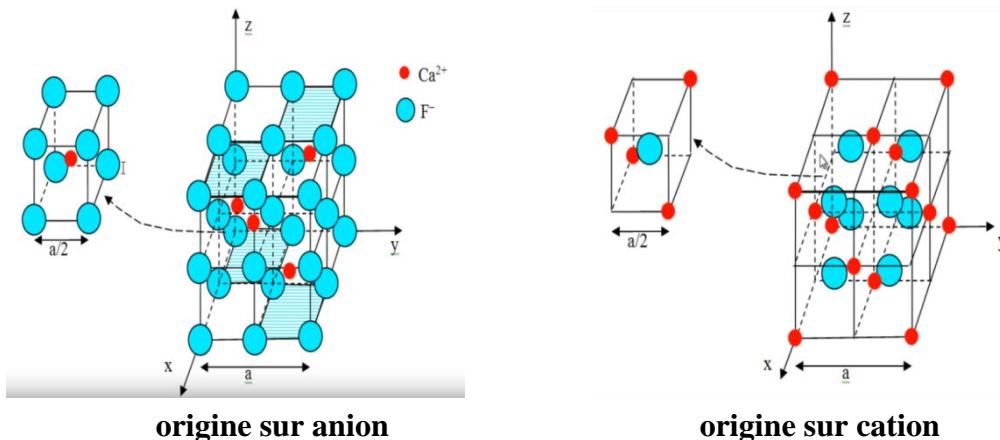


Figure IV-6: Maille élémentaire de la Fluorine CaF₂

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)

Ca²⁺: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (3/4 3/4 3/4) on obtient les nouvelles

coordonnées :

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)

Ca^{2+} : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Nombre de motifs par maille :

la structure fluorine comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- . il ya donc 4 motif CaF_2 par maille élémentaire.

Ca^{2+} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ et F^- : $8 \times 1 = 8$ donc 4 motifs CaF_2 /maille

Coordinence 8 :4

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les

anions F^- : coordination 8-4.

Exemple de structure type fluorine : il existe plusieurs structures de même type que la fluorine parmi elle : SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 , SnF_2 , PbF_2 , CeO_2

b) Structure de type antiFluorine Na_2O :

Dans certains composés de formule AB_2 , le réseau CFC est formé par les anions et les cations occupent les sites tétraédrique on parle ici de structure antifluorine.

Exemple Antifluorine Na_2O

dans ce composés les ions O^{2-} occupe les positions du réseau cubique centré et les cations Na^+ occupe les 8 sites tétraédriques.

La coordinence du cation Na^+ est donc égale à 4, celle de l'anion O^{2-} 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 Na_2O par maille.

c) Structure type rutile TiO_2

TiO_2 existe sous trois formes allotropiques : la brookite, l'anatase et le rutile. Le rutile est la seule forme stable dans les conditions standards. On utilise le rutile dans la peinture blanche, pour remplacer le plomb toxique.

Les ions Ti^{4+} forment un réseau quadratique centré (avec $c < a$ et $b = 1,5 a$) et les ions O^{2-} forment un octaèdre déformé autour des ions Ti^{4+} .

On peut décrire la structure rutile comme un enchainement d'octaèdre TiO_6 selon l'axe Oz, ces derniers sont associés par des arêtes commune des bases du réseau quadratique et ces chaînes sont liées entre elles par les sommets libres restants.

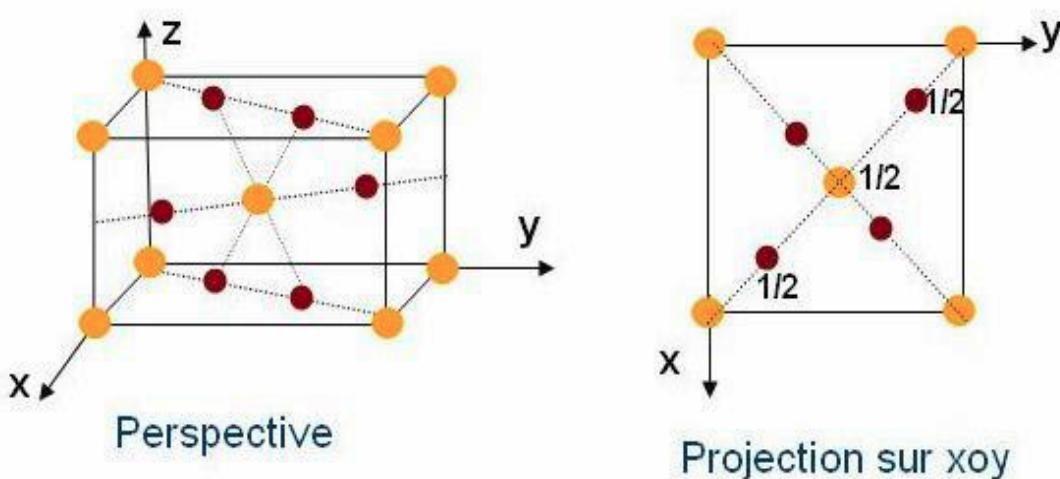


Figure IV-7: Maille élémentaire de la structure Rutile TiO_2

Coordonnées réduites :

Ti^{4+} : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

O^{2-} : $(u, u, 0)$; $(-u, -u, 0)$; $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2})$ avec $u = 0,29$

Nombre de motifs par maille :

la maille rutile comprend

- 8 Ti^{+4} au sommet du réseau quadratique plus un Ti^{+4} au centre, ce qui donne deux Ti^{+4} par maille.

- pour les anions on trouve 4 O^{-2} dans les deux bases et deux autres à l'intérieur du réseau.

on total le nombre de motifs TiO_2 par maille est : $z=2$.

Coordinence: le cations Ti^{+4} est entouré par 6 anions O^{-2} (octaèdre déformé)

et O^{-2} entouré par 3 cations Ti^{+4} (triangle presque équilatéral).

ce qui nous donne une coordinance : 6-3

Exemple de structure type rutile :

les oxydes: MO_2 (e.g. Ti, Nb, Cr, Mo, Ge, Pb, Sn) et les fluorures divalents MF_2 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)