

Thème 1 : Cristallographie

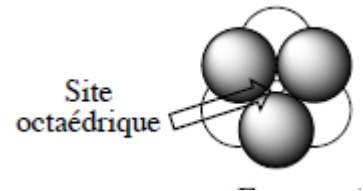
Chapitre 3 : Cristaux métalliques

Sites cristallographiques

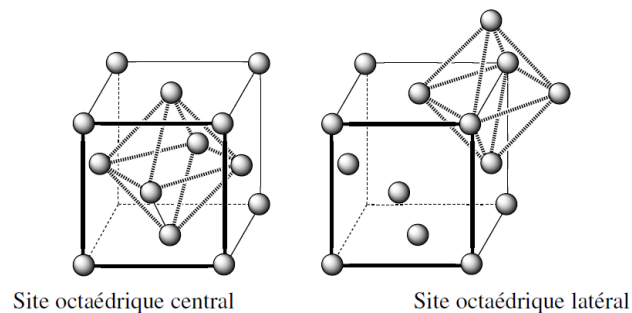
Puisque la compacité d'une structure c.f.c. est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. Les structures compactes c.f.c. (et également h.c.) comportent deux types de sites, les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

1. Site octaédrique

Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes **formant un octaèdre**. Ceci est réalisé au moyen de trois atomes d'un plan formant un triangle et de trois atomes d'un plan parallèle formant également un triangle accolé au premier.



La structure c.f.c. comporte quatre sites octaédriques par maille. Ils sont positionnés au centre et aux milieux des arêtes de la maille.



Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les quatre mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc à $1 + 12 \div 4 = 4$ sites octaédriques par maille.

On appelle **habitabilité** la valeur **maximale du rayon** d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) **sans déformer la structure**. Le calcul du rayon de cette sphère est réalisé en considérant le carré défini par quatre atomes de l'octaèdre et le rayon d'habitabilité est déterminé à partir du paramètre de maille a .

Le rayon maximal de la sphère qu'il est possible d'insérer au centre de l'octaèdre (R_{Oct}) est égal à :

$$R_{Oct} = \frac{a}{2} - R$$

Comme les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de la maille, $a \times \sqrt{2} = 4 \times R$ ce qui conduit à :

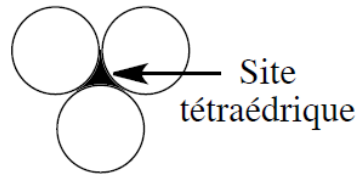
$$R_{Oct} = \frac{2}{\sqrt{2}} \times R - R = 0,414 \times R$$

Localisation des sites [O] en projection sur le plan (a,b)



2. Site tétraédrique

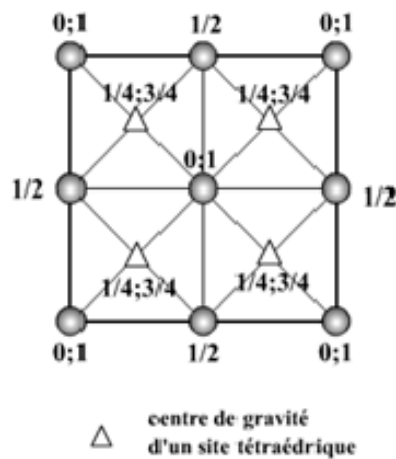
Les sites tétraédriques (T) correspondent au volume disponible entre trois atomes d'un plan A formant un triangle et un atome d'un plan B voisin accolé aux trois atomes du plan A :



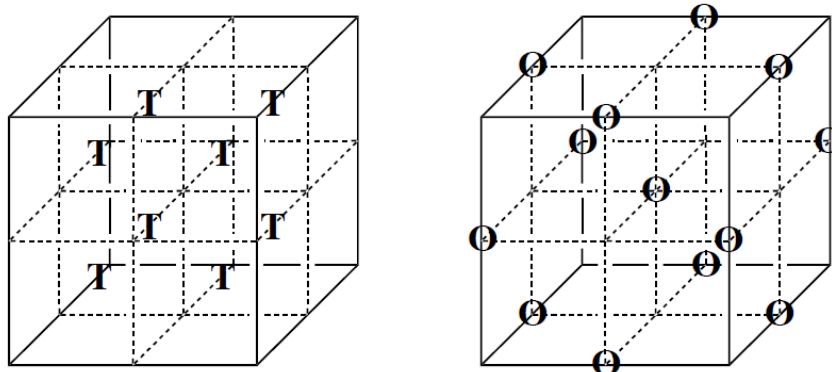
D'après la relation entre a et R : $a = 2 \times \sqrt{2} \times R$, le rayon d'habitabilité est :

$$R_{Tet} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) \times R = 0,225 \times R$$

Localisation des sites [T] en projection sur le plan (a,b)



Les sites tétraédriques présentent, pour ces structures compactes, une habitabilité plus faible que les sites octaédriques. Les sites tétraédriques de la structure c.f.c. sont disposés tout autour du site octaédrique central. La position relative des différents sites dans la structure est résumée sur la figure ci-dessous :



Exercices à chercher : Activité du cours 3 – Ex1.1, Ex1.2 et Ex1.3