

# DES SYMÉTRIES AUX PROPRIÉTÉS :

## 2 - LES SYSTÈMES QUADRATIQUE (OU TÉTRAGONAL) ET ORTHORHOMBIQUE

Andrée Harari et Noël Baffier

*Andrée Harari (directeur de recherches du CNRS) et Noël Baffier (professeur des universités) ont effectué leurs travaux de recherche au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Chimie ParisTech et à l'Université Paris 6. Noël Baffier a enseigné la cristallographie et la chimie des matériaux dans ces deux établissements.*

Les systèmes quadratique et orthorhombique possèdent trois angles  $\alpha, \beta, \gamma$ , égaux à  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) mais, dans le système quadratique (ou tétragonal), les paramètres (longueurs d'arête) sont :  $a = b \neq c$ , et dans le système orthorhombique  $a \neq b \neq c$ . La maille quadratique, la plus symétrique, est un prisme droit à base carrée et à faces latérales rectangulaires ; la maille orthorhombique est un parallélépipède trirectangle (forme de la boîte d'allumettes).

Le prisme droit à base carrée du **système quadratique** possède 3 types d'axes de rotation passant par le centre de la maille (Fig. 1) :

- ▶ un axe quaternaire  $A_4$  passant par le milieu de la base carrée du prisme droit,
- ▶ deux axes binaires  $A_2$  passant par les milieux des faces rectangulaires du prisme droit,

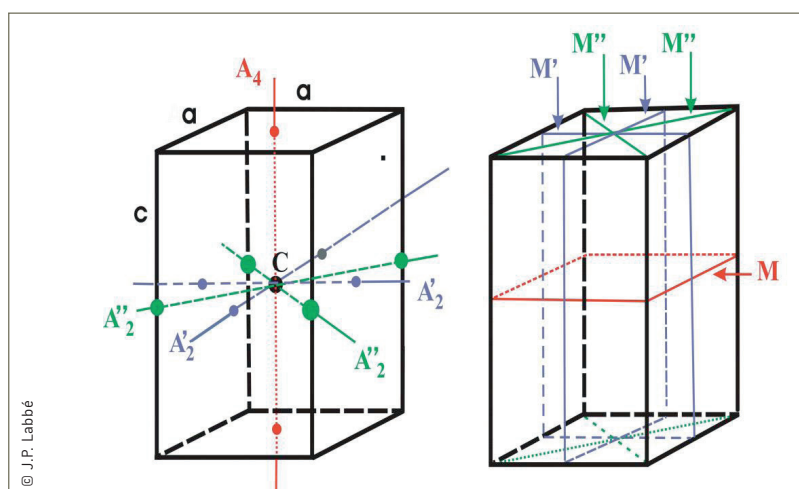


FIGURE 1  
 Éléments de symétrie de la maille quadratique.

- ▶ deux axes binaires  $A''_2$  passant par les milieux des arêtes verticales opposées du prisme droit.

Il possède en outre trois familles de miroirs passant également par le centre de la maille :

- ▶ un miroir M perpendiculaire à l'axe  $A_4$ ,
- ▶ deux miroirs  $M'$  perpendiculaires aux axes  $A'_2$ ,
- ▶ deux miroirs diagonaux  $M''$  perpendiculaires aux axes  $A''_2$ .

S'ajoute enfin la symétrie d'inversion autour du centre C de la maille.

La symétrie maximum du système quadratique (ou tétragonal) est symbolisée de la manière suivante :

$$A_4/M \ 2A'_2/2M' \ 2A''_2/2M'' \ C.$$

Les cristaux quadratiques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du prisme droit à base carrée. On peut montrer en effet que la seule présence d'un axe  $A_4$  induit que le cristal appartient au système quadratique.

Dans le **système orthorhombique**, la forme la plus symétrique, le **parallélépipède trirectangle**, possède trois familles d'axes de rotation binaires ( $A_2, A'_2, A''_2$ ) passant par le centre de la maille (Fig. 2) et le centre de chacune des paires de faces opposées. Le parallélépipède trirectangle possède en outre trois miroirs ( $M, M', M''$ ) passant également par le centre de la maille, et perpendiculaires à 2 faces opposées. S'ajoute enfin

la symétrie d'inversion autour du centre C de la maille.

La symétrie maximum du système orthorhombique est symbolisée de la manière suivante :

$$A_2/M \ A'_2/M' \ A''_2/M'' \ C.$$

Les cristaux orthorhombiques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du parallélépipède trirectangle. On peut montrer en effet que la seule présence de deux axes binaires induit l'appartenance au système orthorhombique.

### Remarque pratique

Pour repérer un axe de rotation, prendre un prisme droit à base carrée (ou un parallélépipède trirectangle), le tenir entre 2 doigts matérialisant ainsi l'axe de rotation, repérer l'image que l'on a devant soi, vérifier qu'on retrouve la même image lorsque l'on fait pivoter le prisme autour de l'axe matérialisé par les 2 doigts, de  $180^\circ$  (cas d'un axe  $A_2$ ), de  $90^\circ$  (cas d'un axe  $A_4$ ).

Les cristaux qui adoptent le système quadratique sont relativement rares, environ 10 % si l'on ne considère que les cristaux « non organiques ». Ce pourcentage est beaucoup plus élevé dans le cas du système orthorhombique qui représente près de 20 % des cristaux « minéraux », 30 % des cristaux « organiques » et plus de 40 % des cristaux de protéines.

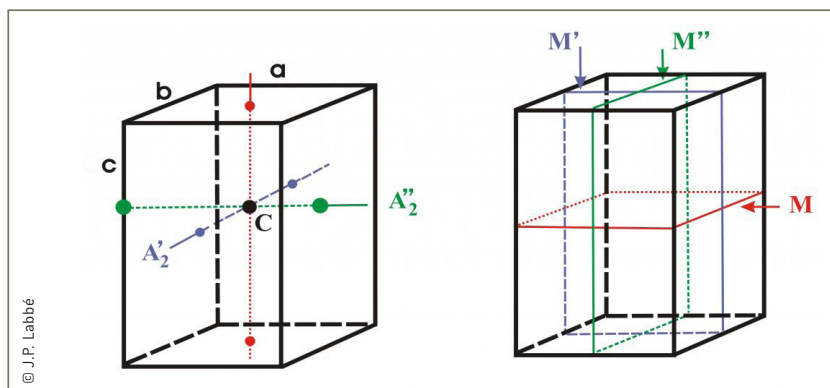


FIGURE 2  
Éléments de symétrie de la maille orthorhombique.

## QUELQUES COMPOSÉS SIMPLES DE SYMÉTRIE QUADRATIQUE OU ORTHORHOMBIQUE

Compte tenu de l'abaissement de symétrie dans ces 2 systèmes par rapport au système cubique, très peu d'**éléments simples** adoptent l'une de ces 2 symétries. On peut citer la forme particulière de haute température de l'étain (Sn) (au-dessus de 162 °C), le gallium (Ga) et l'uranium (U), pour le système orthorhombique, et le palladium (Pd), le chlore (Cl), l'indium (In) pour le système quadratique.

### L'oxyde de zirconium ou zircon (ZrO<sub>2</sub>) : des propriétés thermiques et mécaniques remarquables

C'est un des oxydes les plus stables : son point de fusion atteint 2 715 °C, ce qui explique ses applications dans le domaine des matériaux céramiques de très haute température. La zircon est préparée par frittage sous pression à très haute température de microcristaux tétraonaux d'oxyde de zirconium. Cependant, ce composé présente une évolution cristallographique en fonction de la température : la forme ZrO<sub>2</sub> quadratique devient monoclinique lors du refroidissement (entre 1 000 et 1 100 °C), avec un changement de volume dommageable pour le matériau qui se fracture. Cet inconvénient majeur est dû aux dimensions relatives des ions Zr<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup>... Il se crée un phénomène de surpopulation d'ions oxygène autour des ions zirconium que l'on peut réduire de deux façons :

- ▶ soit en introduisant des lacunes d'oxygène par ajout, par exemple, de 3 à 5 % d'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux cristaux de ZrO<sub>2</sub> : Y<sup>3+</sup> remplace Zr<sup>4+</sup>, ce qui crée conjointement des lacunes dans le réseau d'oxygène,
- ▶ soit en dilatant le réseau des cations par introduction de cations plus gros, comme le calcium Ca<sup>2+</sup>.

On obtient alors ce qu'on appelle une zircon stabilisée, sans transformation structurale dans tout le domaine d'utilisation.

La zircon stabilisée à l'yttrium (appelée Y-TZP pour *Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal* en anglais) a de très nombreuses applications (Fig. 3) :

- ▶ céramiques pour ses propriétés thermiques et mécaniques (isolants, lames de couteau...),
- ▶ prothèses dentaires et membres artificiels pour ses propriétés biocompatibles,
- ▶ renforcement de fibres textiles pour ses propriétés isolantes,
- ▶ micro-électroniques pour ses propriétés diélectriques,
- ▶ réalisation d'objets de joaillerie pour ses propriétés de dureté et de réfraction.

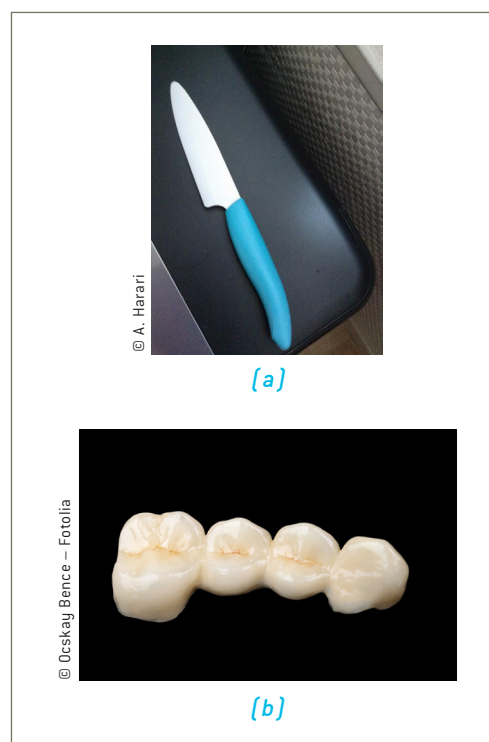


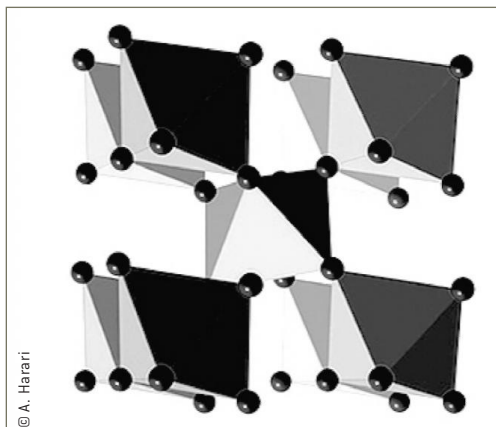
FIGURE 3

Objets en zircon stabilisée ;  
(a) couteau en zircon stabilisée,  
(b) prothèse dentaire en zircon stabilisée.

### Les oxydes de titane TiO<sub>2</sub> : des pigments et des catalyseurs

L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est essentiellement présent sous 2 formes stables, de symétrie tétraonale : l'anatase, stable jusqu'à 700 °C,

et le rutile. La structure du rutile (Fig. 4) est constituée d'empilements d'octaèdres  $TiO_6$  : l'ion titane  $Ti^{4+}$  est au centre d'octaèdres d'oxygène  $O^{2-}$  unis par leurs sommets et qui forment des chaînes en se liant par leurs arêtes.



**FIGURE 4**  
*Structure de  $TiO_2$  rutile.*

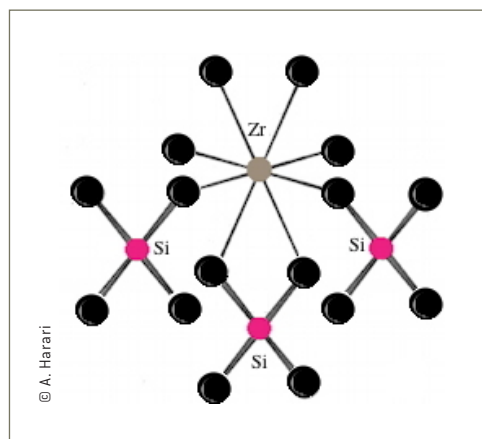
Obtenue sous forme de poudre, la forme  $TiO_2$  rutile est composée de particules de 1 à 2 microns, de couleur blanche. On l'utilise comme agent blanchissant et comme pigment blanc pour les peintures, ou comme pigment support dans les plastiques, céramiques...  $TiO_2$  est ainsi le meilleur pigment blanc en peinture, stable et non toxique : son coefficient de diffusion vis-à-vis de la lumière blanche est de 96 % !

Sous sa forme anatase de basse température,  $TiO_2$  est un excellent catalyseur chimique d'oxydation en présence de rayons UV, d'où ses propriétés de purification de l'air et de l'eau par décomposition des composés organiques volatils et ses applications comme verres autonettoyants après dépôt d'une très mince couche de  $TiO_2$  sur la surface exposée.

### QUELQUES COMPOSÉS PLUS COMPLEXES DE SYMÉTRIE TÉTRAGONALE OU ORTHORHOMBIQUE

#### Le zircon $ZrSiO_4$ : un matériau particulièrement stable

Dans la structure quadratique de ce silicate (Fig. 5a), le zirconium est entouré de 8 atomes d'oxygène (site pseudo-cubique déformé),



**FIGURE 5a**  
*Structure du zircon.*

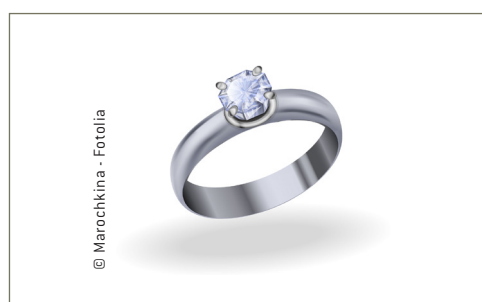
eux mêmes partagés avec 6 tétraèdres  $SiO_4$  formant un squelette très rigide.

Les zircons  $ZrSiO_4$  sont les plus vieux minéraux connus sur Terre. Les plus anciens zircons terrestres ont un âge estimé à 4,4 milliards d'années, soit pratiquement l'âge de la Terre !

Très résistants, ils ont traversé les âges sans altération chimique, inclus dans des roches plus jeunes. Ils peuvent ainsi servir à la datation absolue en géosciences car ils contiennent souvent des traces d'uranium ou de thorium radioactifs, en cours de désintégration, piégés dans les roches lors de leur formation.

Le zircon est le principal minéral de zirconium, utilisé dans les réacteurs nucléaires car il est transparent aux neutrons.

L'indice de réfraction est élevé et proche de celui du diamant ; c'est pourquoi les spécimens les plus gros peuvent imiter le diamant et sont utilisés en joaillerie (Fig. 5b).

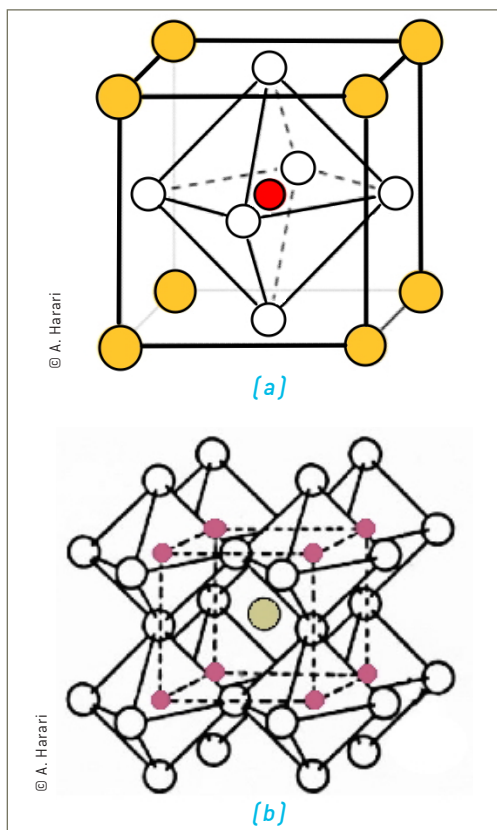


**FIGURE 5b**  
*Bague ornée d'un zircon.*

## Les pérovskites $ABO_3$ : des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques

Le minéral pérovskite  $CaTiO_3$  a donné son nom à une très vaste famille de matériaux de formule générale  $ABO_3$  (Fig. 6a).

L'ion  $B^{4+}$  (rouge) se situe dans des octaèdres d'oxygène  $O^{2-}$  (blanc) et l'ion  $A^{2+}$  (jaune), plus gros, est au centre du site formé par 8 de ces octaèdres (Fig. 6b).



**FIGURE 6**  
*(a) Contenu d'une maille pérovskite  $ABO_3$ ,  
(b) site de l'ion  $A^{2+}$ .*

Dans ces composés à base d'oxydes, de structure idéalement cubique, la symétrie peut s'abaisser selon la nature, la taille et la charge des ions A et B, pour devenir quadratique, voire orthorhombique.

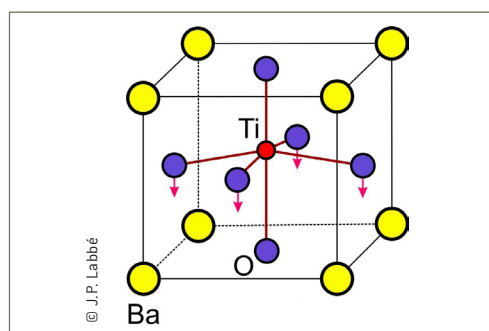
Les pérovskites s'écartent de la structure cubique idéale de plusieurs manières :

- ▶ distorsion de l'ensemble de la maille, le long d'une direction cristallographique particulière,
- ▶ décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre,
- ▶ déformation des octaèdres.

Ce phénomène peut aussi résulter de changements de température, ou de contraintes externes.

Il en résulte une surprenante variété de propriétés physiques, électriques ou magnétiques, en particulier lorsque l'octaèdre est occupé par un métal de transition, ce qui explique les très nombreuses recherches sur ces composés. On recense ainsi, parmi les dérivés de composés  $ABO_3$ , des matériaux ferroélectriques ( $BaTiO_3$ ), ferromagnétiques ( $YTiO_3$ ), supraconducteurs, etc.

Ces propriétés résultent de la dissymétrie spatiale des charges électriques ou des moments magnétiques dans le composé, aussi appelée polarisation. Celle-ci peut exister soit à l'état stable (force des liaisons chimiques, coordinence atomique, nature des ions) soit sous l'influence de contraintes extérieures telles que courant électrique (ferroélectricité), champ magnétique (ferromagnétisme), pression (piézo-électricité) etc. C'est le cas par exemple du composé ferroélectrique  $BaTiO_3$  (Fig. 7), pérovskite idéalement cubique, qui peut subir des déformations quadratiques se traduisant par le déplacement des atomes le long d'un des axes du cube : ici le titane (rouge) sort du plan et n'est plus exactement au centre de l'octaèdre d'oxygène (bleu). Cette distorsion fait disparaître 2 des axes  $A_4$  du cube et le système résultant est de symétrie quadratique.



**FIGURE 7**  
*Rupture de symétrie autour du titane.*

## Le phosphate de titane et de potassium $KTiPO_4$ : des propriétés optiques non linéaires

Le phosphate de titane et de potassium  $KTiPO_4$  (ou KTP) possède une structure

orthorhombique. Il est constitué de chaînes d'octaèdres  $TiO_6$  qui sont reliés les uns aux autres par des liaisons Ti-O alternativement courtes et longues (Fig. 8). C'est la présence de ces dernières qui donne naissance aux effets d'optique non linéaire, à l'origine des applications spécifiques de ce matériau dans le domaine des lasers (doublage de fréquence) et des guides d'ondes.

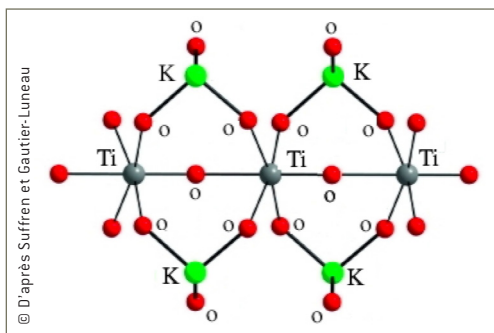


FIGURE 8  
Organisation des chaînes Ti-O dans une structure de type KTP.

### Le phosphate de fer et de lithium $LiFePO_4$ : un matériau particulièrement stable pour batterie au lithium

Le phosphate de fer et de lithium  $LiFePO_4$  (ou LFP) possède une symétrie orthorhombique analogue à celle de l'olivine  $(Mg, Fe)SiO_4$ , un des minéraux naturels prépondérants du manteau terrestre, donc extrêmement stable. Dans la maille orthorhombique de LFP (Fig. 9a), les ions lithium  $Li^+$  occupent les sommets, les milieux des arêtes parallèles à l'axe b et les milieux des faces (a, c) et (a, b), tandis que les ions fer sont au centre d'octaèdres d'oxygène

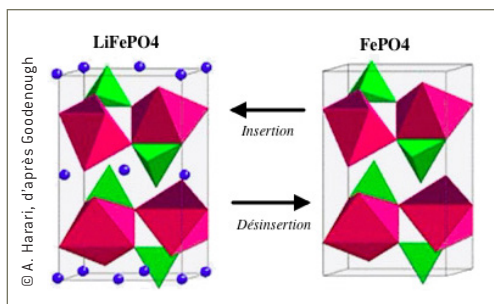
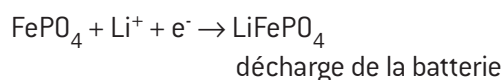
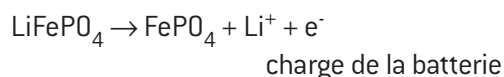


FIGURE 9a  
 $LiFePO_4$ .

$FeO_6$  et les ions phosphore au centre de tétraèdres  $PO_4$ . L'assemblage «  $FePO_4$  » est particulièrement stable.

Si l'on place maintenant ce composé  $LiFePO_4$  dans une batterie électrochimique où il joue le rôle de cathode, les ions lithium  $Li^+$ , très mobiles, pourront migrer vers l'anode, sans que l'assemblage «  $FePO_4$  » soit perturbé (charge de la batterie). Inversement, les ions  $Li^+$  réintégreront la structure lors de la décharge de la batterie (Fig. 9a) :



Cette « nouvelle » batterie au lithium présente de nombreux avantages par rapport aux batteries au lithium utilisant les composés  $LiNiO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  :

- ▶ stabilité dans le temps : 2 à 3 000 cycles de charge-décharge au lieu de 400 pour  $LiCoO_2$ ,
- ▶ rechargement rapide : 15 min suffisent pour retrouver 90 % de la capacité maximum,
- ▶ durée de vie : de l'ordre de 7 ans au lieu de 2 ans,
- ▶ masse : 30 à 45 % en moins,
- ▶ coût : pas de métal onéreux comme le nickel ou le cobalt.

Pratiquement, les batteries  $LiFePO_4$  seraient idéales pour les véhicules hybrides (Fig. 9b). Déjà, la plupart des vélos et scooters électriques sont équipés avec ce type de matériau.



FIGURE 9b  
Voiture électrique.