

Notions élémentaires de cristallographie

Dérivation de quelques structures type à partir de l'empilement hexagonal compact

Jean Gaudé* maître de conférences

Le deuxième article [1] se veut une approche didactique nouvelle concernant la description illustrée, toujours délicate, des structures simples étudiées en cours de cristallographie. Il suppose connues quelques notions de base comme la définition d'une maille élémentaire, sa géométrie, etc. On décrit habituellement les structures simples à partir des empilements. Ceux-ci, en effet, offrent des sites de géométrie tétraédrique et octaédrique, principalement [1], dont l'occupation par une autre espèce atomique va générer un nouveau type de réseau et une « formule moléculaire » particulière.

Nous avons choisi de décrire le cas de l'empilement hexagonal compact en faisant preuve, parfois, d'originalité pouvant demander au lecteur un petit temps d'adaptation.

Pour bien comprendre cette description, il faut savoir :

- qu'un empilement hexagonal compact est bâti à partir de 6 atomes et qu'il offre 6 sites octaédriques et 12 sites tétraédriques,
- que plusieurs possibilités existent quant à la façon de créer un nouveau réseau à partir d'un même nombre d'atomes, comme dans le cas de la molécule générique AB_2 (cf. plus loin),
- que ce sont en général les anions (ou non-métaux) qui forment les empilements, car plus gros,
- que les structures créées sont décrites à l'aide d'une maille basée sur le cation (ou le métal).

Soit, par exemple, un remplissage de la moitié des sites tétraédriques de notre empilement compact, le nouveau composé qui apparaît ainsi correspond à une formule AB car le rapport atomes étrangers (B)/atomes empilement (A) est égal à 1. Du fait de la localisation relative de ses atomes, il formera, une espèce structurale particulière.

Nous nous proposons d'illustrer, au vrai sens du terme, la conception d'un type précis de maille élémentaire, en l'occurrence celle relative aux structures AB (ZnS et $NiAs$) et AB_2 (TiO_2 et CdI_2).

* Université Rennes I, Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.69.73. Fax : (1) 99.63.57.04.

Pour ce faire l'observateur sera placé au plus près de l'objet qui le sollicite grâce à une image plus dynamique et donc plus réaliste que celle qui est de tradition.

Du fait de la complexité de certains prismes tant dans la forme que dans le contenu, nous avons pris le parti de dépouiller le croquis le plus possible : l'image gagne en clarté, l'important se trouve mis en valeur. C'est ainsi que tous les atomes de l'empilement d'origine, qui ne doivent pas apparaître dans la structure que l'on veut créer, sont supprimés des figures.

Nous commencerons par l'exemple AB cité plus haut.

Demi-remplissage des sites tétraédriques

Lorsque l'on analyse la disposition des sites de ce type dans l'empilement, formé ici par des ions S^{2-} , on constate qu'ils se groupent en 2 ensembles de 6 unités d'orientation inverse comme le met en évidence la partie 1 de la figure 1.

Par souci de clarté, seuls quelques uns ont été représentés sur le croquis, les autres se déduiront par la même esthétique et la même orientation pour un ensemble donné. Quelques exemples de sites occupés sont schématisés par les liaisons entre atomes d'espèce différente ; quelques autres, parmi ceux qui resteront libres, apparaissent sous la forme de tétraèdres.

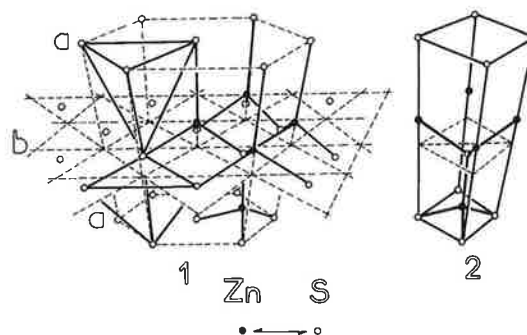


Figure 1 - 1 : L'empilement hexagonal compact d'atomes de soufre et quelques sites tétraédriques d'orientation opposée qu'il offre (voir texte). Une moitié d'entre eux (ceux d'allure identique), occupée par des atomes de zinc, génère la structure type wurtzite ZnS .

2 : Aspect de cette structure avec les environnements de chaque espèce atomique (l'une est dans un tétraèdre de l'autre). Les places de Zn et S peuvent être échangées.

Leur orientation inverse peut être traduite ainsi : dans un plan quelconque référence de l'empilement originel, si 3 atomes voisins forment un tétraèdre avec 1 atome du plan supérieur, ce tétraèdre sera rempli, si c'est avec 1 atome du plan inférieur, le tétraèdre restera vide.

La partie 2 de la *figure 1* représente le nouveau réseau obtenu après le remplissage (par des ions Zn^{2+}) : il s'agit de la structure würtzite (ZnS) qui conserve une allure hexagonale ; elle contient 2 motifs («molécules») par maille et chacun des atomes y est entouré tétraédriquement par l'autre espèce.

Occupation des sites octaédriques

Ces sites sont facilement perceptibles sur la *figure 2* où ils apparaissent sous la forme de plans opaques, inclinés, symétriques par rapport au plan **b**, traversés chacun par un axe perpendiculaire (l'ensemble schématise ainsi les 6 sommets d'un octaèdre).

La localisation précise de l'atome occupant un tel site est dans le plan au pied de l'axe, et donc intégralement dans le prisme d'origine.

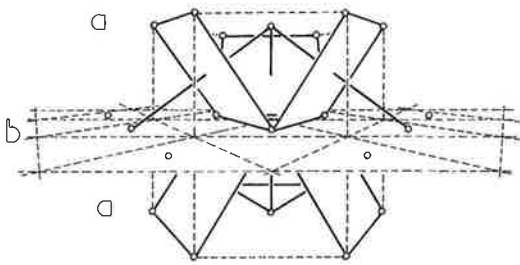


Figure 2 - Une autre façon de regarder le même empilement. Représentation des 6 sites octaédriques. Noter la nécessité de trouver un atome externe au prisme pour réaliser la coordinence 6.

Obtention de la structure type rutile (TiO_2)

A partir d'un empilement d'oxygène (qui impose la formule initiale Ti_3O_6 , on retrouve ainsi 6 O) et sachant que ce sont les sites octaédriques qui vont être occupés, on constate que la moitié de ceux-ci servira. La répartition se fait (en regardant le prisme de haut en bas) dans 2 sites sur 3 entre les plans **a** et **b**, et dans 1 sur 3 entre les plans **b** et **a** de telle manière qu'il n'y ait jamais 2 atomes de Ti immédiatement l'un au-dessous de l'autre.

Un empilement ne suffit pas pour créer un réseau rutile comme le montre la *figure 3* (il faut trouver 8 sommets au nouveau prisme, décrit sur la base des atomes métalliques, comme déjà indiqué).

Pour bien comprendre la figure, nous avons précisé sur la projection de gauche, les sites occupés et la position de l'observateur.

Sur le dessin, les sites utiles, seuls représentés, apparaissent sous la forme simplifiée de plans pointillés et l'agencement des atomes (en noir pour O) y est très visible. C'est ainsi que la maille quadratique que l'on observe et qui est reproduite sur la

figure 4 montre, sur cette dernière figure plus précisément, que les atomes d'oxygène ne sont pas d'origine dans le plan triangulaire des atomes de titane (la structure doit se déformer pour que cela se réalise effectivement).

TiO_2 contient 2 molécules par maille.

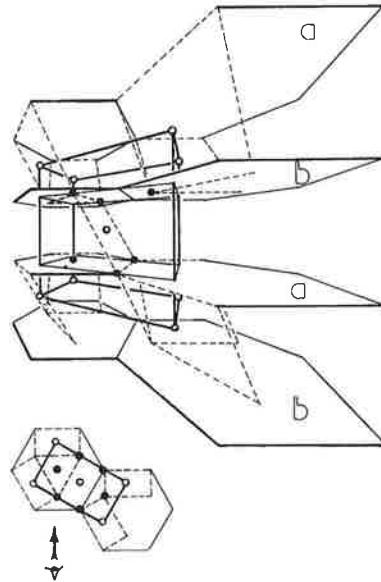


Figure 3 - Dérivation de la structure type rutile (TiO_2) par occupation de la moitié des sites octaédriques d'un empilement d'ions O^{2-} par des ions Ti^{4+} . La confection de la maille élémentaire rutile, basée sur le métal, oblige à prendre en compte plus d'un empilement. La projection de gauche permet de préciser l'observation.

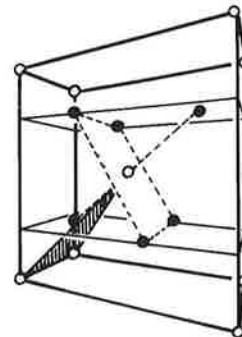


Figure 4 - Aspect de la maille rutile. Les plans contenant les atomes d'oxygène ne sont là que pour mieux situer ces derniers. Cette structure se déforme ensuite pour amener les atomes d'oxygène dans le plan triangulaire des 3 atomes de titane voisins. Environnements (Ti : O) : 6 : 3.

Obtention des structures types $NiAs$ et CdI_2

Les deux réseaux sont très semblables, mis à part le nombre d'atomes qu'ils renferment.

La *figure 5* montre comment aborder leur fabrication à partir d'un empilement d'ions I⁻ ou d'atomes d'As.

A côté d'une projection qui permet de dominer le montage, la vue générale ouverte a un aspect totalement différent de

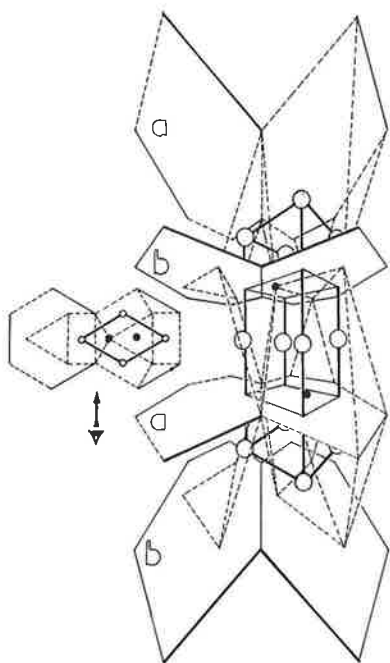


Figure 5 - La fabrication de la structure type CdI_2 est réalisée sur la base d'une nouvelle image par rapport au cas de TiO_2 bien qu'un même nombre de sites soit utilisé : les positions octaédriques (gros cercles) occupées sont entre les plans a et b, les autres (entre b et a) restent libres (vues de haut en bas du prisme). Dans le cas de $NiAs$ tous les sites sont occupés. Comparer la projection de gauche à celle de la fig.3.

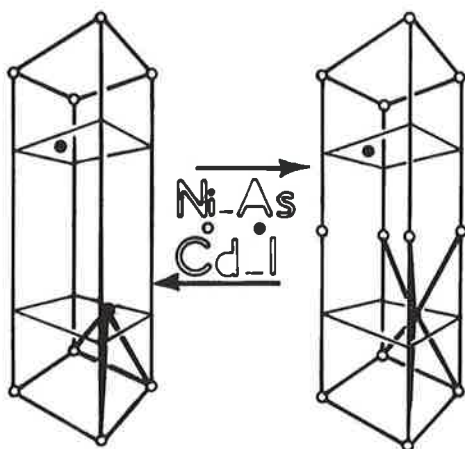


Figure 6 - CdI_2 et $NiAs$ ont une structure hexagonale comparable, mis à part leur nombre d'atomes, ce qui entraîne des coordinences différentes pour I et As (respectivement 3 et 6). Les hauteurs de maille paraissent exagérées du fait de la transcription directe à partir de la figure précédente.

celui de la figure 3 (TiO_2) car dans le cas présent (CdI_2), l'occupation des sites représentés par de gros cercles se réalise d'une nouvelle manière : les positions voisines entre a et b seront concernées tandis que celles entre b et a resteront vacantes (le prisme étant vu de haut en bas).

Pour $NiAs$, tous les sites seront occupés (autant de Ni que de As).

Le résultat de ces remplissages (par Cd^{2+} ou Ni selon le cas) est représenté figure 6. La particularité des deux nouvelles

mailles, qui restent hexagonales, et les environnements de chaque espèce d'atomes y sont clairement apparents.

CdI_2 contient 1 motif par maille ; $NiAs$ en contient 2.

Conclusion

La difficulté de trouver dans la littérature [2] l'illustration exemplaire de la création de nouvelles structures sur la base de ce type d'empilement nous a amenés à proposer cet article.

Les dessins qui y sont présentés ont, à notre avis, l'avantage de faire participer le lecteur à une observation précise et rigoureuse des conditions d'édification de nouvelles mailles cristallographiques et montrent clairement celles-ci dans leur spécificité.

Nous avons choisi le cas de l'empilement hexagonal compact parce qu'il est toujours perçu comme le plus difficile d'accès.

Cet article apporte, peut-être, les informations complémentaires permettant de ramener cette difficulté à une plus juste valeur.

Références :

- [1] Gaudé J., Notions élémentaires de cristallographie. Un autre regard sur les empilements, *L'Actualité Chimique*, 1989, 6, p. 159-163.
- [2] Ralls K.M., Courtney T.H., Wulff J., *Introduction to material science and engineering.*, Wiley Ed., New York, 1976.