

# Cristal ? Oh, chimie !

Michel Quarton

<b>Résumé</b>	Au-delà de la description et de la classification des types structuraux, la cristallographie analyse précisément les facteurs qui vont déterminer le type de structure cristalline d'un composé. La nature des liaisons chimiques est un facteur important, mais pas le seul car de nombreux autres paramètres interviennent. L'étude des relations structure-propriétés est essentielle afin de pouvoir créer puis optimiser de nouveaux matériaux ayant des propriétés spécifiques.
<b>Mots-clés</b>	<b>Cristallographie, liaisons fortes, types structuraux, éléments de transition.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Crystal? Chemistry!</b> The crystal chemistry includes not only the description and classification of crystal structures, but also a fine knowledge of the factors that influence and control crystal structures of solid compounds. The nature of the chemical bonds is the most important factor, but not the only one because numerous other parameters are decisive. Analysis of structure-property relations is fundamental in order to create then optimize new materials which have specific properties.
<b>Keywords</b>	<b>Crystal chemistry, crystallography, strong bonds, crystal structure types, transition elements.</b>

**H**é oui ! Quand j'entends le mot *cristal*, je pense aussitôt *chimie* ! C'est grâce à la chimie que, partant du microscopique (nature des atomes et des liaisons entre eux), on parvient à une compréhension raisonnée du monde macroscopique, comme celui par exemple des cristaux naturels qui sont toujours une source d'émerveillements. Derrière cette beauté, il y a donc des concepts chimiques qu'un esthète purement contemplatif peut ignorer, mais que tout individu curieux devrait connaître car ils permettent de façonner le macroscopique. Exposer ces concepts est le but de cet article.

Des trois états de la matière, c'est l'état solide qui présente les plus grands intérêts pratiques et économiques car il concerne la majorité des matériaux qui constituent autour de nous des objets à propriétés particulières. Thermodynamiquement, la structure la plus stable de cet état est celle d'un cristal, ensemble d'atomes régulièrement disposés dans l'espace. Dès lors, afin d'obtenir un matériau doté de propriétés spécifiques, il importe d'associer étroitement chimie et cristallographie : c'est le domaine de la cristallographie qui est apparue dans les années 1930 grâce aux travaux de Goldschmidt [1] puis de Pauling [2], mais qui ne s'est développée qu'à partir des années 1950. Il s'agit donc d'une discipline relativement récente et à finalité applicative.

La cristallographie étudie les relations entre la composition chimique des cristaux et leur structure afin de concevoir des matériaux ayant des propriétés parfaitement maîtrisées. Pour cela, il faut tout d'abord distinguer deux grandes familles de cristaux :

- les *cristaux moléculaires*, qui sont des empilements de molécules aisément identifiables et liées entre elles le plus souvent par des interactions faibles (liaison de van der Waals, liaison hydrogène) – la glace par exemple ;
- les *cristaux réticulaires*, dans lesquels il n'existe aucune molécule indépendante (le cristal tout entier est une macromolécule) ; on identifie seulement un motif qui se répète périodiquement dans les trois directions (NaCl par exemple). Ce sont les cristaux les plus stables, ils seront

donc privilégiés en science des matériaux. Dans ce cas, la cohésion cristalline ne peut être assurée que par des liaisons fortes (plusieurs centaines de kJ/mol) qui sont de trois types : métallique, covalente et ionique.

## Les solides métalliques

Environ trois quarts des éléments de la classification périodique, les plus électropositifs, sont des métaux. Le modèle le plus simple établit que les électrons de valence se déplacent librement dans tout le volume, expliquant ainsi les conductivités électrique et thermique très élevées, l'opacité et le pouvoir réflecteur élevé des métaux (toute l'énergie lumineuse est absorbée puis réémise par désexcitation des électrons). En réalité, ces électrons de conduction sont soumis au potentiel périodique du réseau et il convient de les qualifier de quasi libres.

Assimilant chaque atome à une sphère dure, les structures cristallines des métaux se résument essentiellement à trois types (*figure 1*) : hexagonal compact (hc) et cubique compact à faces centrées (cfc), qui sont les plus compacts (taux de compacité = 74 %, coordinence 12), et cubique centré (cc) (taux de compacité = 68 %, coordinence 8). Les vides laissés entre les sphères des empilements les plus compacts (hc et cfc) sont des interstices de symétrie octaédrique pour les plus vastes ou tétraédrique pour les plus petits.

Au vu de cette réalité structurale, le chimiste envisage plusieurs possibilités :

- introduire dans le métal des atomes suffisamment petits pour qu'ils se logent dans les interstices tétraédriques qui sont les plus nombreux (deux fois plus nombreux que les atomes métalliques) : c'est le cas de l'hydrogène inséré dans le palladium qui donne naissance aux « éponges » à hydrogène PdH<sub>x</sub>, pouvant constituer de véritables réservoirs d'énergie pour les piles à combustible ;
- introduire de petits atomes qui se localiseront dans les sites octaédriques (aussi nombreux que les atomes

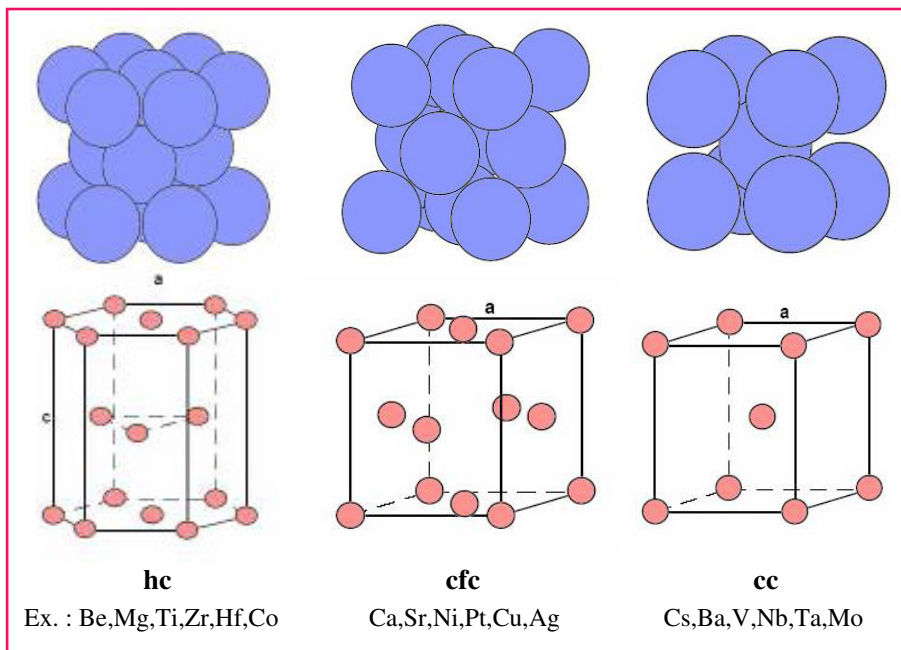


Figure 1 - Empilements d'atomes métalliques.

Tableau I - Compositions massiques de l'or 18 carats.

	Au	Ag	Cu	Ni
<b>Or jaune</b>	75 %	12,5 %	12,5 %	
<b>Or blanc</b>	75 %	10 %		15 %
<b>Rayons métalliques (Å)</b>	1,44	1,44	1,28	1,24

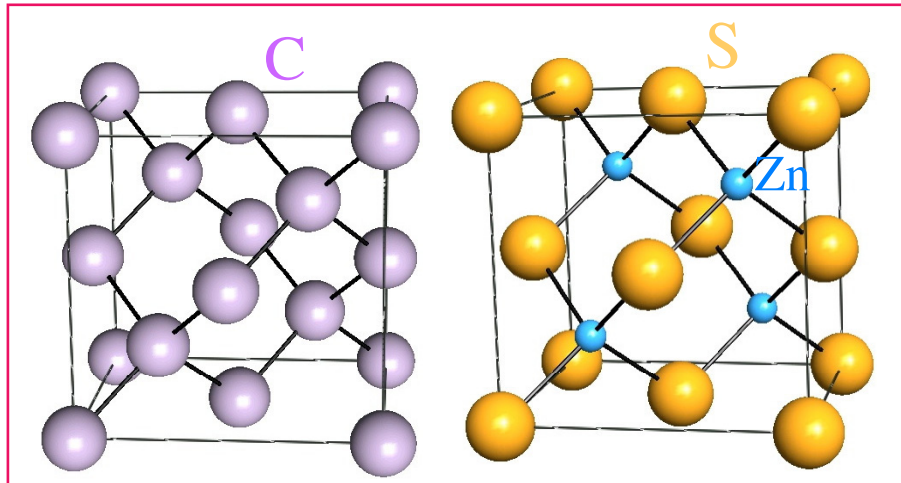


Figure 2 - Structures cristallines du diamant (à gauche) et de la blende ZnS (à droite).

métalliques M) : il s'agit de B, C et N qui conduiront à des composés définis, MC par exemple, dont les propriétés thermomécaniques sont largement supérieures à celles du métal pur car les liaisons M-C créées sont très fortes et dirigées (comme dans les aciers et les fontes qui sont des alliages fer-carbone). Les applications sont nombreuses : outils de coupe, meules, mortiers et pilons, clous de pneus verglas, têtes de missiles, chemisage de canons, etc. ;

- substituer des atomes du métal par des atomes ayant des caractéristiques voisines, notamment en taille, afin de réaliser un autre type de durcissement chimique ; on obtient ainsi des alliages au sein desquels les contraintes et déformations

locales s'opposent à la propagation des dislocations, diminuant ainsi la ductilité. C'est le cas pour les laitons (alliages Cu-Zn), les bronzes (alliages Cu-Sn) et l'or, jaune et blanc, 18 carats utilisé en joaillerie dont les compositions massiques sont présentées dans le *tableau I*.

## Les solides covalents

L'archétype du solide covalent est le diamant où chaque atome de carbone, après hybridation  $sp^3$ , partage un électron de valence avec chacun des quatre carbones voisins situés aux sommets d'un tétraèdre (*figure 2*). La nature de cette liaison très forte, localisée et dirigée, explique les propriétés du diamant : dureté, isolant électrique, excellent conducteur thermique car présence de phonons de haute énergie, insoluble dans les solvants polaires et incolore... à l'état pur ! Il est source de nombreux défis scientifiques, si bien qu'en 1908, le chimiste Le Châtelier pouvait écrire : « *La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes* » – notons qu'actuellement, la production mondiale de diamants naturels est d'environ 40 t/an, contre 140 t/an pour les diamants synthétiques. Étant peu réactif, le diamant offre peu de possibilités au chimiste ; néanmoins, le cristalochimiste s'en est inspiré afin de concevoir des composés biatomiques isostructuraux, et cela à deux conditions :

- les deux éléments impliqués auront des électronégativités suffisamment élevées ( $\chi > 1,6$ ) et voisins afin d'établir des liaisons covalentes entre eux : selon Pauling, une différence d'électronégativité  $\Delta\chi < 1,7$  confère alors un caractère covalent à la liaison entre deux atomes ;
- la structure électronique des atomes permettra de respecter pour chacun la règle de l'octet : donc si l'un est trivalent, l'autre sera pentavalent ; autrement dit, on associe un élément de la colonne 13 (valence III) à un élément de la colonne 15 (valence V), un élément de la colonne 12 (valence II) à un élément de la colonne 16 (valence VI), etc. (mais attention, la différence d'électronégativité risque alors de beaucoup trop augmenter).

C'est comme cela qu'on obtient la structure blende ZnS qui est une alternance d'atomes de zinc et de soufre, chacun en coordinence tétraédrique (*figure 2*). En respectant les deux conditions précédentes, on peut ainsi obtenir, à partir d'éléments du *tableau II*, une multitude de composés et de solutions solides (souvent appelées alliages).

Existent, par exemple, dans la famille des III-V : des binaires (BP, GaAs, InSb) ; ternaires ((In,Ga)P, (Al,Ga)N, (In,Ga)Sb) ; quaternaires (Al,Ga,As,P), (Ga,As,Sb,N) ; quaternaires (Ga,In,N,As,Sb), et dans la famille des II-VI : des binaires (ZnO, CdSe, HgS) ; ternaires (Cd,Zn)Te, (Hg,Zn)Se,

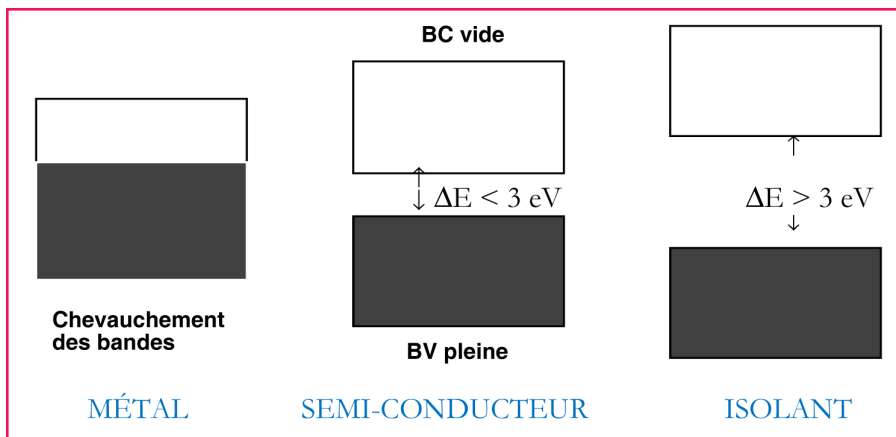


Figure 3 - Positions relatives des bandes d'énergie dans un cristal.

d'électronégativité  $\Delta\chi$  entre deux atomes liés augmente, les électrons de valence sont de plus en plus captés par l'élément le plus électronégatif, donc ils deviennent moins mobile :  $\Delta E$  augmente, on dit que l'ionocité augmente. En jouant sur ces deux paramètres – métallicité et ionocité –, on peut donc synthétiser un SC intrinsèque (composé défini ou alliage) dont la valeur du gap  $\Delta E$  est parfaitement maîtrisée : elle diminue lorsque la taille des atomes croît (donc le paramètre de la maille  $a$  augmente) et augmente lorsque l'ionocité croît (II-VI > III-V > IV-IV) (figure 4).

Cette maîtrise chimique de la valeur de  $\Delta E$  a été fondamentale pour le développement de l'électronique dès 1950, et aujourd'hui, elle l'est toujours autant pour l'optoélectronique qui devient omniprésente. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que la fourchette  $0 < \Delta E < 3$  eV comprend celle du domaine visible  $1,5 < E_{\text{visible}} < 3$  eV qui correspond aux longueurs d'onde  $0,8 > \lambda > 0,4$   $\mu\text{m}$ . Dès lors, un photon incident d'énergie  $h\nu$  sera absorbé par un SC si  $h\nu > \Delta E$ , provoquant ainsi une promotion BV  $\rightarrow$  BC d'un électron, et réciproquement, la désexcitation BC  $\rightarrow$  BV entraînera l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu = \Delta E$ . Ce processus sera d'autant plus efficace que le SC est à gap

Tableau II - Extrait de la classification périodique des éléments (les valeurs des électronégativités selon l'échelle de Pauling sont données entre parenthèses) et valeurs des gaps d'énergie  $\Delta E$  des éléments de la colonne 14.

Colonne 12 (valence II)	Colonne 13 (valence III)	Colonne 14		Colonne 15 (valence V)	Colonne 16 (valence VI)
		(valence IV)	$\Delta E$ (eV)		
	B (2,04)	C (2,55)	5,5	N (3,04)	O (3,44)
Cu (1,9)	Al (1,61)	Si (1,9)	1,1	P (2,19)	S (2,58)
Zn (1,65)	Ga (1,81)	Ge (2,01)	0,7	As (2,18)	Se (2,55)
Cd (1,69)	In (1,78)	Sn (1,96)	0,0	Sb (2,05)	Te (2,1)

$\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ; quaternaires ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ), etc. Toutes ces compositions chimiques peuvent apparaître comme résultant d'une gymnastique intellectuelle amusante mais un peu stérile, sauf qu'elles sont à l'origine d'une des plus grandes révolutions scientifiques des dernières décennies : celle de l'électronique ! En effet, on passe ainsi d'un matériau isolant (le diamant où tous les électrons de valence sont localisés entre les noyaux des atomes) à des matériaux où ces mêmes électrons deviennent délocalisables, donc conducteurs de l'électricité, d'où l'appellation de semi-conducteurs (SC) car la conductivité y est moindre que dans les métaux. En l'occurrence, le critère absolu est celui de la valeur du gap énergétique  $\Delta E$  entre le sommet de la bande de valence BV (regroupant, par énergies croissantes, les électrons liés à leurs atomes originels, donc non mobiles) et le bas de la bande de conduction BC (regroupant les niveaux énergétiques permis mais non occupés, où les électrons seront mobiles) ; il définit la largeur du domaine énergétique interdit aux électrons. La valeur de  $\Delta E$  permet de définir trois familles de matériaux (figure 3).

Dans un semi-conducteur, sous l'effet d'une excitation d'énergie  $E > \Delta E$ , des électrons quittent la bande de valence BV pour atteindre la bande de conduction BC ; il y a donc formation de paires électron(e<sup>-</sup>)-trou(p<sup>+</sup>) qui sont des porteurs de charges au sein de leurs bandes respectives... tant qu'ils ne se recombinent pas par désexcitation !

Ce concept de bandes d'énergie est d'origine cristallographique puisqu'il résulte de la périodicité du réseau [3], et à nouveau la chimie vient en complément car c'est elle qui détermine la valeur  $\Delta E$  du gap. Ainsi, en descendant une colonne de la classification périodique, les électrons de valence sont de plus en plus écartés de l'influence du noyau et sont donc peu liés, délocalisables :  $\Delta E$  diminue, on dit que la métallicité augmente (tableau II). Par ailleurs, si la différence

direct, c'est-à-dire qu'il se produit sans changement du vecteur d'onde de l'électron, donc sans intervention de phonons [3], ce qui est le cas en particulier de GaAs (SC III-V,  $\Delta E = 1,5$  eV) et de CdTe (SC II-VI,  $\Delta E = 1,6$  eV), mais aussi pour la plupart des SC III-V. Les applications se multiplient et elles requièrent des compositions de plus en plus complexes liées à des valeurs de plus en plus précises de  $\Delta E$  et du paramètre de maille  $a$  pour une épitaxie optimale en cas d'hétérojonction. Parmi ces applications, on peut citer :

- les détecteurs infrarouge ( $\Delta E < 1,5$  eV) ou ultraviolet ( $\Delta E > 3,0$  eV) ;
- les cellules photovoltaïques multicouches où chaque couche a un  $\Delta E$  adapté à une partie du spectre solaire ;
- les lasers SC pour les télécommunications optiques à haut débit :  $\Delta E$  doit correspondre au minimum d'absorption de la fibre en silice ( $\lambda \approx 1,6$   $\mu\text{m}$ ) ;

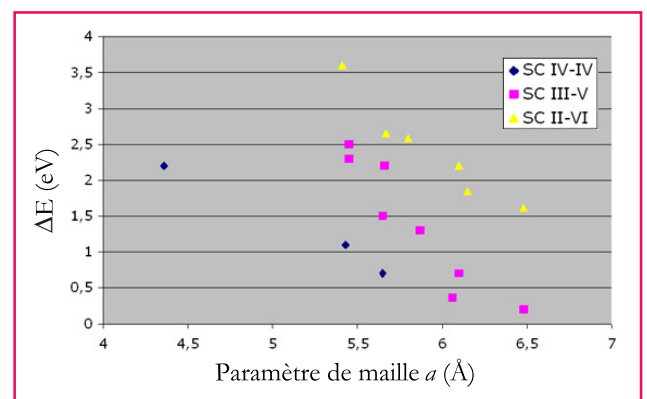


Figure 4 - Évolution du gap énergétique  $\Delta E$  dans les semi-conducteurs de type IV-IV, III-V et II-VI.

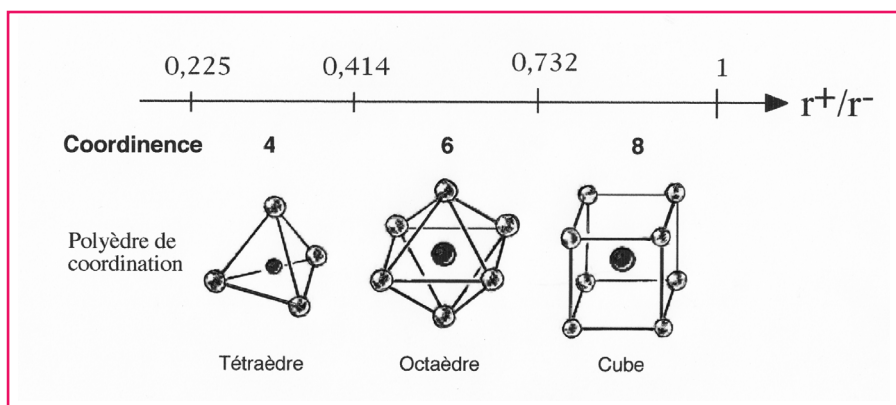


Figure 5.

- les diodes électroluminescentes dont les performances (rendement, robustesse, fiabilité, miniaturisation) leur ouvrent de multiples domaines (voyants, affichage, écrans, éclairage), la chimie contrôlant toujours la couleur d'émission : rouge,  $1,6 < \Delta E < 2,0$  eV avec (Al,Ga)As ; vert,  $2,2 < \Delta E < 2,5$  eV avec Ga(P,N) ; bleu,  $2,5 < \Delta E < 2,8$  eV avec (In,Ga)N ; et le blanc, en associant les trois couleurs fondamentales... si l'équilibre est bien respecté !

## Les solides ioniques

Ils associent nécessairement des éléments ayant des électronégativités très différentes afin qu'il y ait transfert d'électrons des uns vers les autres, d'où formation de cations et d'anions liés par attraction coulombienne. L'analyse de plusieurs milliers de structures cristallines a conduit à des valeurs précises des rayons ioniques effectifs de tous les éléments [4]. Il est donc possible, à partir de ces valeurs et de considérations géométriques, de prévoir l'arrangement local de ces ions; c'est l'objet de la première règle de Pauling [2]. Selon elle, un cation de rayon  $r^+$  s'entoure d'un maximum d'anions de rayon  $r^-$  à son contact, d'où les polyèdres de coordination montrés figure 5.

Dans les composés binaires, cette règle se révèle absolue pour la coordination 8, sinon elle n'est vérifiée qu'à 50 % (une chance sur deux !) [5]. On peut affiner ce modèle géométrique via des considérations énergétiques (énergie réticulaire, constante de Madelung) [6] et parvenir à 60 % de réussite,

mais il faut admettre que ces concepts, tout en demeurant essentiels, ne sont pas absolus car ils omettent de nombreux facteurs : nature mixte des liaisons, polarisabilité des ions, structure électronique, occupation partielle de sites, etc. Dès lors, la cristallographie des solides ioniques se révèle riche d'infinies possibilités qui sont sources d'autant de matériaux potentiels.

Prenons comme exemple la structure de type pérovskite  $ABO_3$  (figure 6a) caractérisée par une maille cubique de paramètre  $a$  où le cation  $A^{2+}$  est en coordination 12 (cuboctaèdre) et le cation  $B^{4+}$  en coordination 6 (octaèdre). Le nécessaire contact cation-anion conduit aux deux égalités suivantes :

$$r(A^{2+}) + r(O^{2-}) = a\sqrt{2}/2 \text{ et } r(B^{4+}) + r(O^{2-}) = a/2$$

et donc au rapport idéal :

$$t = r(A^{2+}) + r(O^{2-}) / (r(B^{4+}) + r(O^{2-})) \sqrt{2} = 1$$

qui n'est pratiquement jamais respecté (car il est idéal !). Il s'agit du facteur de tolérance [7] qui établit la stabilité du type pérovskite si  $0,85 < t < 1,10$  en vertu de la déformabilité des ions, ainsi  $t = 0,97$  pour  $CaTiO_3$  et  $t = 1,06$  pour  $BaTiO_3$ . Pour ce dernier composé, cela signifie que le  $Ti^{4+}$  ne tangente pas ses six anions  $O^{2-}$  voisins, et donc qu'il peut quitter le centre de son octaèdre de coordination, lorsque l'agitation thermique devient trop faible ( $T < 120$  °C), pour se mettre au contact de un, deux ou trois oxygènes (figure 6b) [8-9]. Simultanément, la symétrie cristalline diminue, et il apparaît surtout une polarisation permanente due à la non-coïncidence des barycentres des charges positives ( $Ti^{4+}$ ) et négatives ( $O^{2-}$ ) au sein des octaèdres  $TiO_6$ . Sous l'action d'un champ électrique, cette polarisation est renversable (les  $Ti^{4+}$  vont tangenter d'autres oxygènes) ; c'est le phénomène de ferroélectricité à la base de mémoires permanentes, filtres hyperfréquences, condensateurs, relaxeurs, transducteurs, etc.

## Des modèles à la réalité

Les trois liaisons fortes abordées précédemment sont des modèles qui correspondent donc, en toute rigueur, à bien peu de solides. Au sein d'un cristal, les liaisons peuvent être de

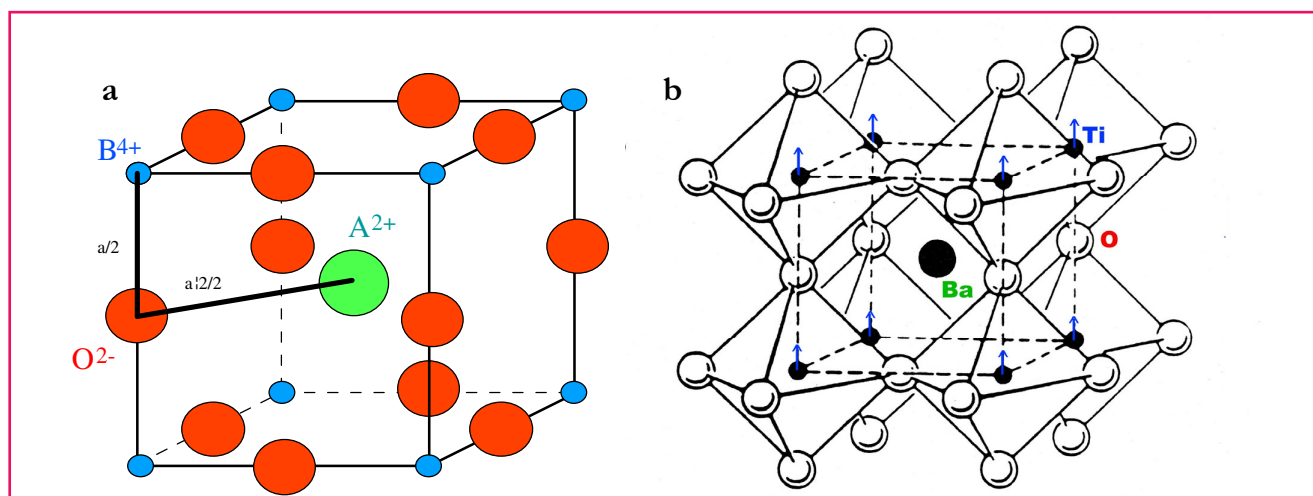


Figure 6 - Structure a) d'une pérovskite  $ABO_3$  et b) de  $BaTiO_3$  ; les flèches bleues indiquent les déplacements des  $Ti^{4+}$  (environ  $0,13$  Å) au sein des octaèdres  $TiO_6$ .



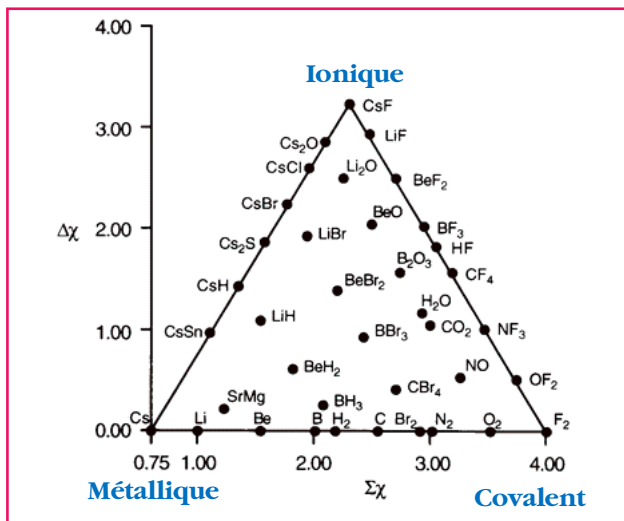


Figure 7 - Exemple de triangulation des liaisons basée uniquement sur la différence  $\Delta\chi$  et l'électronégativité moyenne  $\Sigma\chi$  des éléments dans les composés [14].

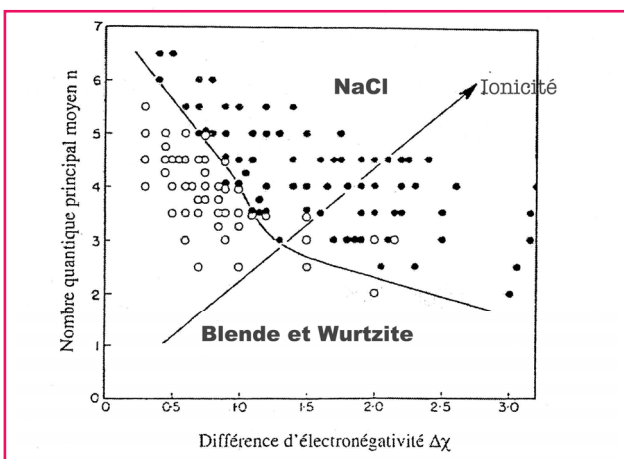


Figure 8 - Diagramme de Mooser-Pierson de composés binaires [16].

natures différentes et chacune d'elles présente, à des degrés divers, des caractéristiques propres aux trois modèles simultanément. Ainsi le point représentatif d'une liaison quelconque est situé au sein d'un triangle équilatéral dont les sommets figurent les trois modèles : métallique, covalent et ionique (figure 7).

Depuis son apparition dans les années 1930 [10], cette triangulation des liaisons dans les solides ne cesse d'être affinée et quantifiée [11-15], mais la tâche est difficile car de nombreux paramètres interviennent. L'approche la plus simple et structurellement la plus convaincante est celle de Mooser et Pearson, assez intuitive mais confirmée par les données expérimentales [16]. Ils construisent des diagrammes pour les composés binaires à partir de deux paramètres :

- la valeur du nombre quantique moyen  $\bar{n}$  des atomes constitutifs du solide ( $n$  est le numéro de la ligne de la classification périodique à laquelle appartient un atome), donc  $\bar{n}$  est une mesure de la métallicité des liaisons ;
- la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  entre les deux atomes constitutifs du solide et établissant entre eux une liaison, donc la valeur de  $\Delta\chi$  est liée à la covalence de la liaison.

Un de ces diagrammes est présenté figure 8 ; on y voit clairement une frontière entre les composés à coordinence tétraédrique (types blende et wurtzite) d'une part et octaédrique (type NaCl) d'autre part.

Puisque l'ionicité des liaisons croît selon la diagonale du diagramme, il existe donc une valeur critique du facteur d'ionicité qui détermine la structure cristalline du composé binaire, autrement dit chimie et cristallographie sont étroitement liées ! Ces résultats ont été ensuite remarquablement confirmés par une approche plus théorique (via les orbitales moléculaires) et l'analyse de données spectroscopiques [17] : une faible différence énergétique entre les orbitales de deux atomes entraîne une faible coordinence tant que la métallicité reste faible ; une grande différence énergétique favorise le transfert de charge et corrélativement une coordinence élevée.

La nature de la liaison chimique est donc primordiale dans la construction d'un édifice cristallin, mais d'autres facteurs interviennent qui peuvent modifier la symétrie cristalline et, au-delà, les propriétés du solide.

## Les outils du chimiste

La configuration électronique d'un cation peut être déterminante s'il s'agit d'un élément de transition dont les orbitales  $d$  subissent le champ cristallin imposé par les anions voisins. Dans un environnement octaédrique, il y a levée de dégénérescence des cinq orbitales  $d$  (figure 9) : les trois orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) qui pointent entre les anions sont plus basses en énergie que les deux orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) qui pointent vers les anions [18].

Le remplissage progressif des orbitales s'accompagne d'une variation irrégulière du rayon du cation central en raison des répulsions électrostatiques  $t_{2g}$ -anion qui sont plus faibles que les  $e_g$ -anion (figure 10) et selon que le champ cristallin  $\Delta_0$  (figure 9) est faible (configuration haut spin HS) ou fort (configuration bas spin BS).

Plus importante encore est l'occupation dissymétrique des orbitales  $e_g$  car elle entraîne une distorsion de l'octaèdre (élongation ou contraction axiale) qui lève la dégénérescence des niveaux  $e_g$  (figure 11) et augmente ainsi l'énergie de stabilisation (ESSC) : c'est l'effet Jahn-Teller [19].

Si tous les sites équivalents se déforment dans la même direction, l'effet est coopératif et la symétrie cristalline est abaissée (de cubique à quadratique par exemple). Si la distorsion est importante, l'octaèdre de coordination peut se réduire, par élongation axiale, à une coordination plan-carrée ; c'est le cas avec  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) dans  $\text{CuO}$  qui devrait être cubique de type NaCl ( $r^+/r^- \approx 0,5$ ) : il est en réalité monoclinique avec quatre liaisons courtes  $\text{Cu-O} = 1,95 \text{ \AA}$  et deux liaisons longues  $\text{Cu-O} = 2,87 \text{ \AA}$ .

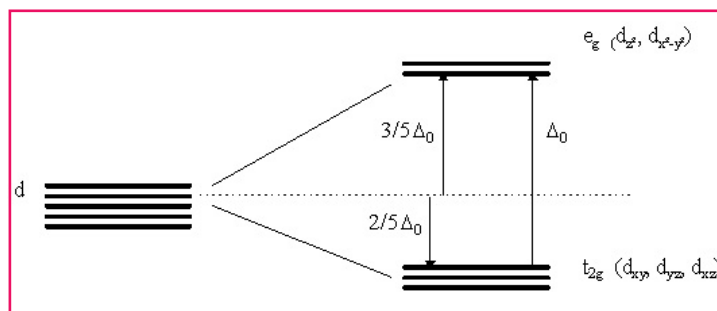


Figure 9 - Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  sous l'action d'un champ cristallin octaédrique.

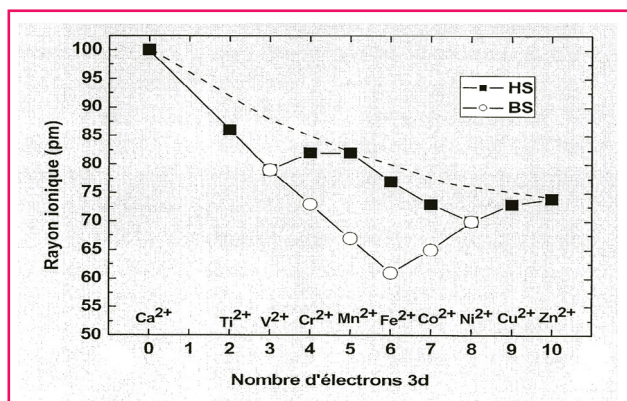


Figure 10 - Variation des rayons des ions bivalents  $M^{2+}$  de la première série de transition.

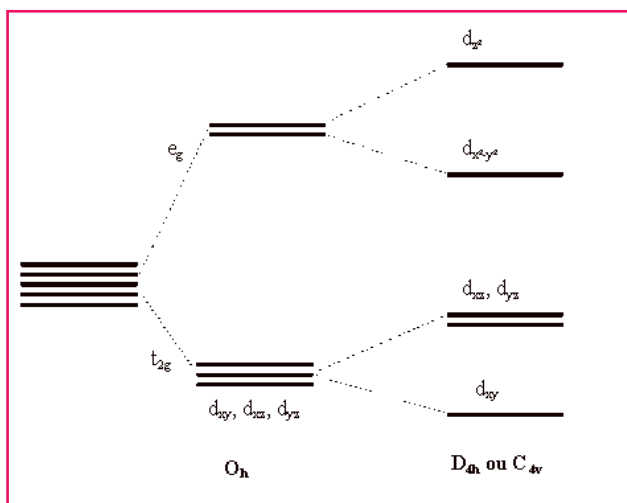


Figure 11 - Levée de dégénérescence des niveaux  $d$  par effet Jahn-Teller : cas d'un octaèdre comprimé selon  $z$ .

Une distorsion identique est observée avec les cations  $d^8$  qui ne présentent pourtant pas une occupation dissymétrique des orbitales  $e_g$  puisque chacune d'elles est demi-pleine. L'élongation suivant  $z$  abaisse le niveau énergétique de l'orbitale  $d_{z^2}$ , qui peut alors accueillir les deux électrons  $e_g$  si le gain énergétique est supérieur à l'énergie d'appariement. Ceci est le cas quand les interactions orbitales  $d$ -anions sont très fortes, donc pour les orbitales  $4d$  et  $5d$  qui sont les plus diffuses :  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) est en coordination octaédrique dans NiO qui est cubique de type NaCl,  $Pd^{2+}$  ( $4d^8$ ) et  $Pt^{2+}$  ( $5d^8$ ) sont en coordination plan-carrée dans leurs oxydes respectifs de symétrie quadratique.

Dans les oxydes de type spinelle  $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ , les anions décrivent un réseau cfc et les trois cations peuvent se répartir dans deux types de sites interstitiels : un de symétrie tétraédrique  $T_d$  et deux de symétrie octaédrique  $O_h$  ; mais structuralement, il est utile de remarquer que parmi ces sites occupés, tétras et octas ne partagent que des sommets oxygénés tandis que les octas partagent des arêtes entre eux [20]. La répartition cationique dans ces sites va dépendre de la taille des cations (bien sûr !), mais aussi de leurs configurations électroniques, donc de l'ESCC (ce qui peut tout changer !). Ainsi parmi les ferrites  $A^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$ , nombreux sont ceux où le fer trivalent occupe à la fois les sites  $T_d$  et  $O_h$  (ce sont des spinelles inverses), ce qui leur confère, selon la

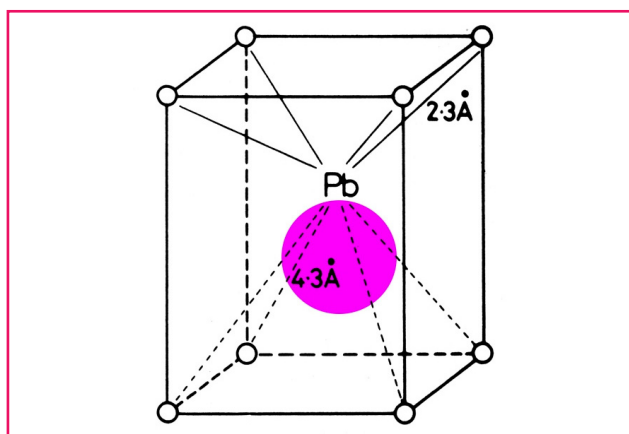


Figure 12 - Structure de l'oxyde PbO mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire libre  $6s^2$  [22].

théorie de Néel [21], de remarquables propriétés magnétiques et donc de nombreuses applications. Comme précédemment, la magnétite  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$  est un spinelle inverse ; elle présente une conductivité électrique notable du fait d'une délocalisation électronique par « hopping » entre  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , tous deux en sites  $O_h$  (donc proches), si bien qu'une seule raie Mössbauer est observée, correspondant à  $Fe^{2,5+}$ . À basse température ( $T < 119$  K), l'échange électronique est « gelé », un ordre  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  apparaît et la structure est orthorhombique !

Même en l'absence d'élément de transition, une distorsion structurale peut être provoquée. C'est le cas avec les éléments lourds post-transition (In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) et l'effet « paire libre » ou « doublet non engagé » [22]. Leur valence réelle est alors inférieure de deux unités à leur valence théorique car ils conservent pleine la sous-couche  $ns^2$  qui peut être stéréochimiquement active et dans ce cas occuper dans l'environnement du cation un volume comparable à celui d'un anion. Ainsi la litharge PbO devrait être cubique de type CsCl ( $r^+/r^- = 0,92$ ) ; en réalité, sa maille est quadratique et le plomb  $y$  est fortement excentré (figure 12).

D'autres distorsions ont été identifiées (TlI, SnS, SbOF), toujours responsables d'une polarisabilité élevée et de propriétés liées à la non-centrosymétrie (piézoélectricité, ferroélectricité). L'activité stéréochimique d'une paire non engagée peut aisément être testée dans les oxydes et fluorures où le volume ramené à un anion est généralement compris entre 16 et 18  $\text{Å}^3$ . Dans SbOF, on trouve 51/2 anions = 25,5  $\text{Å}^3$ , ce qui est hors de la fourchette, mais en considérant active la paire libre  $5s^2$  de  $Sb^{3+}$ , on obtient 51/3 pseudo-anions = 17  $\text{Å}^3$  !

## Conclusion

Discipline d'interface par excellence, la cristallographie tire bénéfice de cette position car elle est irriguée simultanément par des concepts chimiques et physiques, ce qui engendre une richesse culturelle, une diversité des approches, des contacts et des collaborations que peu de chercheurs et ingénieurs connaissent. La cristallographie est une chimie raisonnée basée sur un large éventail de possibilités allant des insertions ou substitutions atomiques, qui sont conservatrices d'un réseau, jusqu'à l'élaboration de structures totalement nouvelles à la façon d'un architecte. Sa finalité est d'obtenir des matériaux dont les propriétés spécifiques peuvent être contrôlées grâce à une compréhension approfondie



des phénomènes sous-jacents. Cette ingénierie chimique, alliée à des procédés de synthèses de plus en plus variés, a conduit à de remarquables matériaux ayant des structures totalement originales (composés hybrides, fullerènes, graphène...) dont les potentialités sont actuellement exploitées... avant que n'arrivent les suivants !

## Références

- [1] Goldschmidt V.M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Skrifter Norske Videnskaps, Akad. Oslo*, **1926**.
- [2] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, **1929**.
- [3] Kittel C., *Physique de l'État solide*, Dunod, **1998**.
- [4] Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, p. 751.
- [5] Sharma B.D., A general approach to radius ratios of simple ionic crystals, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, p. 504.
- [6] Shriver D.F., Atkins P.W., *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, **2001**.
- [7] Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A., Tolerance factor for pyrochlores and related structures, *Acta Crystallogr. B*, **2013**, 69, p. 439.
- [8] Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K., Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures, *Indian J. Chem.*, **1984**, 23A, p. 365.
- [9] Johansson M., Lemmens P., *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, Los Alamos National Laboratory Archive, **2005**.
- [10] Fermi W.C., Robey R.F., The nature of the metallic state, *J. Chem. Educ.*, **1935**, 12, p. 53.
- [11] von Arkel A.E., *Molecules and Crystals*, Butterworths, Londres, **1949**.
- [12] Ketelaar J.A.A., *Chemical Constitution*, Elsevier, **1958**.
- [13] Allen L.C., Extension and completion of the periodic table, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 1510.
- [14] Jensen W.B., A quantitative van Arkel bond-type triangle, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, p. 3.
- [15] Meek T.L., Garner L.D., Electronegativity and the bond triangle, *J. Chem. Educ.*, **2005**, 82, p. 325.
- [16] Mooser E., Pearson W.B., On the crystal chemistry of normal valence compounds, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, p. 1015.
- [17] Phillips J.C., van Vechten J.A., Dielectric classification of crystal structures, ionization potentials, and band structures, *Phys. Rev. Lett.*, **1969**, 22, p. 705.
- [18] Kettle S.F.A., *Physico-Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, **1999**.
- [19] Bersuker I., *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, **2006**.
- [20] Angenault J., *Symétrie et Structure : Cristallochimie du Solide*, Vuibert, **2001**.
- [21] Néel L., Propriétés magnétiques des ferrites. Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys.*, **1948**, 3, p. 137.
- [22] West A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, **1985**.



### Michel Quarton

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Sorbonne Universités\*.

\* UPMC, Laboratoire de Cristallochimie du solide, UMR 7574 CNRS, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : michel.quarton@upmc.fr



institut de chimie de la matière condensée de bordeaux

## INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE DE BORDEAUX

Depuis une vingtaine d'année, l'Institut effectue ses recherches autour de la **chimie du solide**, la **science des matériaux** et les **sciences moléculaires**.

Le laboratoire se structure autour de 4 axes de recherche :

- **L'ÉNERGIE** (stockage et conversion de l'énergie, de l'hydrogène, matériaux thermoélectriques...)
- **LES MATÉRIAUX FONCTIONNELS** (optique, laser, électronique...)
- **LES NANOMATÉRIAUX** (optique, biologie, médecine...)
- **L'ENVIRONNEMENT ET LE DÉVELOPPEMENT DURABLE** (systèmes électrochromes, séquestration de CO<sub>2</sub>, gestion des déchets...)

250 personnes, 7 équipes de recherche, 1 centre de ressources, 20 services collectifs et une plateforme d'équipements de pointe.



Le laboratoire ICMCB est très impliqué dans des **projets de recherche régionaux** (LabEx AMADeUS, Cluster LAPHIA, pôle de compétitivité AESE, route des laser IRT Saint Exupéry), voire **nationaux** (ANR, projet investissement d'avenir) et **européens** (FP7, EMMI et IDS-FunMat).

### ZOOM sur ... la CRISTALLOGRAPHIE à l'ICMCB

La cristallographie est au cœur de toutes les thématiques abordées à l'ICMCB et s'appuie notamment sur un **parc instrumental composé de 12 diffractomètres de rayons X** qui permet d'accéder aux informations structurales multi-échelles dans une large gamme de température (de 6K à 1800K) et sur tout type d'échantillons - *poudres, monocristaux, capillaires, couches minces, microcristaux, massifs*.  
L'instrumentation est développée pour répondre aux besoins spécifiques des chercheurs comme par exemple les études structurales *in situ* de cycles de batteries ou de matériaux sous haute pression.  
Le potentiel de caractérisation par diffraction X de l'ICMCB est aussi ouvert à tout partenaire extérieur, académique ou non-académique, entreprises ou bureaux d'études.

CONTACT : PR. PHILIPPE GUIONNEAU

Directeur : Mario Maglione  
ICMCB - CNRS  
Université de Bordeaux  
87, Avenue du Docteur Schweitzer  
33608 PESSAC cedex  
[www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr](http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr)