



Département de Physique
Filière SMP – Semestre 5 - PHYSIQUE DES MATERIAUX 1

CHAPITRE 2

LES STRUCTURES

Pr. A. Belayachi
Laboratoire de Physique des Matériaux
belayach@fsr.ac.ma

SOMMAIRE

1. Structure cristalline
2. Caractérisation d'une structure cristalline
3. Empilements compacts
4. Structures usuelles
5. Structures particulières
6. Les défauts dans les structures
7. Alliages
8. Structures non idéales
9. Structures non cristallines
10. Applications

1. Structure cristalline

- Un cristal idéal est formé par la répétition périodique et infinie dans l'espace d'éléments identiques.
- Un cristal physique réel, mais toujours idéalisé dans le fait qu'il est infini, peut-être décrit en donnant son réseau de Bravais sous-jacent, ainsi qu'une description de l'arrangement des atomes, molécules, ions, etc., à l'intérieur d'une maille primitive particulière.
- On utilise aussi le terme « structure cristalline » pour décrire un cristal physique réel.

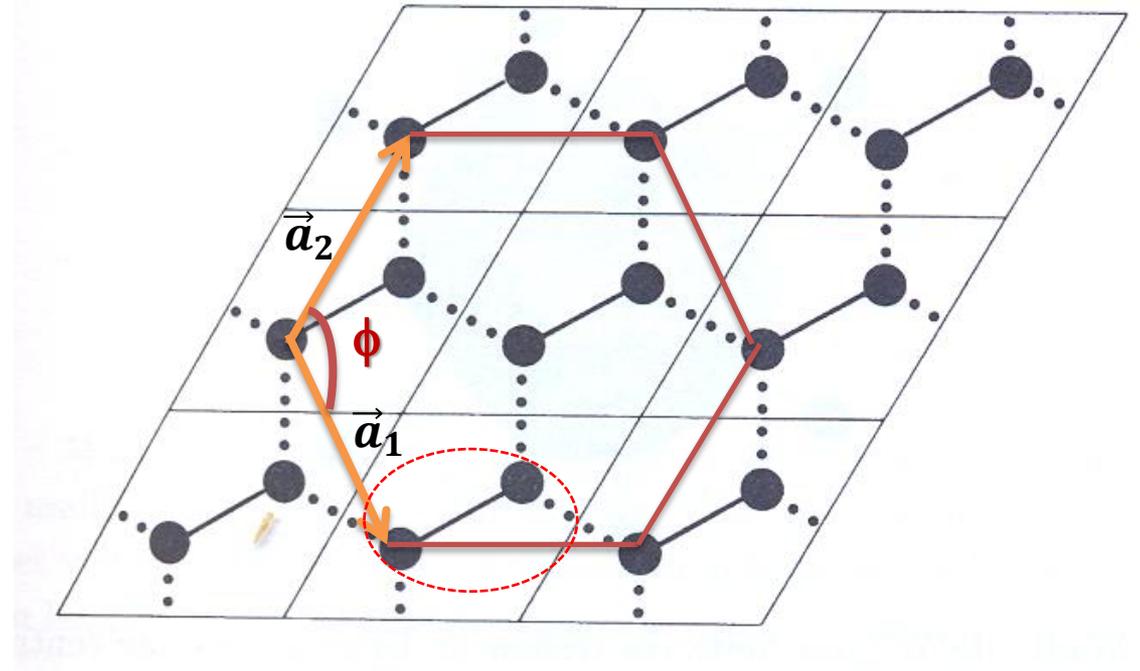
1.1 Définition

Une **structure cristalline** est constituée de copies identiques de la même unité physique, appelée **motif** ou **base**, située sur tous les nœuds d'un réseau de Bravais.

1.2 Réseau à motif

Il fait référence à une **structure périodique** même quand l'unité de base n'est pas un objet physique mais un autre ensemble de points.

Les nœuds d'un réseau en nid d'abeilles bidimensionnel, ne constituent pas un réseau de Bravais. Cet ensemble de nœuds peut être décrit par un réseau de Bravais hexagonal simple, de paramètres $a_1 = a_2 = a$ et $\phi = 120^\circ$, avec un motif à deux points.



2. Caractérisation d'une structure cristalline

2.1 Description

Une structure cristalline **idéale** sera décrite en donnant le **réseau de Bravais**, le **motif** ou la **base** ainsi que les coordonnées atomiques de chacun des atomes dans la **maille élémentaire** ou une **maille conventionnelle**.

2.2 Compacité

On appelle **compacité** ou **densité de remplissage C** d'une structure le rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille:

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}}$$

Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes ou des ions identiques assimilables à des **sphères dures** de rayon r , C est définie par:

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

N : est la population ou la multiplicité de la maille i.e. le nombre de motifs.

Par exemple pour une structure cristalline dont le réseau de Bravais est cubique centré, la multiplicité est donnée par:

$$N = \left(8 \times \frac{1}{8} \right)_{\text{sommets}} + 1_{\text{centre}} = 2$$

2.3 Coordinance

Dans le modèle d'assemblage de sphères dures, la coordinance d'une sphère est le **nombre de voisins tangent** à la sphère envisagée.

2.4 Masse volumique

Ramenée à une maille, c'est le rapport de la masse des constituants d'une maille par son volume.

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)_{\text{maille}} = \frac{NM_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

N : multiplicité de la maille ;

M_{motif} : masse molaire du motif ;

N_A : constante d'Avogadro.

2.5 Existence de sites

- Dans le modèle d'assemblage de sphères dures en contact on ne peut pas remplir tout l'espace d'une maille ($C < 1$).
- Dans ce volume perdu on peut définir des **cavités** ou des **sites**, lieux où l'on pourra éventuellement placer d'autres atomes.
- On s'intéresse aux nombres de sites tétraédriques et octaédriques des réseaux cubique centré et cubique à faces centrées formés d'un seul type d'atomes de rayon r .

- On appelle **site tétraédrique**, noté **T**, une **cavité** située au **centre d'un tétraèdre régulier** défini par **4 atomes en contact**.

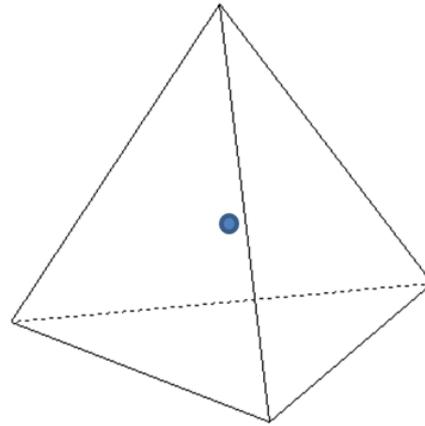


Schéma d'un site T

Réseau	Cubique centré	Cubique à faces centrées
Nombre de sites par maille	12 Sites T	8 Sites T
Taille du site	$\left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1\right) \times r$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) \times r$

- On appelle **site octaédrique**, noté **O**, une **cavité** située au **centre d'un octaèdre régulier** défini par **6 atomes en contact**. Par exemple les centres des faces d'un cube forment un octaèdre régulier.

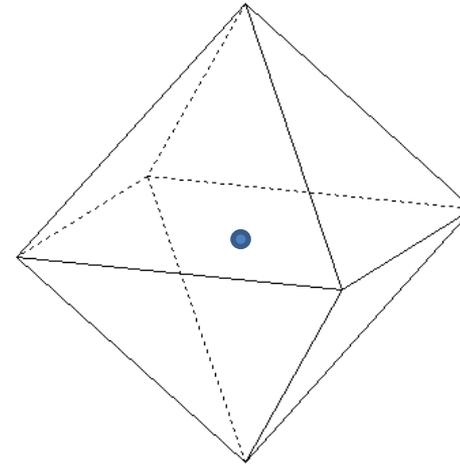


Schéma d'un site O

Réseau	Cubique centré	Cubique à faces centrées
Nombre de sites par maille	6 sites O	4 sites O
Taille du site	$\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) \times r$	$(\sqrt{2} - 1) \times r$

2.6 Stabilité d'une structure

- Dans une structure cristalline, la plus petite distance entre deux atomes (ou ions) est égale à la somme de leurs rayons.
- La condition de stabilité d'une structure consiste à trouver l'encadrement du rapport des rayons atomiques (ioniques) pour que le réseau de Bravais soit stable (**Energie de cohésion minimale, Chapitre 6: Cohésion des solides**). Si le rapport change, l'énergie du système augmente considérablement conduisant ainsi à un changement de la coordinance et, par la suite un changement du réseau de Bravais.

● Par exemple pourquoi le chlorure de sodium NaCl cristallise dans un réseau cubique à faces centrées et non dans un réseau cubique simple type CsCl?

■ Dans le cas d'un réseau cubique simple type CsCl où les cations et les anions se touchent le long de la diagonale sans que les plus gros ne se recouvrent partiellement, le rapport entre les rayons du cation et de l'anion vérifie:

$$\sqrt{3} - 1 = 0,732 \leq \frac{r_{anion}}{r_{cation}} \leq \frac{1}{\sqrt{3} - 1} = 1,366$$

■ Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées, où les ions de signes opposés sont disposés le long de la rangée [100] se touchent sans que les plus gros des ions de même signe disposés selon des rangés [110] ne se recouvrent partiellement, le rapport entre les rayons du cation et de l'anion vérifie:

$$\sqrt{2} - 1 = 0,414 \leq \frac{r_{anion}}{r_{cation}} \leq \frac{1}{\sqrt{2} - 1} = 2,414$$

■ Dans le cas du chlorure de sodium:

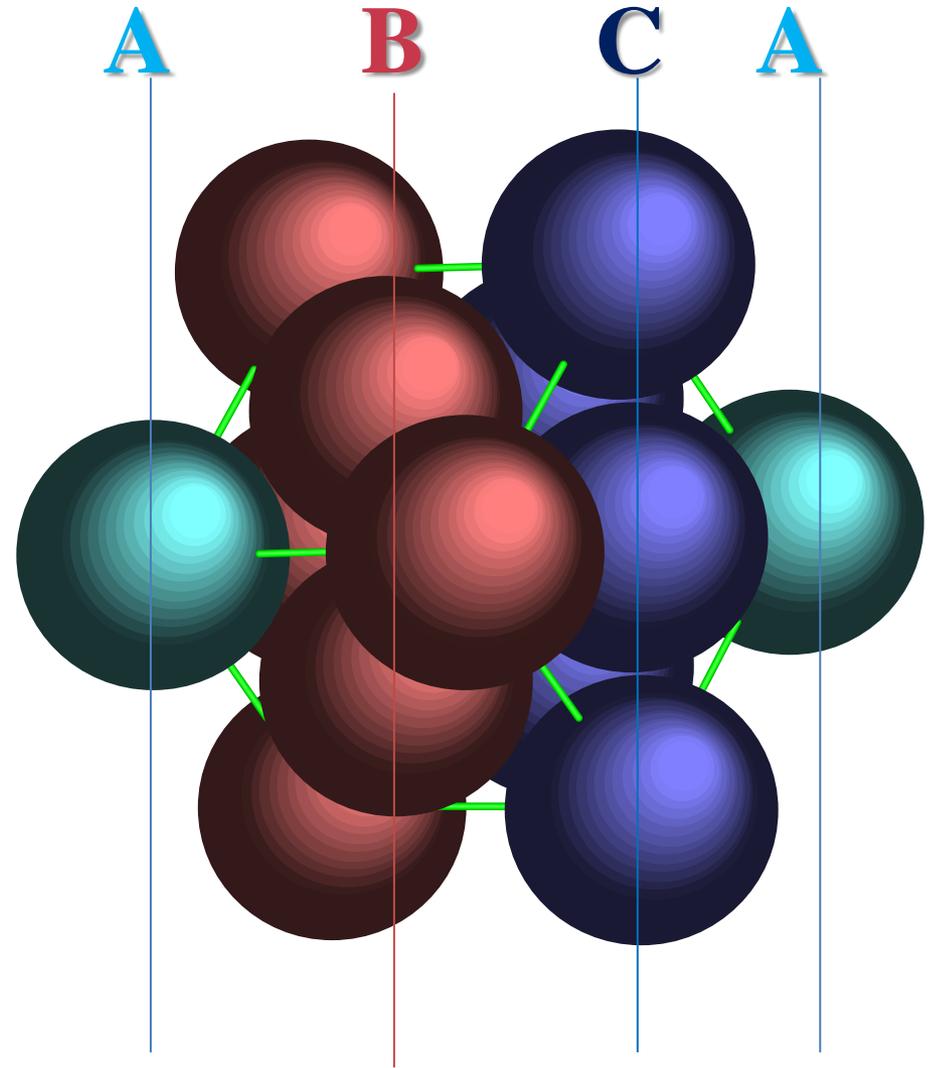
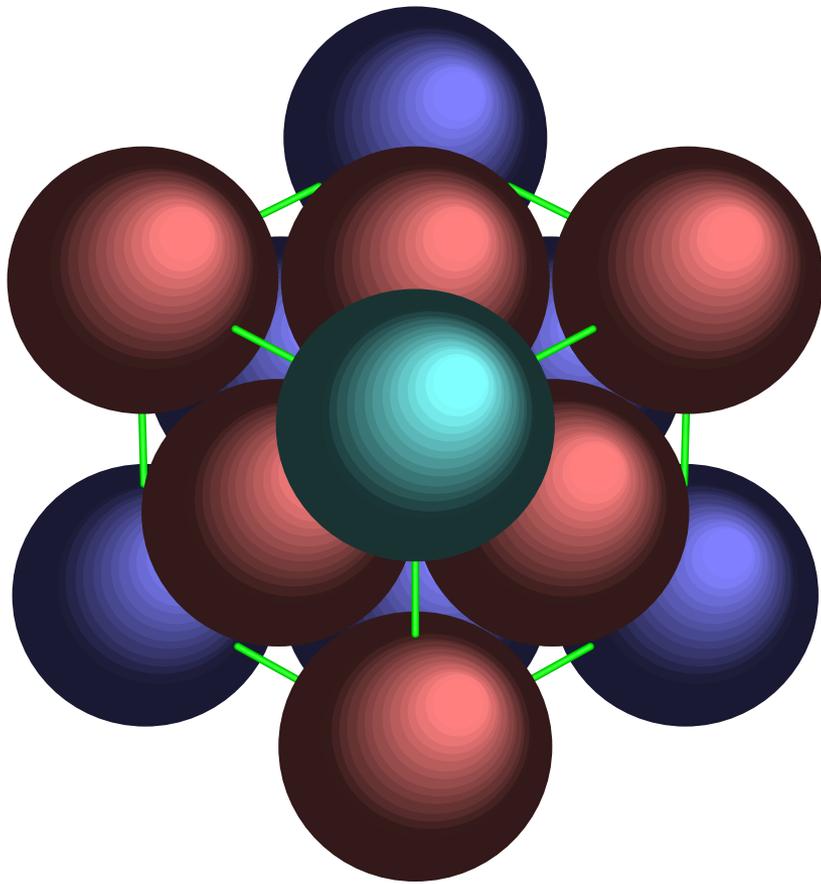
$$\frac{r_{anion}}{r_{cation}} = \frac{1,81}{0,98} = 1,85$$

Ce rapport ne vérifie pas la première inégalité, le chlorure de sodium ne peut pas cristalliser dans un réseau cubique simple.

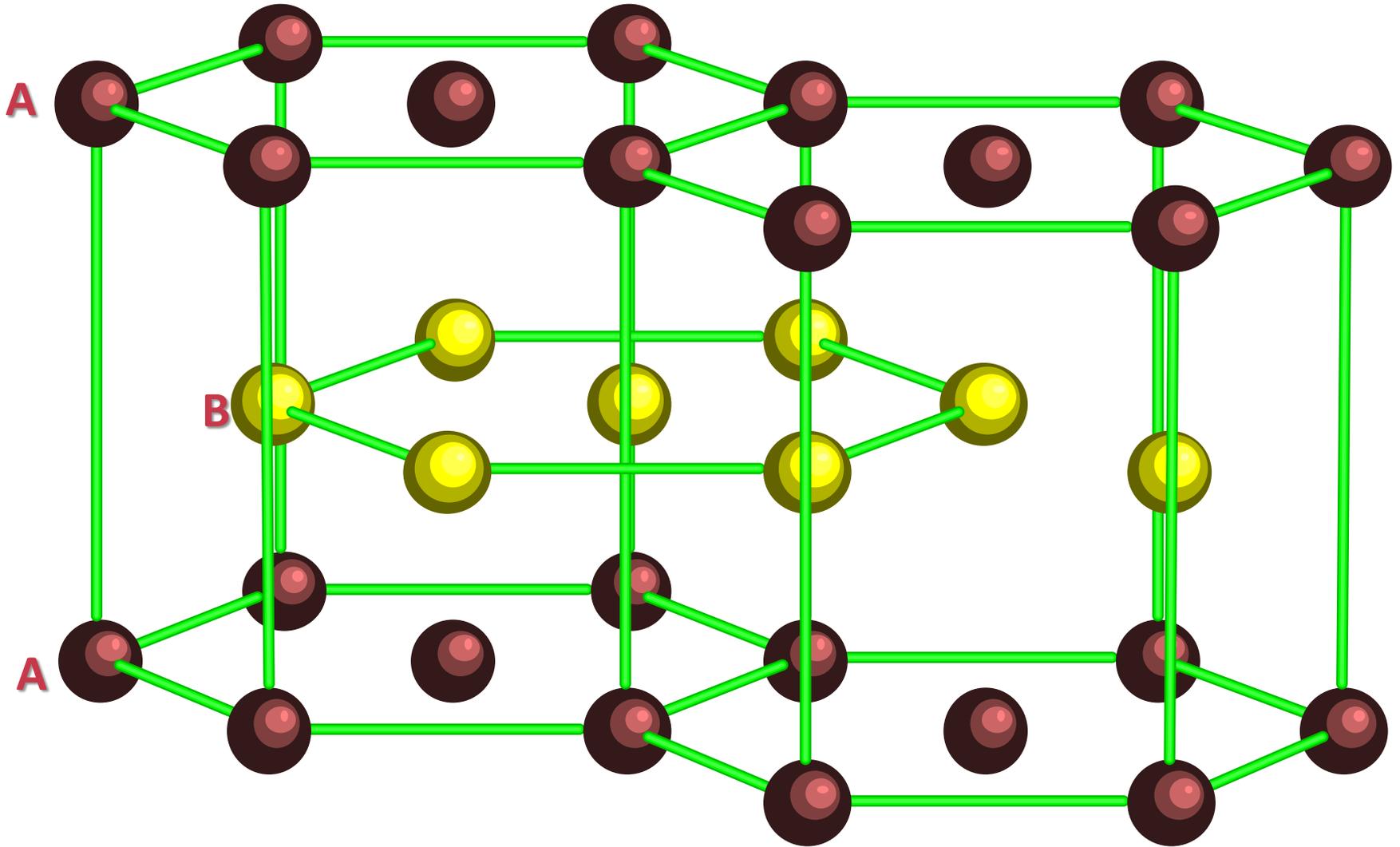
3. Empilements compacts

Il existe deux manières d'empiler **régulièrement** des sphères égales de manière à minimiser le volume occupé, l'une du type **ABCABC...** conduit à une **structure à symétrie cubique** (réseau cubique à faces centrées) et l'autre du type **ABABAB...** qui conduit à une symétrie hexagonale, on l'appelle **structure hexagonale compacte (TP 2)**.

Dans un empilement compact le taux de remplissage (ou compacité: rapport du volume occupé par les sphères au volume total) est de **74%**.



Empilement compact des plans dans le réseau C.F.C



Empilement ABAB dans une structure hexagonale compacte

4. Structures usuelles

Ce sont les structures qui seront étudiées dans le (TP 2).

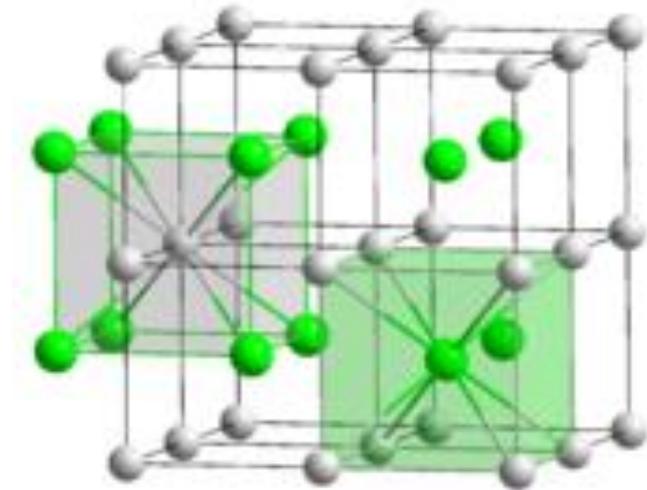
4.1 Structure du chlorure de césium

Le réseau de Bravais est cubique simple.

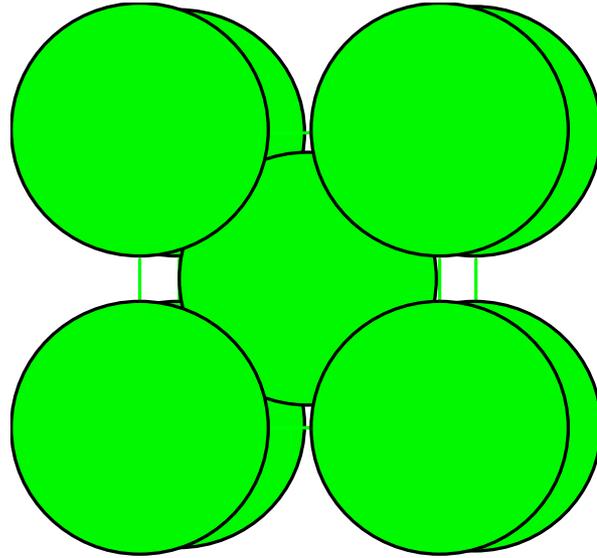
Le motif est constitué de deux ions:

1 ion Cl^- $(0,0,0)$

1 ion Cs^+ $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$



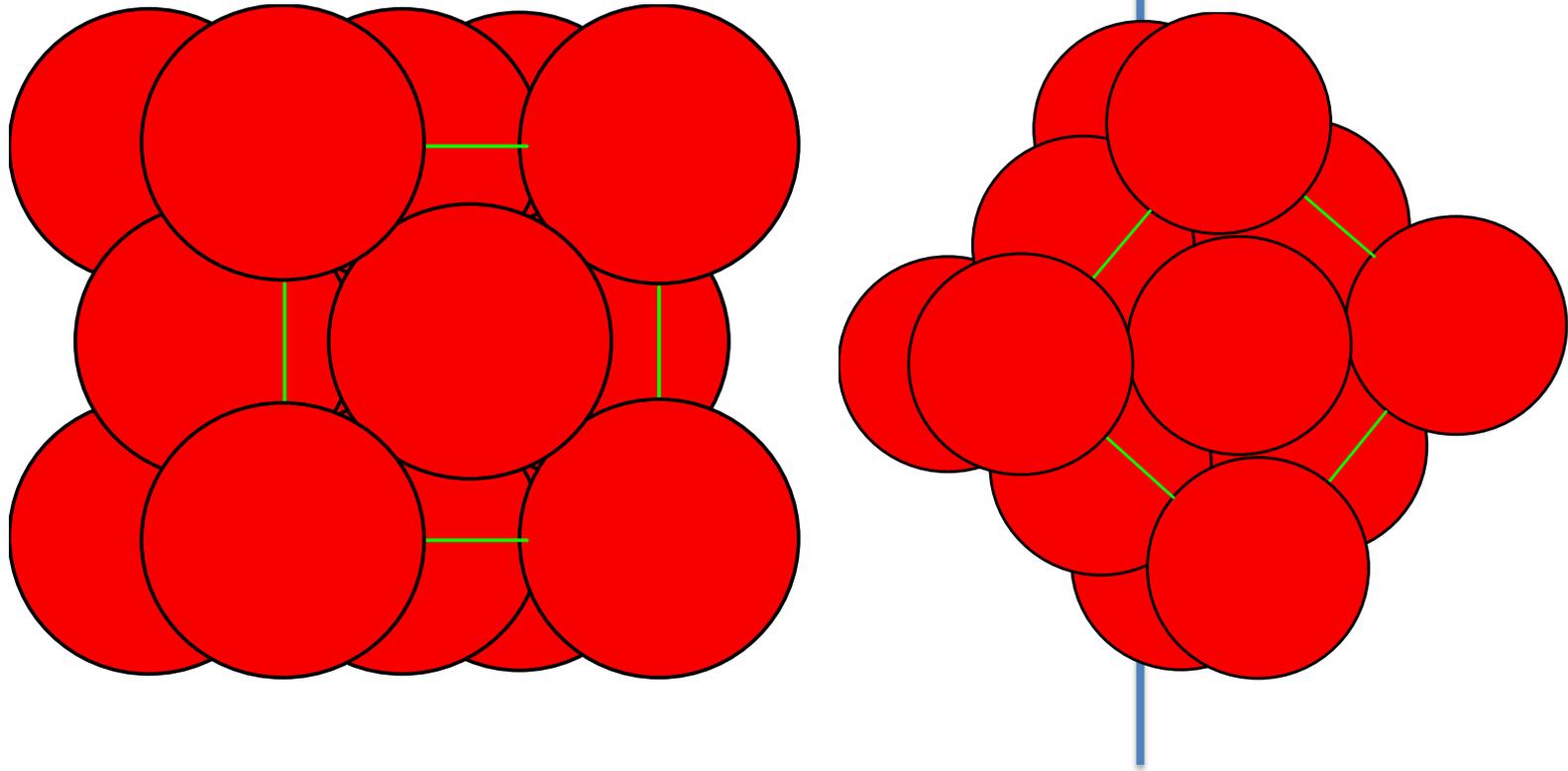
4.2 Structure des métaux alcalins



Le réseau de Bravais adopté par les métaux alcalins (ainsi que certains métaux de transitions) est **cubique centré**.

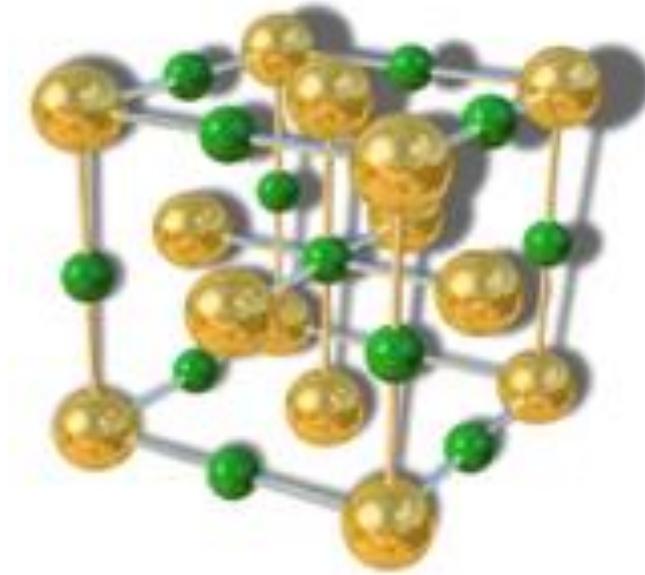
Le motif est constitué de deux atomes: 1 atome en $(0,0,0)$ et 1 atome en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

4.3 Structure du cuivre



Le réseau est **cubique à faces centrées**. Le motif est constitué d'un atome de cuivre en **(000)**.

4.4 Structure du chlorure de sodium

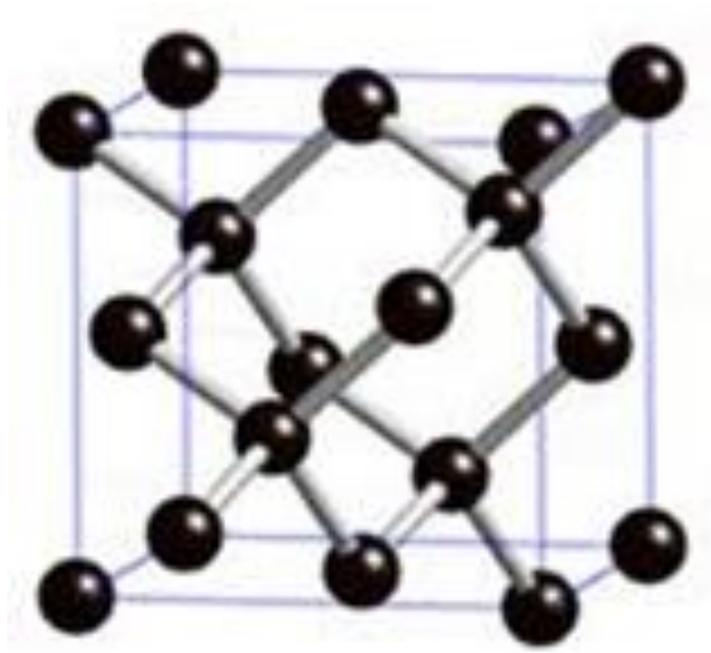


Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées.
Le motif est formé de deux ions:

1 ion Cl^- en $(0,0,0)$

1 ion Na^+ en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

4.5 Structure du diamant



Le réseau de Bravais est **cubique à faces centrées** . Le motif est formé de deux atomes:

1 atome C $(0,0,0)$

1 atome C $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$

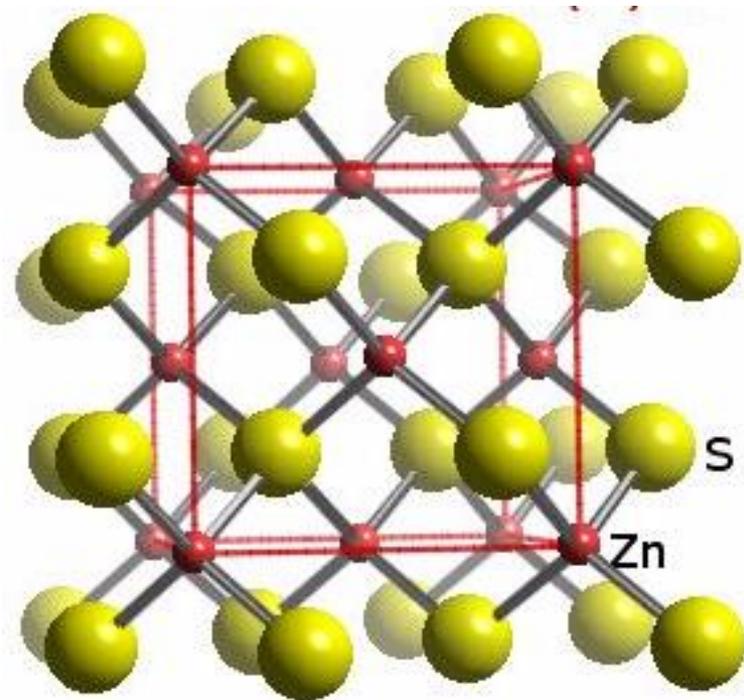
4.6 Structure Blende

C'est la structure du sulfure de zinc ZnS qui est une structure voisine de celle du diamant. Les ions S^{2-} occupent les nœuds du réseau CFC et les ions Zn^{2+} la moitié des sites tétraédriques du réseau.

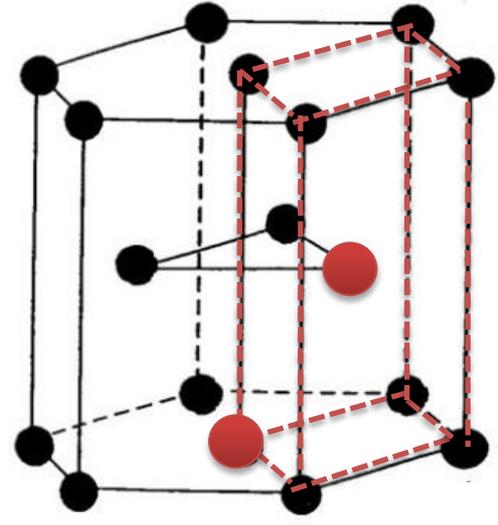
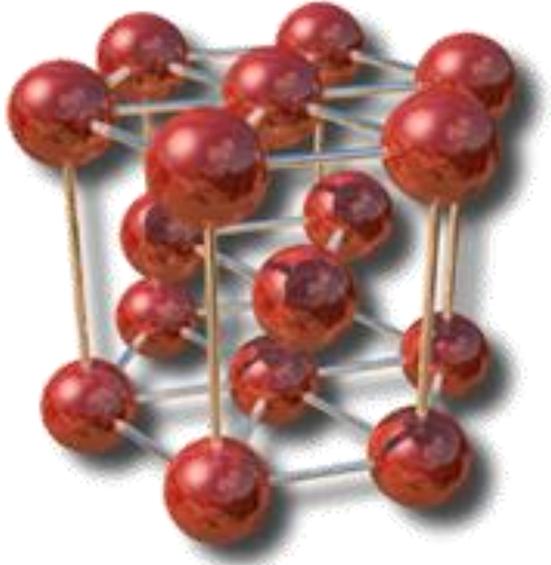
Le motif est formé de deux atomes:

1 atome Zn $(0,0,0)$

1 atome S $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$



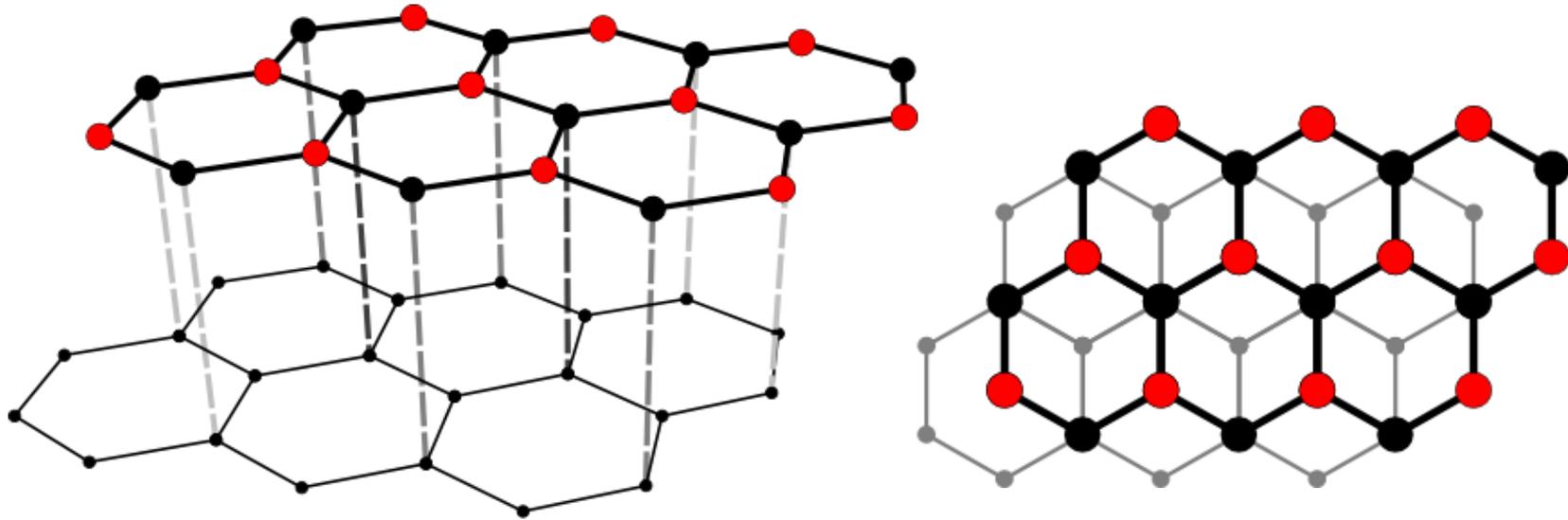
4.7 Structure du magnésium



Le réseau de Bravais est **hexagonal primitif**. Le motif est formé de deux atomes:

- 1 atome Mg $(0,0,0)$
- 1 atome Mg $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$
- Nœud du réseau hexagonal

4.8 Structure du graphite

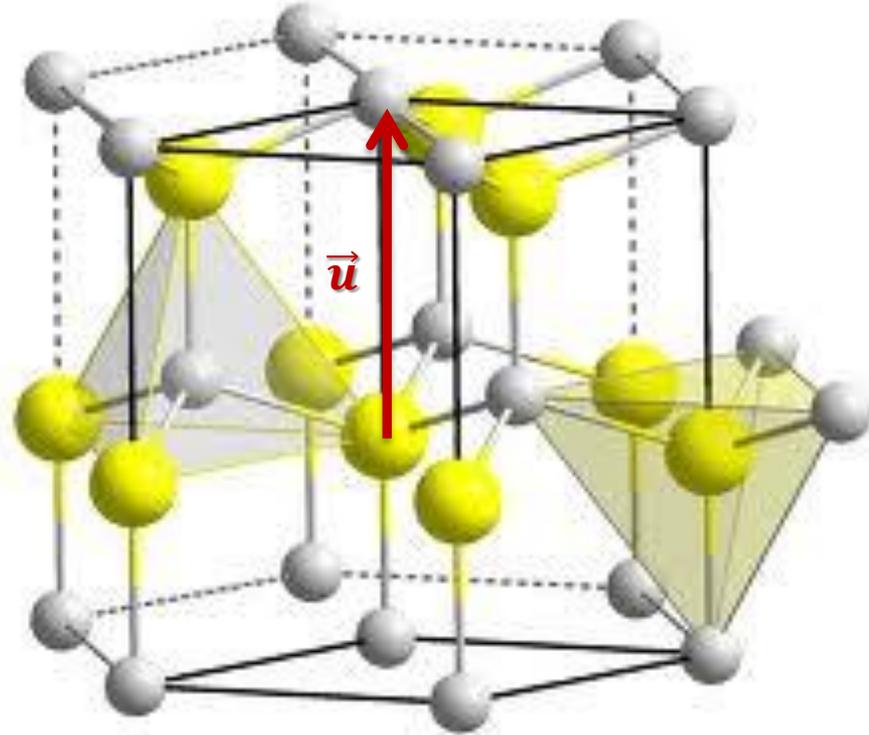


Dans la forme α , le réseau est hexagonal simple avec un motif de 4 atomes. Les atomes sont disposés selon des plans parallèles (plans réticulaires pour lesquels la densité surfacique d'atomes est maximale).

4.9 Structure würtzite

La structure würtzite est la variété hexagonale du ZnS cubique. Les ions S^{2-} forment une structure HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques. Les cations Zn^{2+} forment une structure HC analogue à celle des anions S^{2-} mais décalée par une translation de type vecteur :

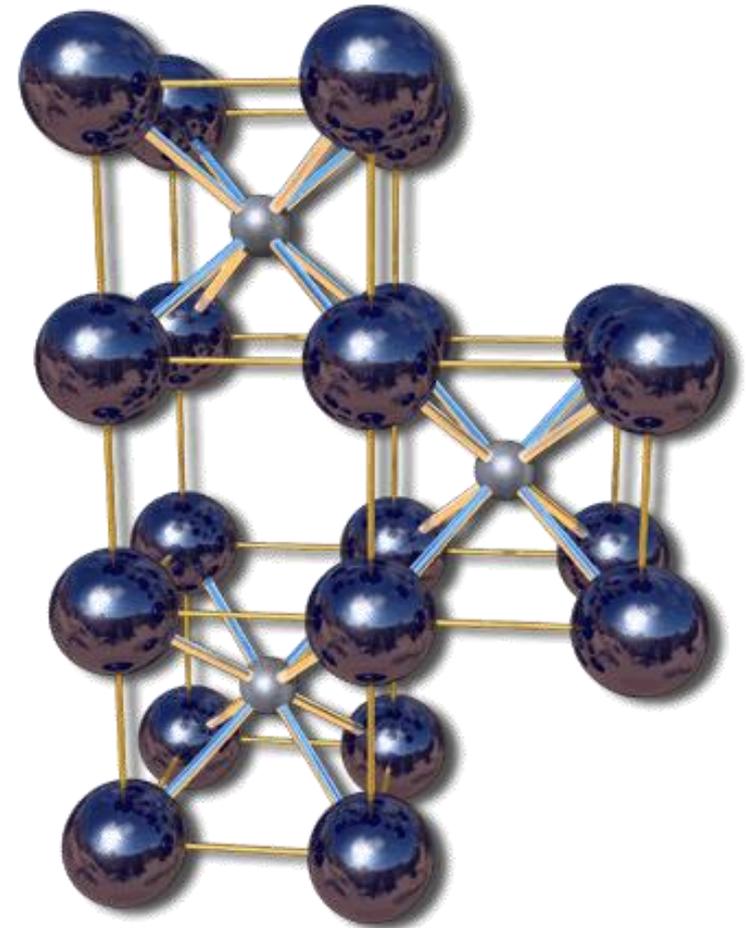
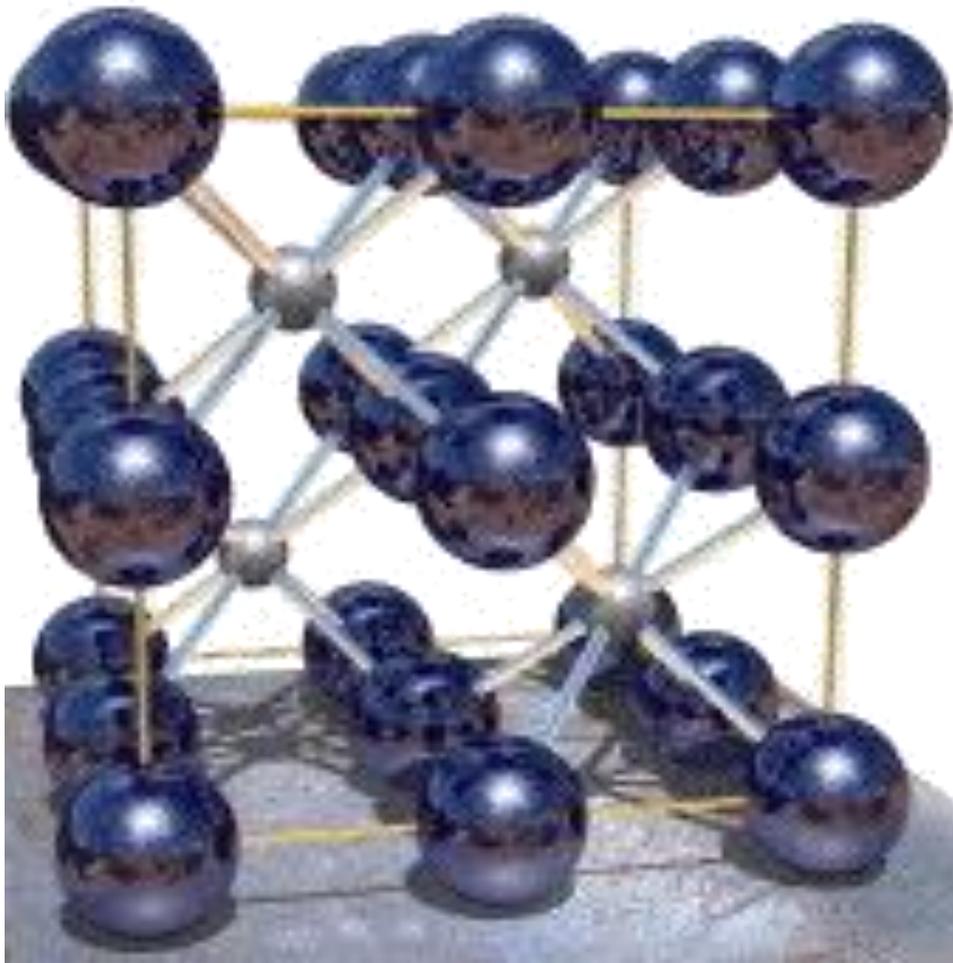
$$\vec{u} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{5}{8} \end{pmatrix}$$



5. Structures particulières

5.1 Structure Fluorine type AX_2

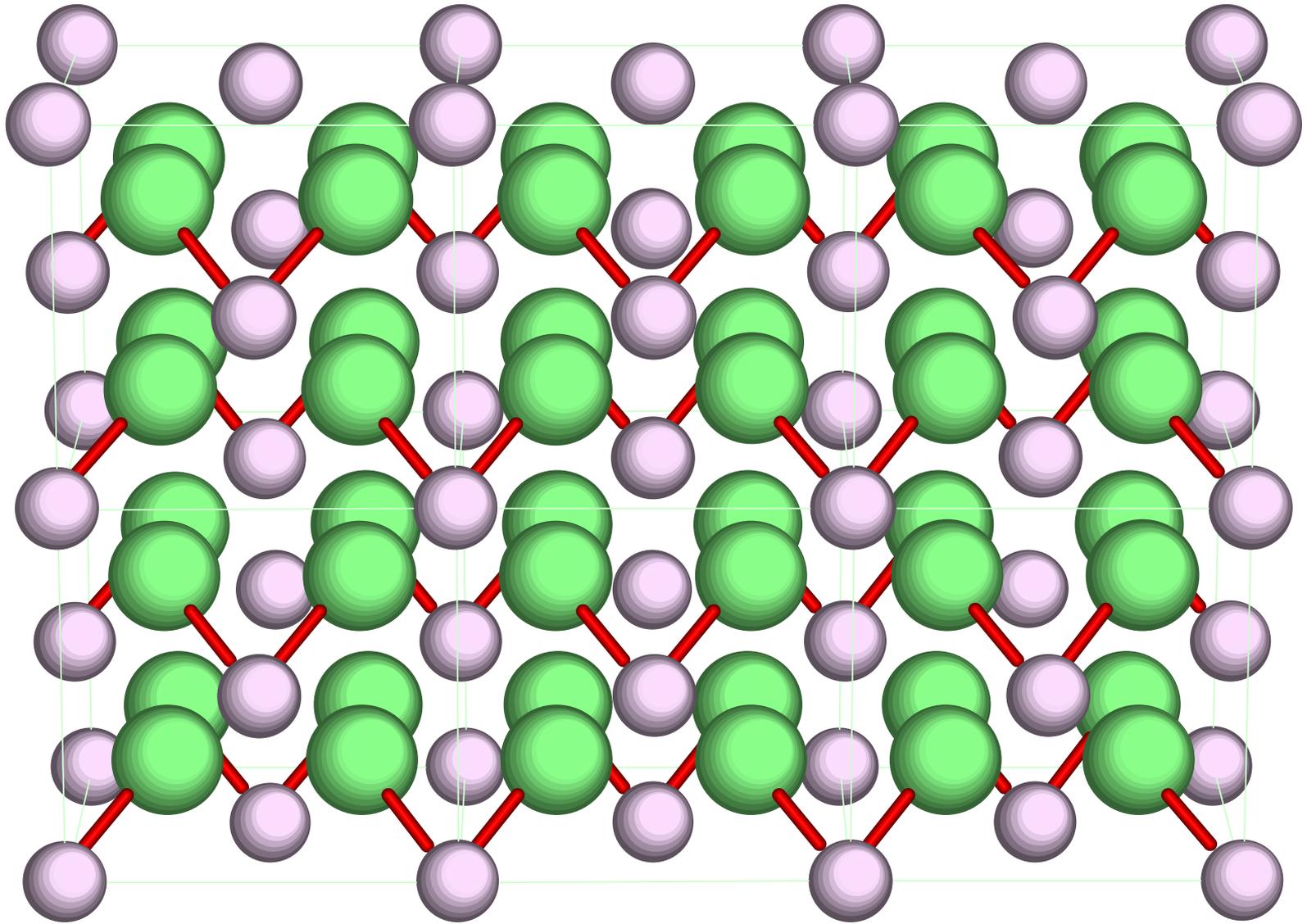
Elle est apparentée à la structure du fluorure de calcium CaF_2 , les ions fluor occupent les **sommets**, les **centres des faces**, les **milieux des arêtes** et le **centre de la maille** d'un cube d'arête a . Les ions calcium occupent la moitié des sites cubiques. Ils ont donc une **coordination 8**. Chaque fluor est entouré par quatre atomes de calcium qui forment un tétraèdre (coordination 4). La maille contient **quatre** groupements CaF_2 . On observe une alternance de sites cubiques (sites de coordination 8) occupés par les cations calcium (en gris), et de sites cubiques vides. Un site sur deux est occupé par les cations calcium.



Représentation de la structure Fluorine origine sur le fluor.

On peut représenter alternativement cette structure en plaçant les **ions calcium** dans un réseau **CFC** et les **ions fluors** au centre de **tous les sites tétraédriques**, comme illustré sur la figure ci-dessous. Cette représentation met en évidence la symétrie cubique à faces centrées mais illustre mal la compacité du réseau des ions fluor ; elle est par contre plus adaptée à la description de composés tels que LiO_2 . On l'appelle structure antifuorine. Les caractéristiques de la structure sont:

Réseau :	cubique F
paramètre de la maille:	$a = 5,363 \text{ \AA}$
Compacité:	$C = 0,641$
Coordinance Ca^{2+} :	8
Coordinance F^- :	4



Représentation de la structure Fluorine origine sur le calcium

5.2 Structure pérovskite type ABX_3

La **structure pérovskite** est la structure apparentée à celle de l'oxyde de titane de strontium ($SrTiO_3$). La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement l'oxygène). La **structure idéale** est **cubique simple** dont laquelle les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique, tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A.

Cependant la structure cubique idéale subit une distorsion (déterminée par le facteur de Goldschmidt t) qui dépend des rayons ioniques des atomes qui la composent.

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

La structure pérovskite est stable pour $0,8 \leq t \leq 1,06$.

t	0,8-0,9	0,9-0,95	0,95-1	1-1,06
Réseau	Orthorhombique	Quadratique	Cubique	Hexagonal

Par exemple le CaTiO_3 subit une déformation orthorhombique de paramètres de maille:

$$a = 5,4338 \text{ \AA} \quad b = 5,4886 \text{ \AA} \quad c = 7,6841 \text{ \AA}$$

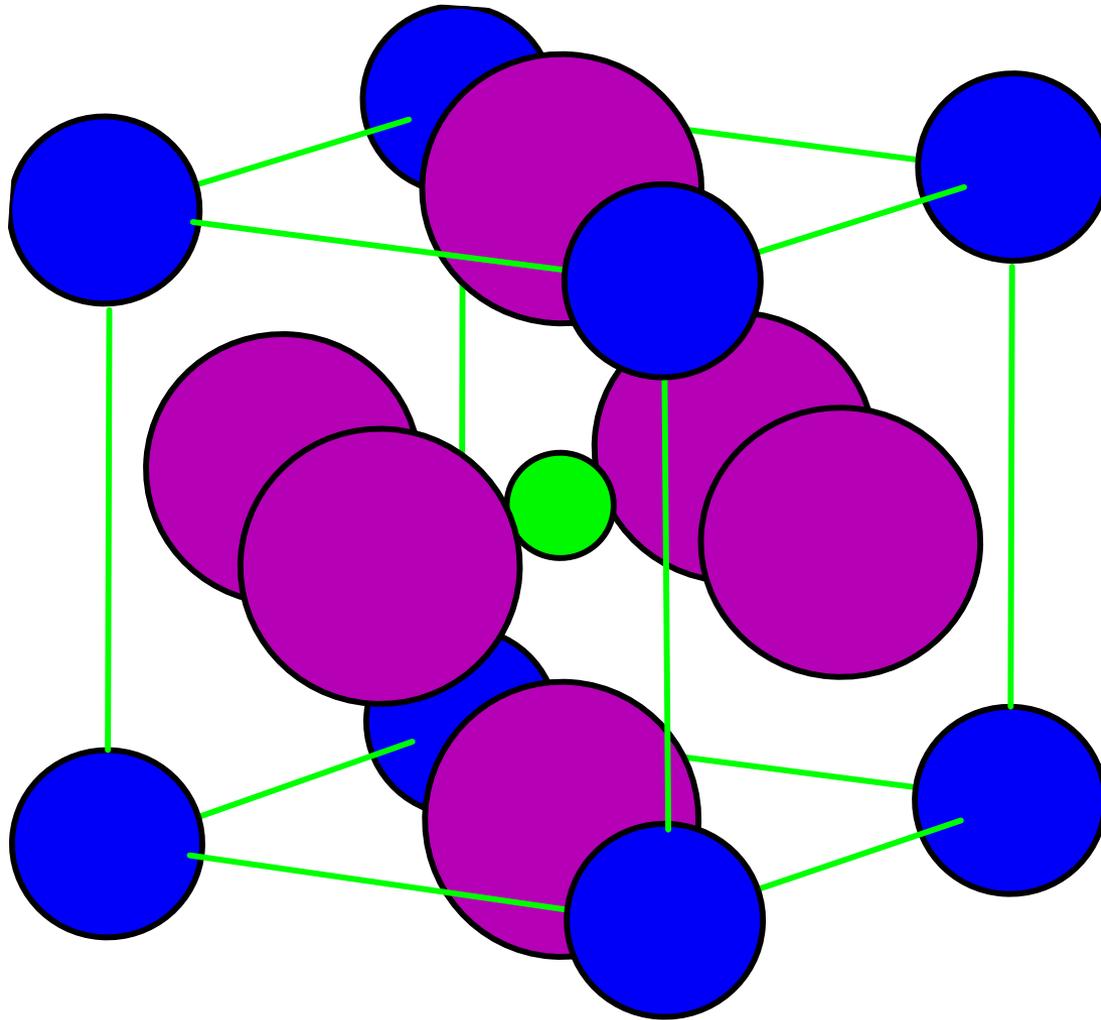
Le composé BaTiO_3 subit une déformation quadratique:

Réseau : quadratique

paramètres de la maille: $a = 3,995 \text{ \AA}$
 $c = 4,034 \text{ \AA}$

Les pérovskites avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques.

Les matériaux de structure pérovskite sont utilisés dans les capteurs, les dispositifs à mémoires (RAM), amplificateurs, piles à combustible, dispositifs électro-optiques et depuis les années 90 comme supraconducteurs à haute température.



Modèle cubique de la structure pérovskite

5.3 Structure spinelle type ABX_4

- La structure spinelle peut se décrire, en terme d'empilement compact, comme un arrangement CFC d'anions (empilement ABC selon la direction [111] de la maille spinelle) dans lequel 50% des sites octaédriques sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétra par le deuxième cation. Chaque maille contient 8 unités formulaires, donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques.

Spinelle direct : le cation trivalent est en site octaédrique uniquement.

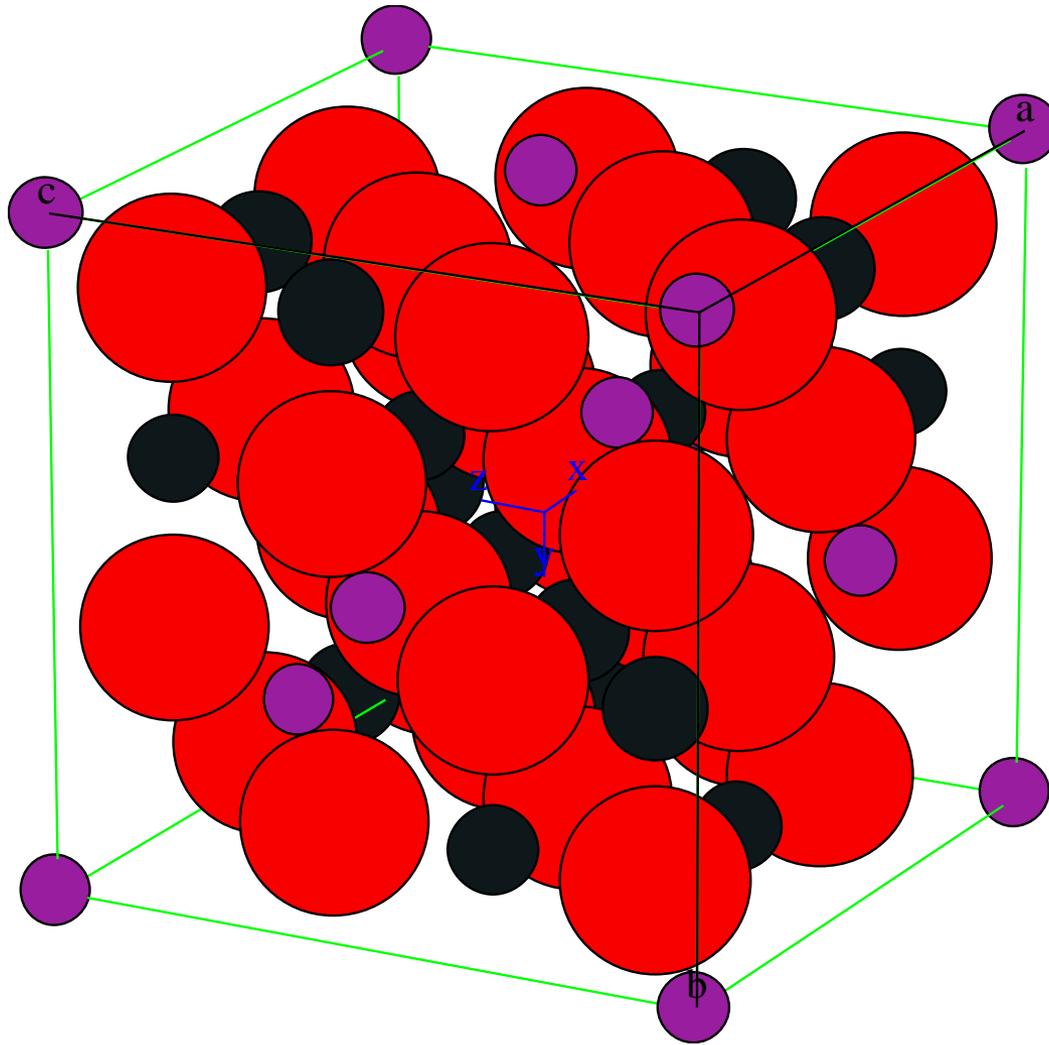
Spinelle inverse : la moitié des cations trivalents se trouve en site tétraédrique .

Dans le autres cas la spinelle est dite **mixte**.

- En fonction de la nature des cations et leur distribution dans les sites tétraédriques et octaédriques, la spinelle peut présenter une grande variété de propriétés **électroniques** et **magnétiques**.
- Les ferrites spinelles de formule générale MFe_2O_4 , où M représente un cation bivalent tel que **Ni**, **Co**, **Cu**, **Zn**, **Fe**, **Mg**..., appartiennent à une structure de symétrie cubique à faces centrées dont la maille élémentaire mesure environ 80 nm et comporte 32 ions oxygène développant 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques qui sont occupés par les cations métalliques. Ce sont surtout les ferrites Mn-Zn et les ferrites Ni-Zn qui sont les plus utilisées.

- Les ferrites sont des **matériaux** idéaux pour **l'électronique** et les **télécommunications** : inducteurs hautes fréquences (HF), transformateurs HF, tores pour tubes cathodiques, bâtonnets d'antennes, mémoires magnétiques non volatiles, microcomposants, filtres LS...

- Certaines ferrites sont utilisées comme peinture magnétique pour les revêtements d'**avions** et de **navires** militaires dits **furtifs**, ces peintures ou couches absorbent une partie des ondes radar et ne laissent sur les écrans qu'une trace très faible ce qui les rend **indétectables**.



Modèle de la structure spinelle AlFe_2O_4

6. Les défauts dans les structures

Le cristal **parfait** n'existe pas réellement. Toute structure cristalline peut comporter des **défauts** dans l'assemblage régulier des atomes, parmi lesquels on peut citer:

– **Défauts ponctuels**: on désigne ainsi toute perturbation de la périodicité cristalline, dont le volume, petit, présente l'ordre de grandeur du volume atomique. Un atome étranger ou **impureté**, une **lacune**, un **interstitiel** et un **agrégat** (association de plusieurs défauts) sont des défauts ponctuels.

– **Dislocations et joints.**

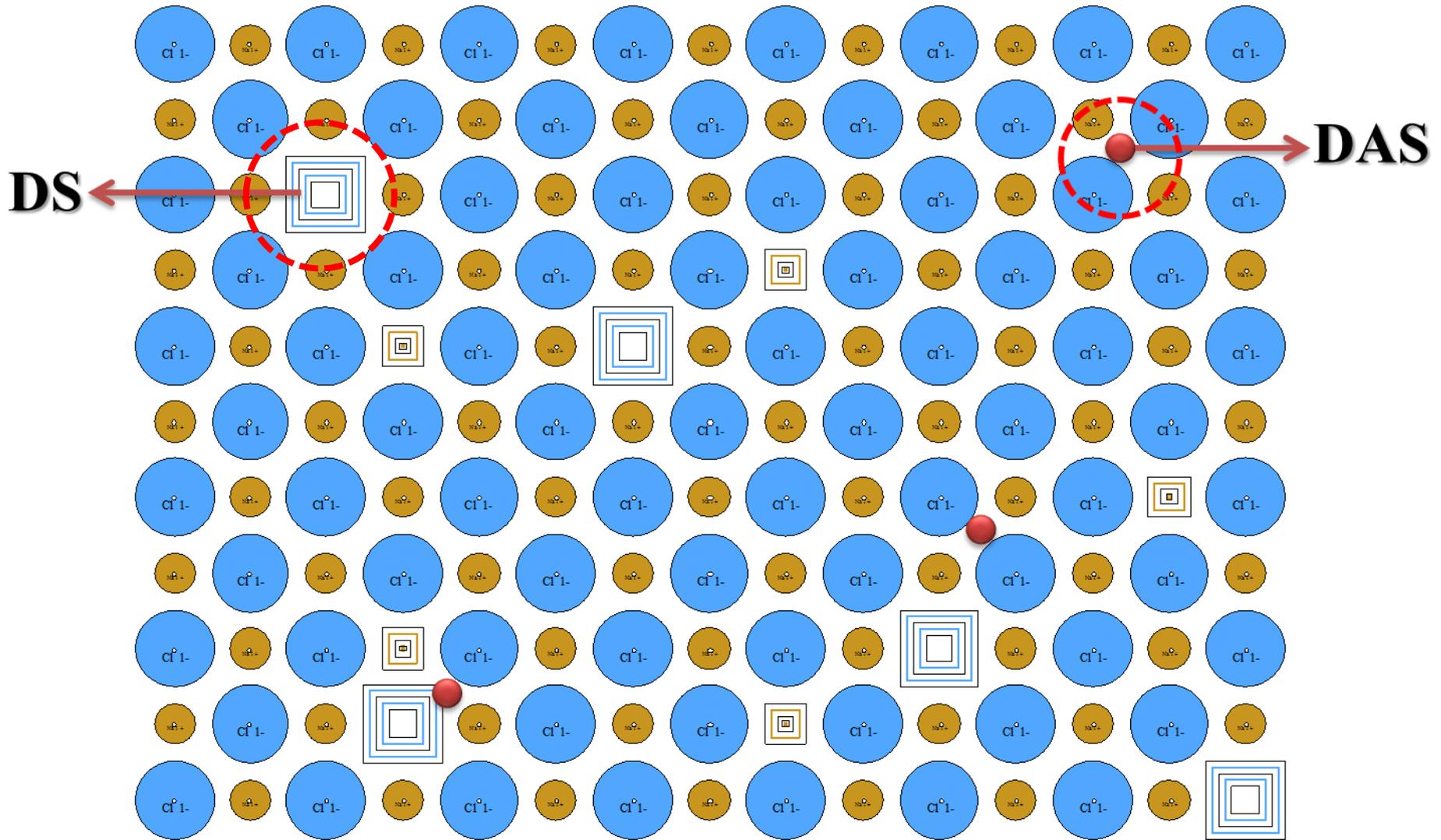
6.1 Défauts ponctuels

On distingue **3** types de **défauts ponctuels**: Schottky, anti-Schottky et Frenkel.

▣ Les lacunes, appelées défauts de **Schottky (DS)**, correspondent à l'absence d'un atome ou d'un ion dans un nœud du réseau.

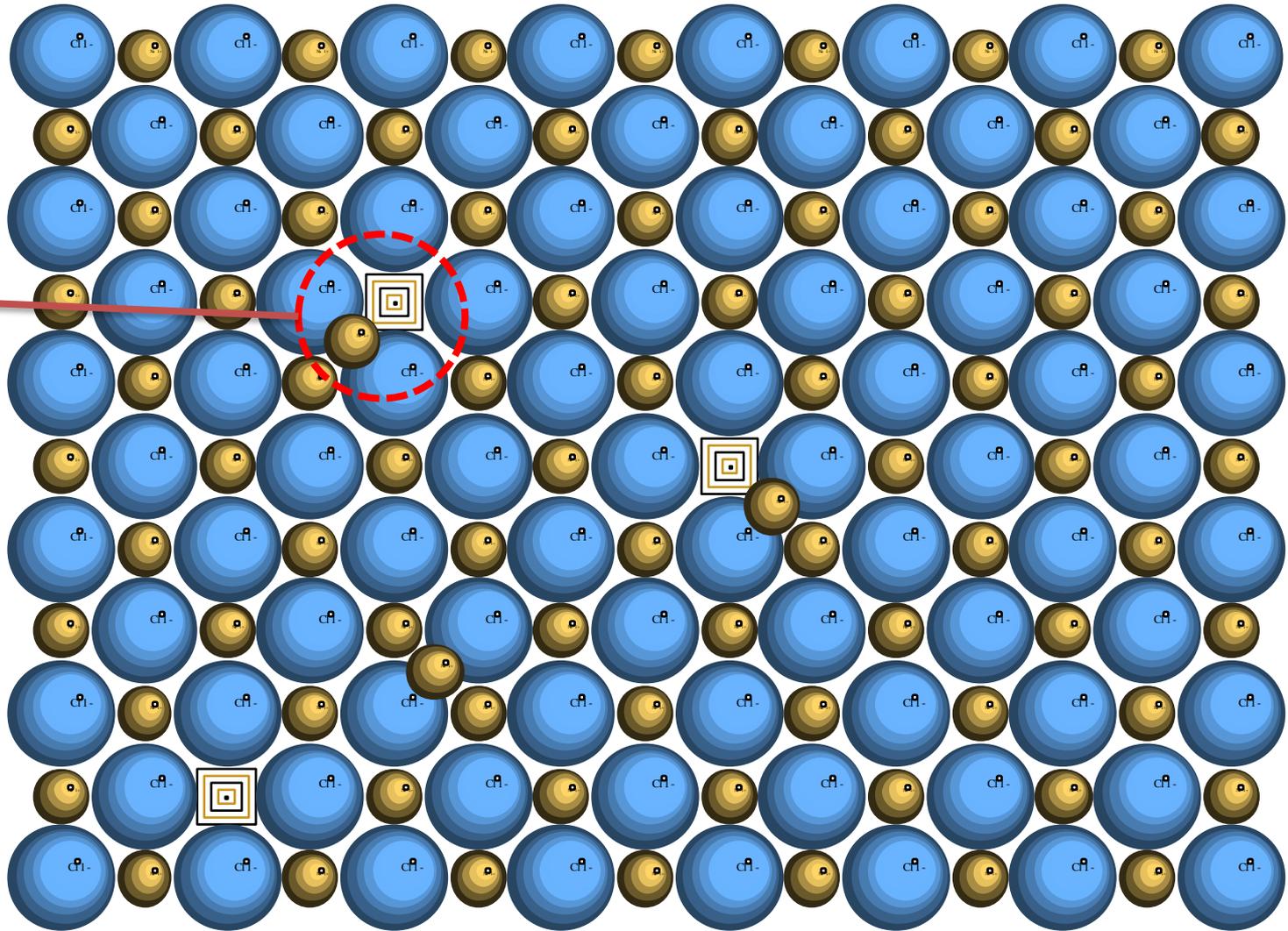
● Les défauts de type **anti-Schottky (DAS)** sont liés à la présence d'un atome ou d'un ion excédentaire qui vient occuper une position interstitielle.

● Les **défauts de Frenkel (DF)** dans lesquels un atome passe d'un site du réseau à une position d'insertion.



Défauts type DS et DAS dans une structure

DF



Défaut de Fränkel dans une structure

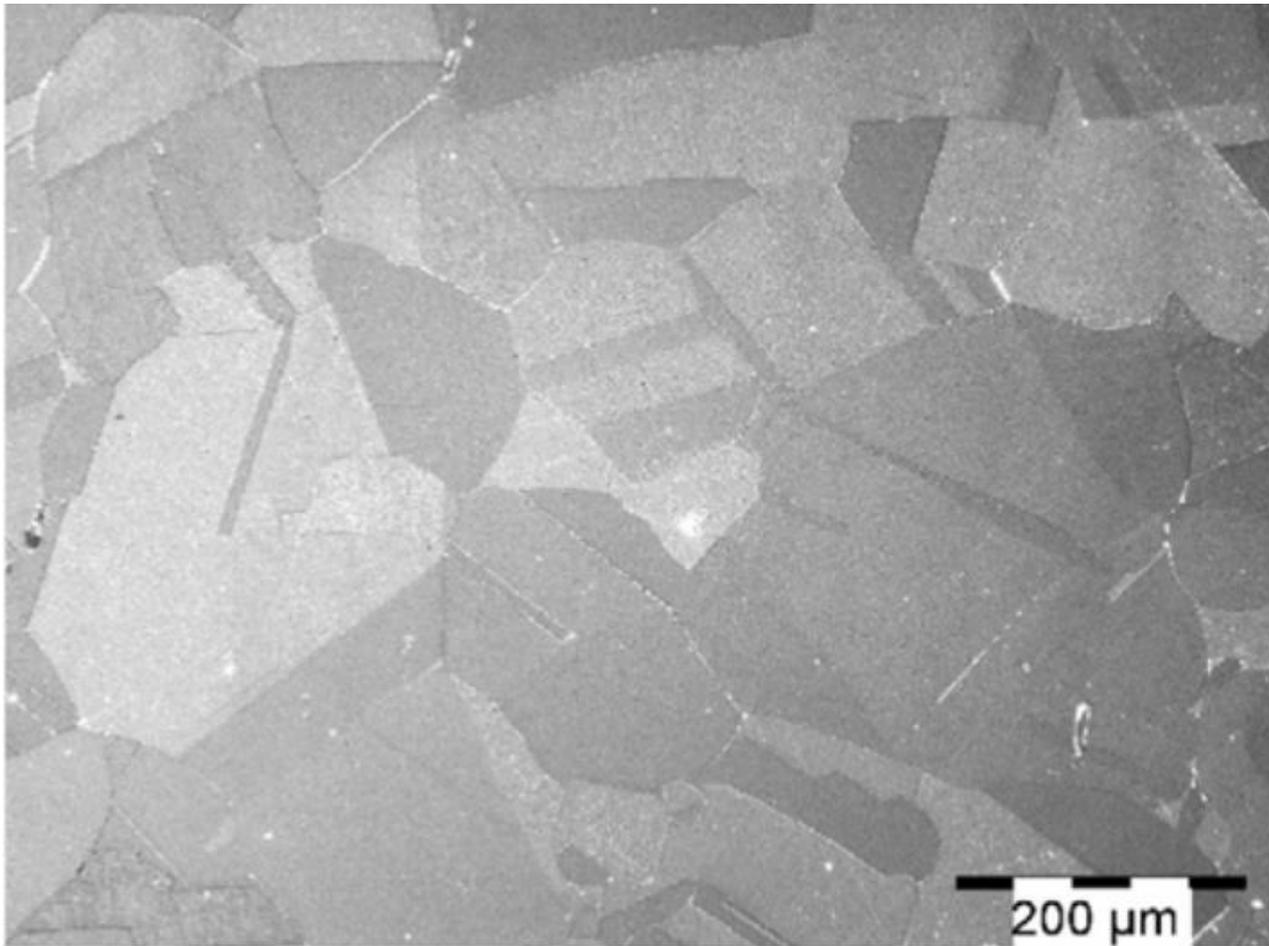
6.2 Remarque importante

Les défauts ponctuels sont **entièrement responsables de la conductivité électrique dans les cristaux ioniques**, et peuvent **changer profondément leurs propriétés optiques**.

6.3 Les joints de grains

Un joint de grain est formé par la **jonction entre deux monocristaux** orientés différemment le long d'une surface plane commune. **Différents types de joints** peuvent être identifiés:

- **Joint de faible désorientation.**
- **Joint de flexion.**
- **Joint de torsion.**

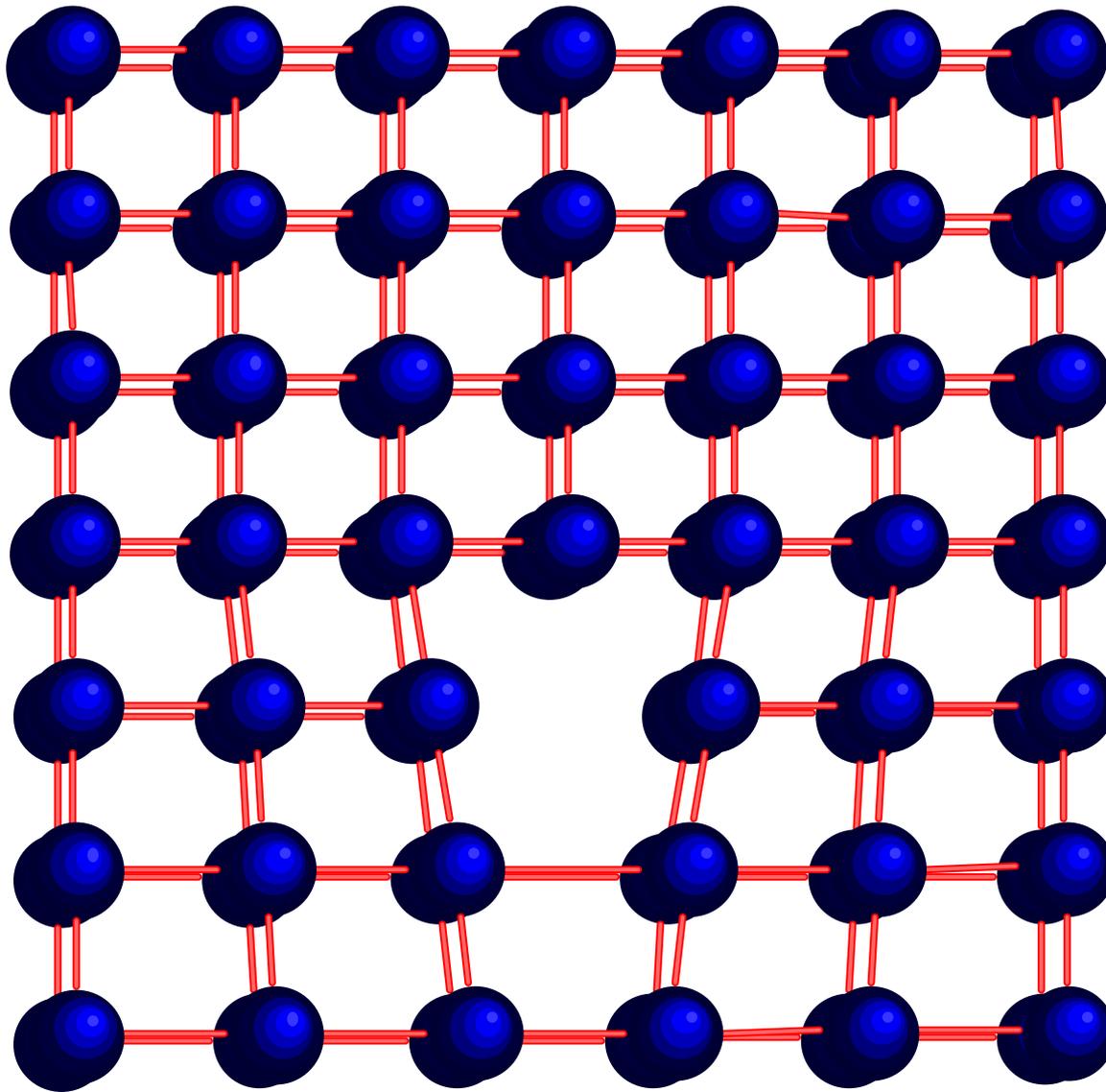


Observation des glissements des joints de grains à l'aide d'un microscope à force atomique

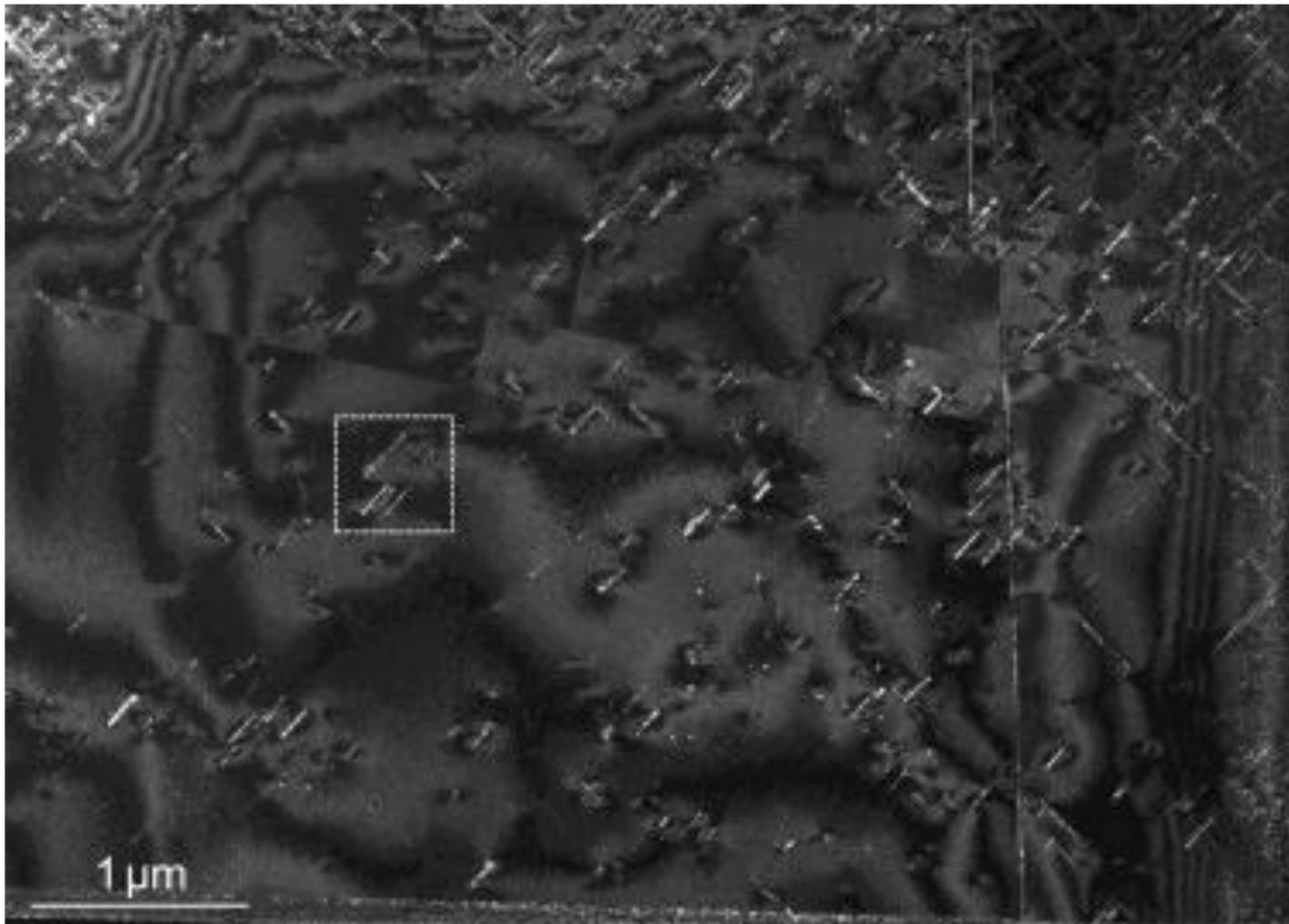
M. Lenci and K. Wolski, *Materials Sciences and Engineering*, volume 556 A (2012) 775

6.4 Les dislocations

Ce sont des **défauts linéaires** qui, bien que probablement absents des cristaux idéaux à l'équilibre thermodynamique, sont presque **invariablement présents** dans n'importe quel échantillon réel. Elles mettent en jeu des **glissements**, le long de plans, à la manière des feuilles d'une rame de papier glissant les unes sur les autres. Les premières **données expérimentales** sur les dislocations furent obtenues à la fin des années 50 grâce au développement de la **microscopie électronique**. Les dislocations sont essentielles pour expliquer la résistance observée des cristaux réels, ainsi que le taux de croissance cristalline.



Représentation schématique d'une dislocation



Analyse de la densité de **dislocations** par microscopie électronique à transmission dans un monocristal SrTiO_3 ($\delta \sim 10^{11}$ lignes. cm^{-2} soit 10^3 lignes. μm^{-2}).

L. Jin et al., *Journal of Ultramicroscopy*, volume 134 (2013) page 77

6.5 Conséquences

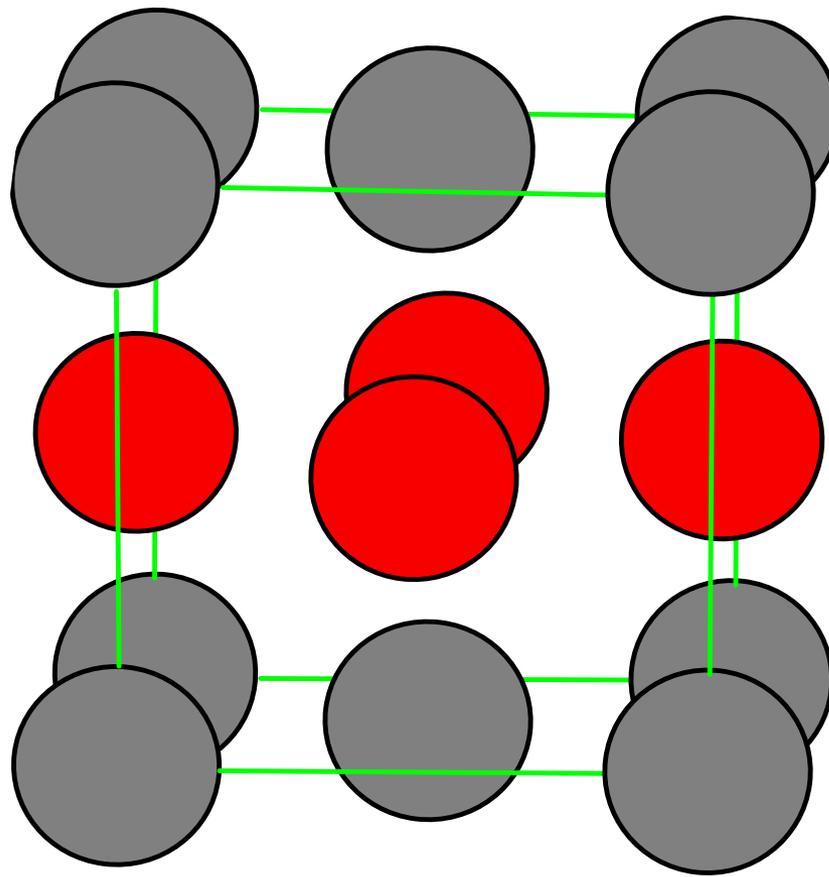
La présence des défauts est un phénomène d'équilibre thermodynamique normal, de sorte qu'ils peuvent être une caractéristique intrinsèque des cristaux réels. Dans le cas des métaux, lorsqu'une pièce **cas**se ou est **corrodée**, c'est toujours à un endroit où le matériau est le plus fragile. Dans la plupart des cas cette fragilité est induite par l'un des défauts cités ci-dessus. La présence des **défauts** est aussi un phénomène **naturel** comme le montre les images suivantes:

7. Alliages

Beaucoup de métaux donnent lieu à la formation d'alliages.

7.1 Alliages de substitution

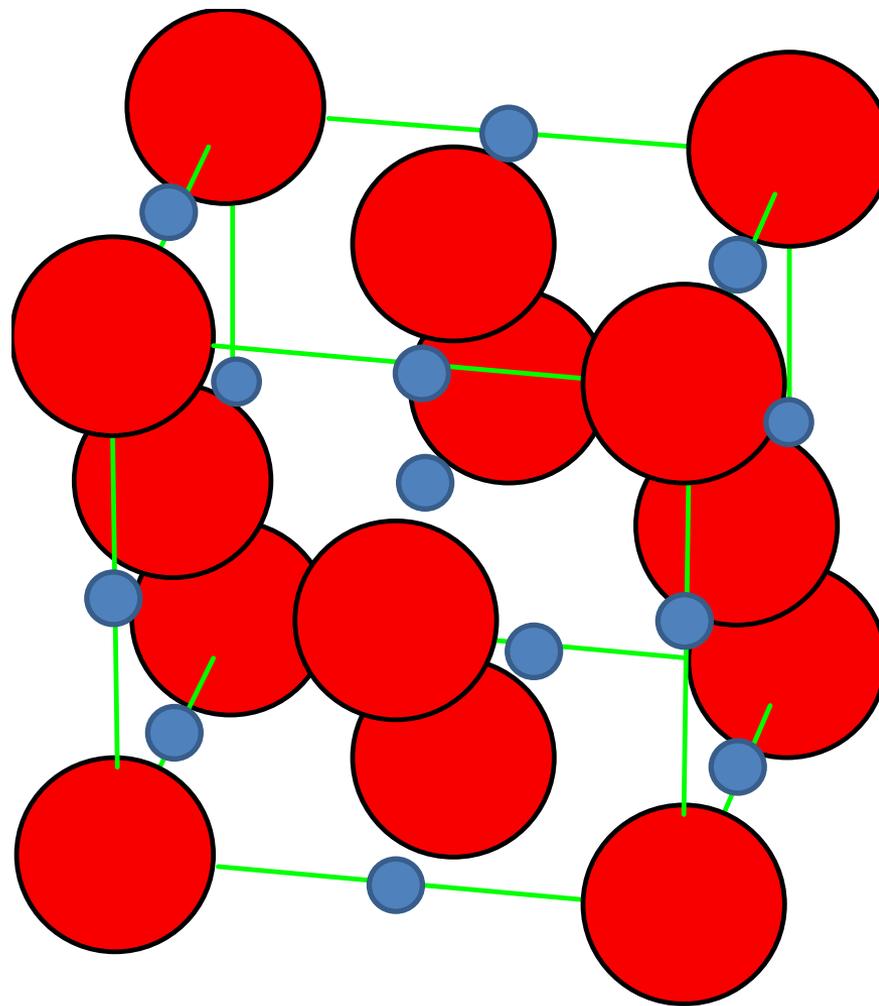
Ils correspondent au mélange de deux métaux possédant la même structure à l'état pur. Ils sont observés lorsque leur **rayons atomiques sont proches** (à moins de 15%) et leurs **électronégativités voisines**. C'est le cas de l'alliage **or/cuivre CuAu** qui peut exister sous deux formes, une forme désordonnée (occupation aléatoire des nœuds par les deux atomes) dont la maille est cubique ($a = 384$ pm), une forme ordonnée (Figure ci-dessous) dans laquelle la maille est quadratique ($a = 398$ pm, $c = 372$ pm).



Dans l'alliage or/cuivre ordonné, les atomes d'or occupent les sommets et les centres des bases alors que les atomes de cuivre occupent le centre des faces du parallélépipède de base carré.

7.2 Alliages d'insertion

Ils apparaissent lorsqu'un des **atomes** est nettement **plus petit** que **l'autre**. Celui-ci peut se loger dans un site du réseau-hôte sans entraîner une déformation trop importante. Les alliages d'insertion les plus fréquents sont issus d'un arrangement de type cubique à faces centrées pour le réseau-hôte, les atomes d'insertion sont disposés dans les sites octaédriques de cette structure. Par exemple le carbure de tungstène est un alliage très résistant utilisé pour les outils de coupe mécanique.



L'alliage carbure du tungstène CW est obtenu par insertion d'atomes carbone dans tous les sites octaédriques du réseau de tungstène.

8. Structures non idéales

Il n'existe pas de preuve générale du fait que le cristal idéal constitue l'état d'énergie minimale des atomes au zéro absolu. Il existe dans la nature de nombreuses structures **régulières** mais non totalement périodiques. Certaines structures non périodiques peuvent être métastables, mais avec des durées de vie très longues.

8.1 Croissance pentagonale

C'est un **empilement dense** de sphères indéformables **autour** d'un axe de **symétrie d'ordre 5**. Elle peut se développer dans l'espace à partir d'un noyau convenable comme pour des diamants synthétiques, des dendrites de cuivre, des whiskers de nickel, fer et platine ainsi que pour des cristaux de cobalt obtenus par réduction du bromure de cobalt CoBr_2 .

8.2 Empilement aléatoire

Il existe des structures formées d'empilements de plans denses et non périodiques (par exemple un empilement du type ACBCAB...) appelés **empilements aléatoires** que l'on rencontre dans certains systèmes comme les **nanoparticules de cobalt**.

8.3 Polytypisme

Il est caractérisé par une séquence d'empilements à **période élevée**, c'est-à-dire la répétition des dizaines de séquences d'empilements réguliers. Par exemple un empilement:

ACBCABAC|**ACBCABAC**|**ACBCABAC**|**ACBCABAC**|...

9. Structures non cristallines

Elles représentent tous les solides non cristallins et désordonnés tels que:

- les verres ;
- les alliages métalliques amorphes ;
- les cristaux liquides, etc.

Les structures non cristallines n'ont pas de signification structurale précise mais désignent une structure «**qui n'est cristalline à aucune échelle significative**». L'ordre principal que représente la structure est imposé par une distance approximativement constante entre atomes ou molécules plus proches voisins (TP 2).

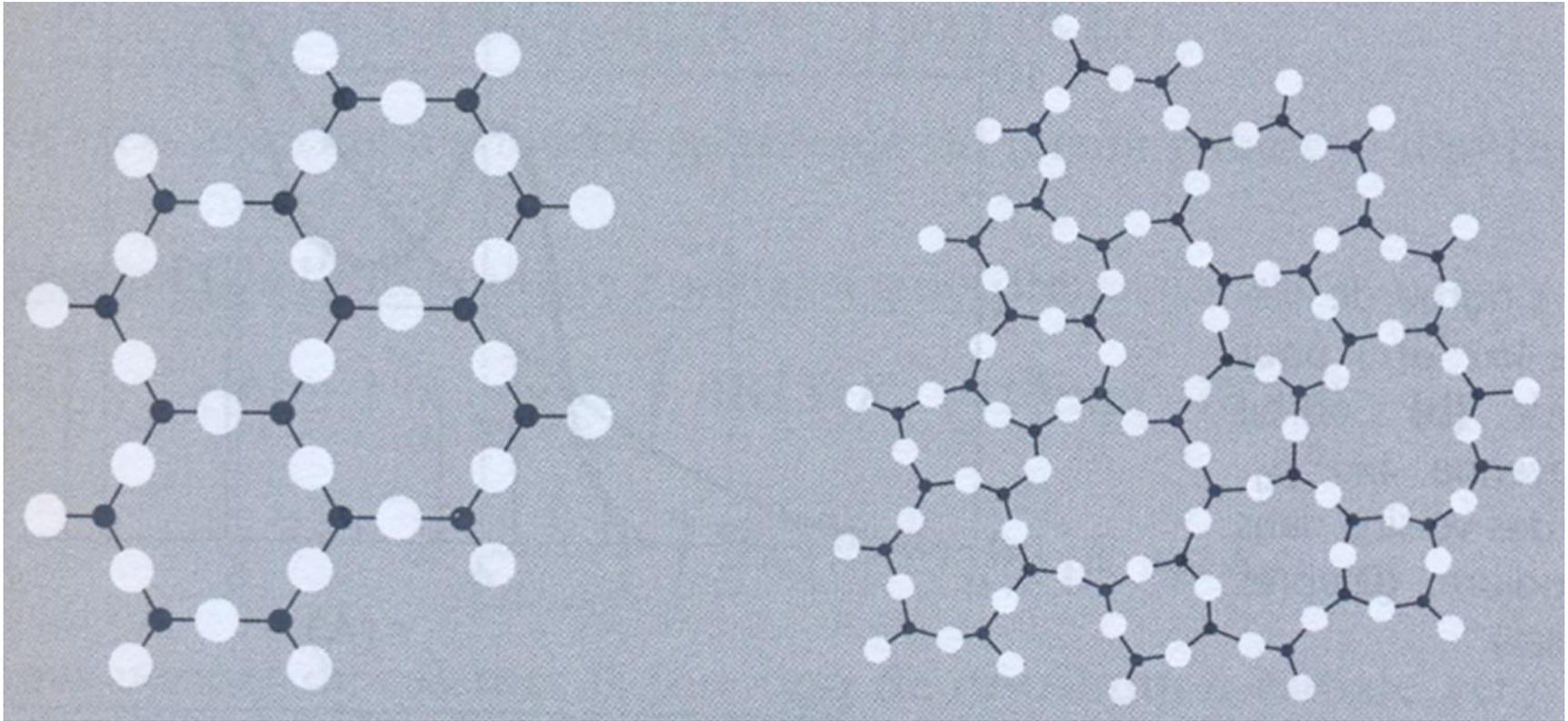


Schéma à deux dimensions illustrant la différence entre la structure d'un cristal répétée régulièrement et le réseau aléatoire continu de la silice SiO_2 .

9.1 Matériaux amorphes

On appelle corps amorphes les substances qui, à l'état condensé, sont dépourvues de structure cristalline mais qui possèdent, à la différence des liquides, une élasticité de forme (leur module de rigidité est non nul) (**Chapitre 7: constantes d'élasticité et ondes élastiques**). Un liquide refroidi devient un solide amorphe lorsque sa viscosité atteint 10^{12} N.s.m⁻². Ceci définit une température de transition vitreuse T_g . Au dessous de T_g on a un liquide ; en dessous un solide amorphe. La transition à T_g n'est pas une transition de phase dans le sens thermodynamique mais elle est introduite pour des raisons pratiques.

Il existe plusieurs méthodes permettant de préparer des matériaux amorphes:

- **la trempe ultrarapide** d'un liquide fondu ;
- **la condensation de vapeurs sur substrat froid par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique.** Ceci permet de fabriquer des couches minces ayant les propriétés de systèmes de basse dimensionnalité (**Chapitre 4: les nouveaux matériaux**);
- **le bombardement ionique ;**
- **l'électrolyse ;**
- **l'amorphisation à l'état solide.**

Les matériaux amorphes comprennent:

- les **verres minéraux**^(ℓ) tel que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 etc. ;
- de nombreux **polymères de poids moléculaire élevé**;
- quelques **éléments chimiques simples**: soufre, sélénium, silicium germanium ;
- les **alliages métalliques** amorphes (appelés aussi les verres métalliques) destinés aux applications en électrotechnique. Ils peuvent être séparés en trois groupes selon leur composition : les alliages riches en fer, les alliages à base de nickel et de fer ainsi que les alliages à base de cobalt: $\text{Fe}_{80}(\text{B},\text{Si},\text{C})_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{14}\text{P}_6$ et $\text{Co}_{72}\text{Fe}_1\text{Mn}_4\text{Si}_{14}\text{B}_9$.

^(ℓ) **Eugen Axinte**; Materials and Design volume 32 (2011) page 1717

9.2 Cristaux liquides

Il existe des liquides, au sens ordinaire de ce mot (substances de faible viscosité, épousant dans un temps court en regard de temps d'observation la forme du récipient qui les contient) qui présentent un certain degré d'ordre. Ce sont les "**cristaux liquides**". Ce sont des matériaux **mésomorphes**, c'est-à-dire qu'ils présentent à la fois les caractéristiques des liquides et des solides. Ils sont constitués de molécules dissymétriques comportant une partie rigide et une partie flexible. Ils possèdent un moment dipolaire, ce qui permet de les assimiler à un **dipôle électrique permanent** et dont les propriétés optiques peuvent être modifiées avec un champ électrique^(ℓ).

^(ℓ)<http://www.larecherche.fr/idees/back-to-basic/cristaux-liquides>

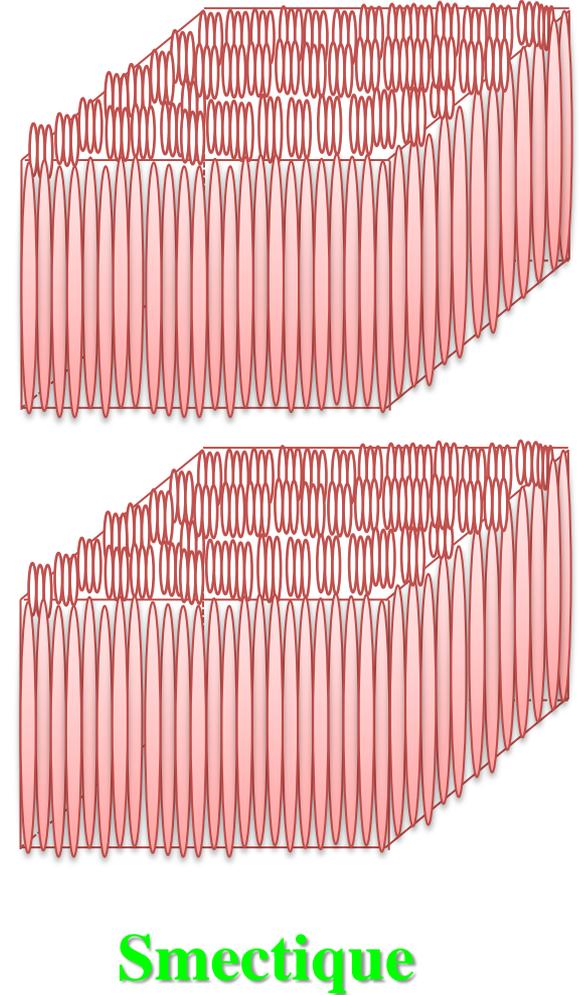
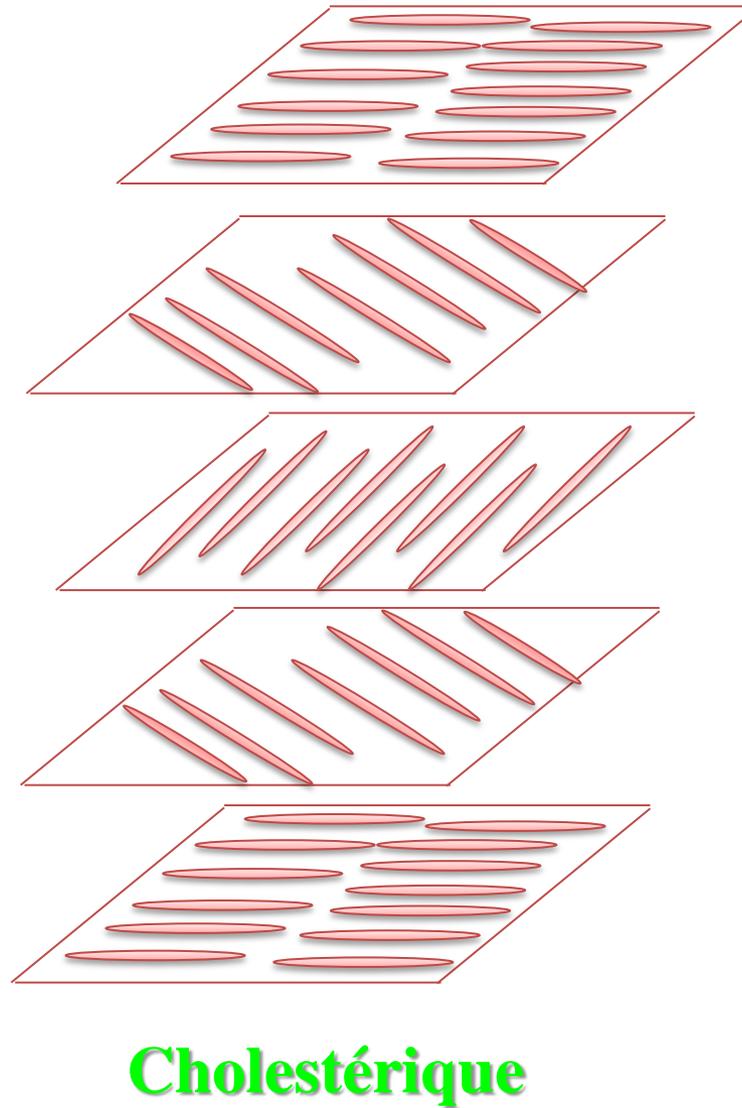
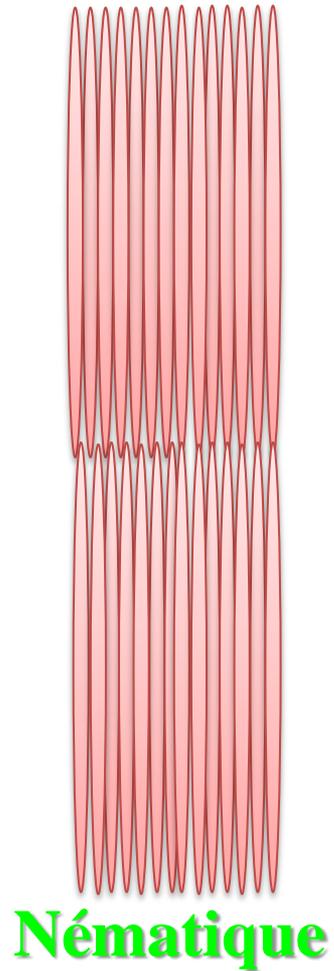
Les cristaux liquides se présentent généralement sous l'une des trois phases suivantes:

- **Phase nématique:** toutes les molécules possèdent une orientation caractérisée par l'absence d'ordre de position. Seul l'ordre d'orientation est présent et caractérisé par une direction moyenne.

- **Phase cholestérique:** l'orientation des molécules est la même dans un plan mais change d'un plan à l'autre. Le vecteur directeur possède une orientation périodique hélicoïdale dont le pas dépend de la température.

- **Phase smectique:** elle possède un ordre de position à une seule dimension, le matériau étant stratifié en couches pouvant glisser les unes par rapport aux autres. Dans chacune des couches, les molécules possèdent la même orientation.

Les différentes phases des cristaux liquides



Le premier cristal liquide, le **benzoate de cholestéryl**, fut étudié par l'autrichien F. Reinitzer en 1888 qui nota que ce composé possédait **deux points de fusion** différents. En chauffant le benzoate de cholestéryl solide celui-ci devient un liquide opaque à 149 °C et redevient transparent à 179 °C. Le premier panneau d'affichage à cristaux liquide a été mis au point par la société suisse Hoffmann-Laroche en 1971 et le **premier écran plat LCD (Liquid Crystal Display)** fabriqué en 1985.

10. Applications

Application 1 : Stabilité de la structure de CsCl

1. Quel est le réseau de Bravais de cette structure ?
2. Quelle est la coordinance de chacun des atomes de Cs et de Cl ?
3. On pose $x = \frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cl}^-)}$, la stabilité de la structure dépend de x (Devoir 2).
 - a. Si on envisage le contact mixte suivant la diagonale, trouver la relation entre $r(\text{Cs}^+)$, $r(\text{Cl}^-)$ et le paramètre du réseau a .
 - b. La condition de contact anionique se traduit par la relation $a \geq 2 \times r(\text{Cl}^-)$. En déduire un encadrement de la valeur de x .

4. On donne $r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$ et $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$.

a. Calculer la valeur de x .

b. Calculer la valeur du paramètre du réseau a .

c. En déduire la valeur de la compacité C sachant que:

$$C = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r(\text{Cl}^-)}{a} \right)^3 (1 + x^3)$$

- 1.** Le réseau de Bravais de cette structure est cubique simple.
- 2.** La coordinance de chacun des atomes de Cs et de Cl est 8.
- 3.** On suppose le contact suivant la grande diagonale.
 - a.** Le paramètre de la maille est donné par:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r(\text{Cs}^+) + r(\text{Cl}^-))$$

- b.** Les conditions de stabilité s'écrivent:

$$\begin{cases} 2 \times r(\text{Cl}^-) \leq a \\ \frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cl}^-)} \leq 1 \end{cases} \implies \sqrt{3} - 1 \leq x \leq 1$$

5. A partir des valeurs des rayons ioniques on obtient:

a. $x = 0,934$.

b. $a = 404$ pm.

c. La compacité s'écrit en fonction des rayons ioniques et de x :

$$C = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r(\text{Cl}^-)}{\frac{2}{\sqrt{3}} (r(\text{Cs}^+) + r(\text{Cl}^-))} \right)^3 (1 + x^3)$$

$$C = 0,684$$

Application 2 : Alliages de métaux de transition

1. L'argent et le cuivre purs cristallisent dans un réseau compact cubique à faces centrées (c.f.c.).

a. Quelle est sa coordinance ?

b. Calculer les paramètres de la maille et les masses volumique $\rho(\text{Ag})$ et $\rho(\text{Cu})$. Données :

$$r(\text{Ag}) = 144 \text{ pm}, M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1},$$

$$r(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}, M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2. Le cuivre et l'argent donnent des alliages de substitution. Montrer que les alliages Cu-Ag ne peuvent pas être des alliages d'insertion.

3. Pour une composition particulière, l'alliage Cu-Ag peut présenter la structure ordonnée suivante: les atomes d'argent occupent les sommets et le centre des bases, les atomes de cuivre occupent les centres des faces latérales du parallélépipède de base carrée .

a. Dessiner la structure correspondante.

b. Déterminer la composition de l'alliage.

c. Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.

d. Calculer la masse volumique de l'alliage.

1. Dans un réseau cubique à faces centrées l'empilement est compact:

a. La coordinence est 12.

b. Le paramètre a de la maille est :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$a(\text{Ag}) = 407 \text{ pm}$$

$$a(\text{Cu}) = 362 \text{ pm}$$

La masse volumique :

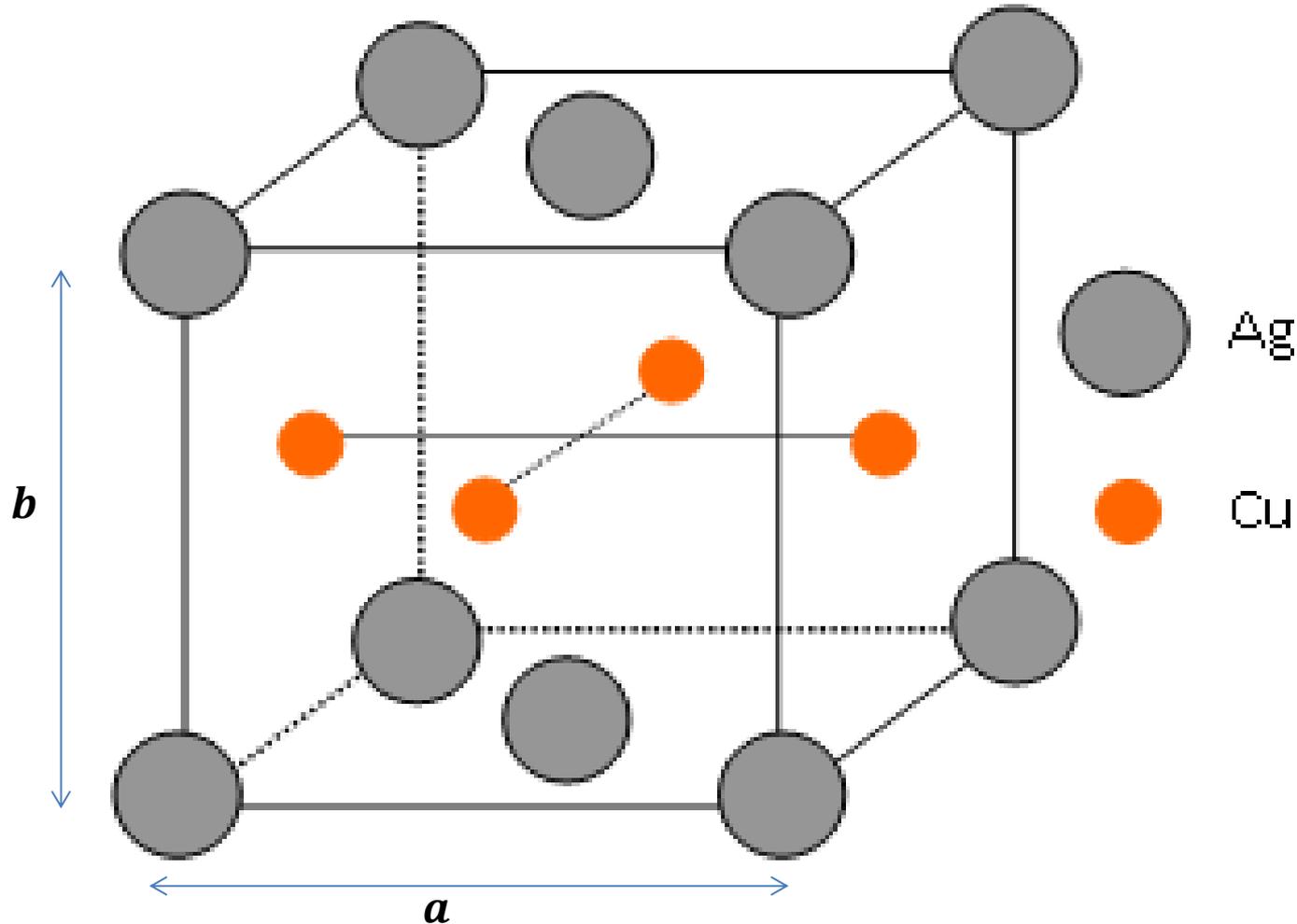
$$\rho = \frac{4M}{N_A a^3}$$

$$\rho(\text{Ag}) = 1,06 \times 10^4 \text{ kg. m}^{-3}$$

$$\rho(\text{Cu}) = 8,89 \times 10^3 \text{ kg. m}^{-3}$$

3. Alliage Cuivre - Argent

a. Schéma de la structure:



b. Composition de l'alliage

$$\left(8(\text{Ag}) \times \frac{1}{8} + 2(\text{Ag}) \times \frac{1}{2} \right) + \left(4(\text{Cu}) \times \frac{1}{2} \right) \\ = 2(\text{Ag}) + 2(\text{Cu})$$

La formule statistique est : **AgCu**

c. Puisque les atomes sont tangents suivant les faces on a deux contacts, le premier entre les atomes d'argent suivant la diagonale dans les surfaces de deux bases et le contact mixte entre le cuivre et l'argent sur les faces latérales. Puisque les atomes d'argent et de cuivre n'ont pas le même rayon ceci entraînera une déformation de la maille suivant l'axe *c*.

Donc on aura:

$$\begin{cases} 4 \times r(\text{Ag}) = a\sqrt{2} \\ (r^2(\text{Ag}) + r^2(\text{Cu})) = \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{4} \end{cases}$$

Ce qui donne:

$$a = 407 \text{ pm}$$

$$b = 361 \text{ pm}$$

d. La masse volumique de l'alliage:

$$\rho(\text{AgCu}) = \frac{2 \times (M(\text{Ag}) + M(\text{Cu}))}{N_A \times a^2 \times b}$$

$$\rho(\text{AgCu}) = 9,52 \times 10^3 \text{ kg. m}^{-3}$$