

Thème 1 : Cristallographie

Chapitre 2 : Introduction et notions de base de la cristallographie

1. Notions élémentaires de la cristallographie

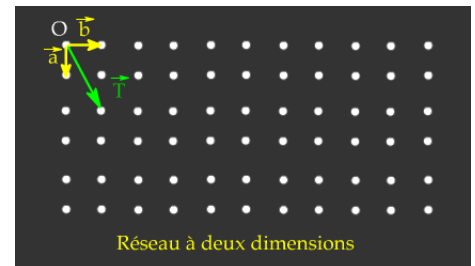
1.1. Modèle du cristal parfait

Nous présentons dans un premier temps le vocabulaire de la cristallographie et les éléments de description microscopique relatifs au modèle du cristal parfait.

1.1.1. Définitions

a) Réseau

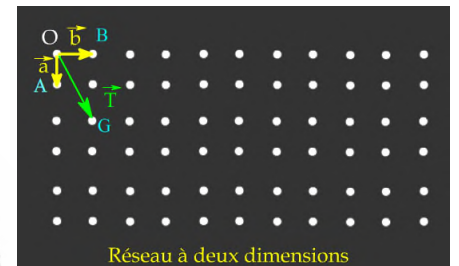
On appelle **réseau**, l'infinité triplement périodique de points géométriques qui se déduisent les uns des autres par des translations, du type $(\vec{T} = n \times \vec{a} + m \times \vec{b} + p \times \vec{c})$ où (m, n, p) sont des entiers quelconques, et $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ base directe), à partir d'un point O choisi arbitrairement comme origine. Le réseau est l'outil géométrique de description de la périodicité d'un cristal.



b) Nœud

On appelle **nœud** tout point appartenant au réseau. Mathématiquement, les nœuds sont les extrémités des vecteurs translations.

Les points O, A, B et G sont des nœuds.

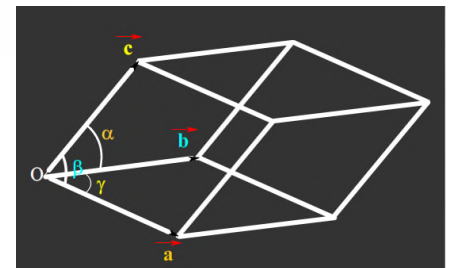


c) Maille

On appelle **maille**, le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Les modules des vecteurs de base notés a , b et c et les angles qu'ils définissent, notés

$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{a}, \vec{c}), \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

Les trois longueurs des vecteurs a , b , c et les trois angles α , β , γ sont appelés les **paramètres de mailles**.



d) Les réseaux cristallins

Dans l'espace à 3 dimensions, les différentes façons de répartir 3 vecteurs, conduisent à 7 systèmes cristallins qui permettent de décrire toute la matière cristalline.

Système cristallin	Nature de la maille	paramètres de la maille
Triclinique	parallélépipède quelconque	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	prisme incliné à base rectangulaire	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombique	prisme droit à base rectangulaire	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique (ou Tétragonal)	prisme droit à base carrée	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique (ou Trigonal)	rhomboèdre (toutes les faces sont des losanges)	$a = b = c ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	prisme droit à base losange	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Cubique	cube	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

e) Symétrie

On dira qu'un objet est symétrique si l'on ne peut distinguer l'objet avant et après le déplacement. Le déplacement correspondant est appelé opération de symétrie.

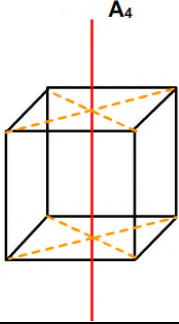
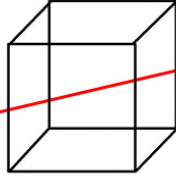
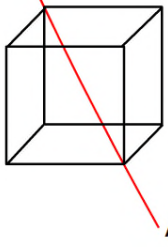
L'ordre d'un élément de symétrie est le nombre d'équivalents qui se correspondent par cet élément.

Les principaux éléments de symétrie sont :

- Centre de symétrie C (ordre 2) : D'un point A, le centre de symétrie C donne le point B en prolongeant AC d'une longueur égale.
- Plan de symétrie (ordre 2) : En prolongeant d'une longueur égale la perpendiculaire au plan portée du point de départ A, on obtient son équivalent B. On parle aussi d'un miroir (symbole σ).
- Axe direct A_n (ordre n), En partant d'un point P, on génère les autres équivalents, par rotation successives de $2\pi/n$.

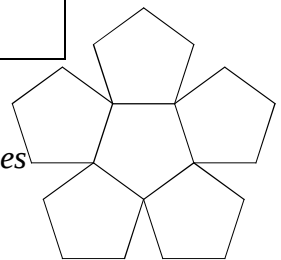


Application : Trouver les axes de symétries dans un cube. Donner leurs positions et leurs nombres.

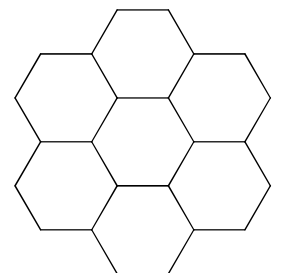
 Position : axe passant par le milieu de deux faces opposées. Nombre : 3 A_4	 Position : axe passant par le milieu de deux arêtes opposées. Nombre : 6 A_2
 Position : axe passant par deux sommets opposés suivant la grande diagonale. Nombre : 4 A_3	

Remarque :

L'axe A_5 est strictement interdit car on ne peut pas paver le plan avec des pentagones

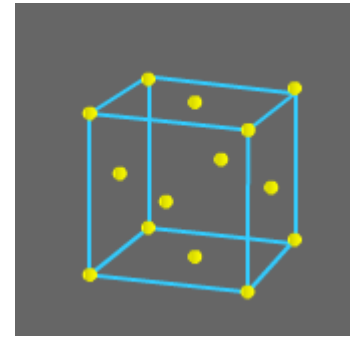


Contrairement l'axe A_6 existe car on peut paver le plan avec des hexagones.



f) motif

Pour décrire complètement le cristal réel et qui contient de vrais atomes ou même des molécules et non pas des points immatériels qui sont les nœuds du réseau, il nous suffit d'associer à chaque nœud de la maille de ce réseau un groupe d'atomes ou une molécule judicieusement positionnée dans la maille. Ce groupe d'atomes ou cette molécule est appelée le motif. Puisque chaque nœud du réseau est équivalent à un autre nœud, chaque motif doit être équivalent aux autres motifs.



Prenons comme exemple deux solides cristallins, un métal le cuivre (Cu) et un composé ionique, le chlorure de sodium (NaCl).

Malgré la différence de compositions chimiques et le type de liaisons de ces deux solides ils cristallisent tous les deux sous un réseau cubique.

Ce qui les différencie, c'est le motif associé à cette maille.

Remarque :

Il faut garder à l'esprit que si l'usage tend à assimiler les notions de motif et de nœud, il s'agit pourtant de deux objets différents :

- un motif a une réalité physique et entre autres un volume, alors qu'un nœud est un point géométrique.

g) Les réseaux dérivés

À partir des sept systèmes cristallins, on observe en fait quatorze types de réseaux. Cela est dû à l'existence de plusieurs répartition possibles ou modes de réseaux :

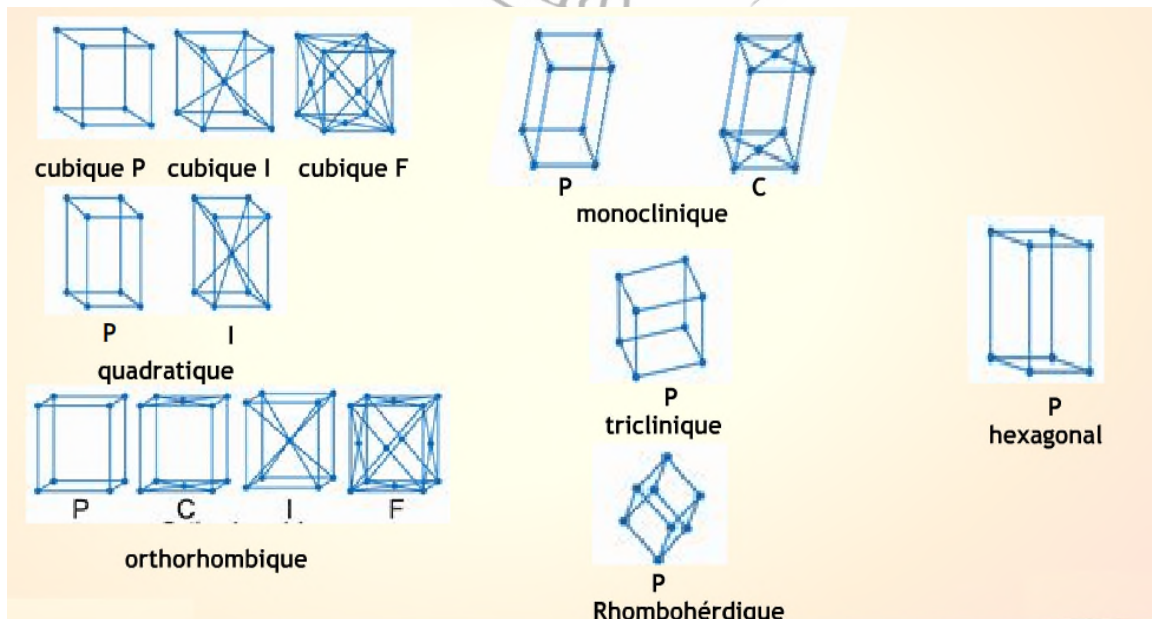
Mode (P) : Maille dans laquelle le même motif est placé sur tous les sommets.

Mode (I) : Maille dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de la maille.

Mode (S) : Maille dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre d'une face. La face opposée est automatiquement centrée.

Mode (F) : Maille dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe les centres de toutes les faces.

Voici les 14 réseaux de Bravais à titre indicatif :



h) Les translations permises

Mode	P	I	C	F
translations permises	$\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c},$ $\left(\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})\right)$	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c},$ $\left(\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})\right)$	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c},$ $\left(\frac{1}{2} \times (\vec{a} + \vec{b})\right),$ $\left(\frac{1}{2} \times (\vec{a} + \vec{c})\right),$ $\left(\frac{1}{2} \times (\vec{b} + \vec{c})\right)$
Coordonnées réduites	(0,0,0) ; (1,0,0) ; (0,1,0) ; (0,0,1) ; (1,1,0) ; (1,0,1) ; (0,1,1) ; (1,1,1).	(0,0,0) ; (1,0,0) ; (0,1,0) ; (0,0,1) ; (1,1,0) ; (1,0,1) ; (0,1,1) ; (1,1,1) (1/2,1/2,1/2)	(0,0,0) ; (1,0,0) ; (0,1,0) ; (0,0,1) ; (1,1,0) ; (1,0,1) ; (0,1,1) ; (1,1,1) (1/2,1/2,0) (1/2,1/2,1)	(0,0,0) ; (1,0,0) ; (0,1,0) ; (0,0,1) ; (1,1,0) ; (1,0,1) ; (0,1,1) ; (1,1,1) (1/2, 0,1/2); (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2, 1,1/2); (1/2,1/2,1) ; (1,1/2,1/2)

Remarque :

Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée 1 est identique à 0. Donc pour décrire une maille nous n'avons pas besoin de toutes les coordonnées réduites.

Mode	P	I	C	F
Coordonnées réduites	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 0)	(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)

1.1.2- Description d'un réseau

La répétition des nœuds dans l'espace forme un réseau de nœuds que l'on peut décrire par :

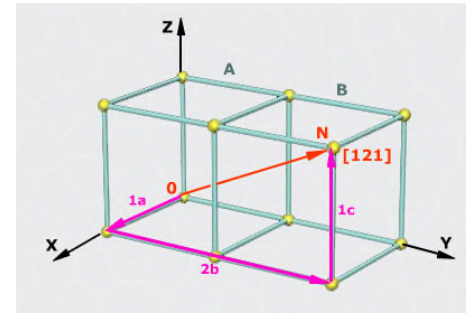
- des rangées (vecteurs) ;
- des plans réticulaires (plans).
- des mailles (volume) ;

Selon la manière dont on analyse cet espace de nœuds.

a) Rangée

Pour repérer sans ambiguïté une direction réticulaire allant d'un nœud du réseau vers un autre les cristallographes ont proposé une méthode d'indexation qui est simple et suppose que les trois vecteurs périodes a , b et c caractéristiques du réseau considéré sont pris comme trièdre de référence.

Pour illustrer cette méthode considérons la figure ci-contre représentant deux mailles mitoyennes du réseau et indexant, c'est-à-dire cherchant les indices de la direction réticulaire qui va du nœud O de la maille A pris comme origine vers le nœud N situé dans maille B. Pour se rendre de O en N il suffit d'exprimer le vecteur ON en fonction des vecteurs périodes a, b et c caractéristiques du réseau considéré. Soit une fois le vecteur période a le long de l'axe x, 2 fois le vecteur période b le long de l'axe y et une fois le vecteur période c le long de l'axe z. Les indices de la direction ON, sont donc 1 2 1.



De façon général les indices u, v, w d'une direction portant le vecteur période r sont donné par l'équation :

$$\vec{r} = u \times \vec{a} + v \times \vec{b} + w \times \vec{c} \quad (1)$$

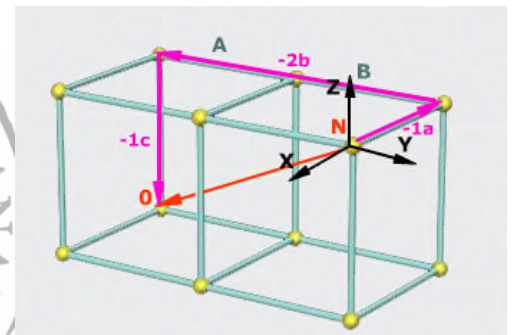
où u, v et w sont des entiers positifs, négatifs ou nuls rendus premiers entre eux et a, b et c sont les vecteurs périodes du réseau considéré.

Pour noter ces indices on les met entre crochet droit [uvw].

Pour mettre en place une direction u v w dans un réseau donné, il faut énoncer une règle simple mais essentielle à savoir que **tout nœud du réseau peut jouer un rôle d'origine de ce réseau**

Par exemple pour trouver des indices de la direction NO opposé de la direction ON, il suffit de déplacer l'origine du réseau au nœud N et d'aller vers le nœud O en appliquant l'équation (1).

On obtient ainsi les indices -1 -2 et -1 pour la direction NO, on note le signe négatif en mettant le signe moins au-dessus de l'indice. On remarquera que la direction NO qui est de sens opposé à la direction ON ayant des indices ayant la même valeur absolues de la direction ON mais de signes opposés $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$



b) Plans réticulaires

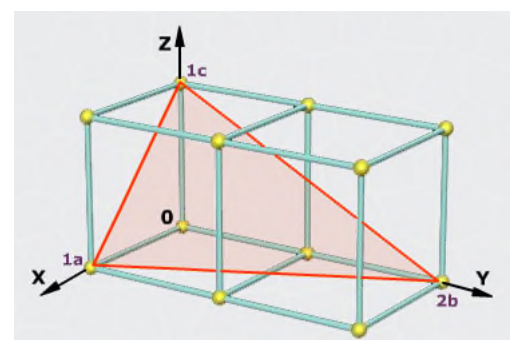
L'indexation de plan réticulaire se fait en quatre étapes qui permettent d'obtenir les indices de Miller de ce plan. Ces indices sont les inverses des intersections avec les trois axes du réseau mesuré en fonction des vecteurs périodes a, b et c de ce réseau.

À titre d'exemple déterminons les indices du plan représenté ci-contre dans les deux mailles mitoyennes du réseau en prenant le nœud O pour origine des axes.

Première étape, déterminer les intersections du plan avec les axes, soit une fois a, deux fois b et une fois c.

Deuxième étape, prendre l'inverse de ces intersections, soit un sur un, un sur deux et un sur uns.

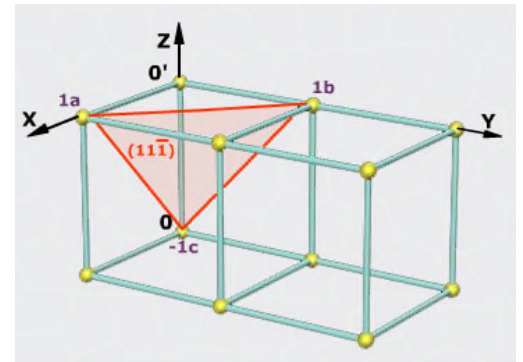
Troisième étape, réduire ces fractions au plus petit dénominateur commun, soit deux sur deux, un sur deux et deux sur deux.



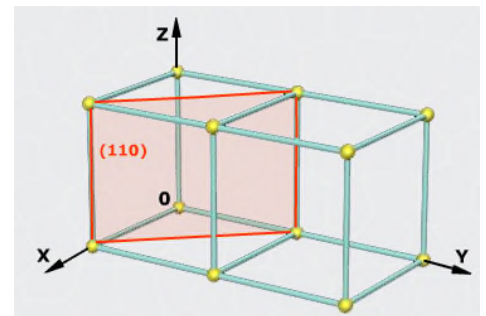
La quatrième et dernière étape, les numérateurs de ces fractions réduites, sont les indices de Miller du plan hkl , ici égaux à deux, un et deux. On note ces indices qui sont des entiers positifs, négatifs ou nuls, entre parenthèses.

Comme pour les directions, le choix judicieux du nœud pris comme origine des axes, permet d'indexer tout plan.

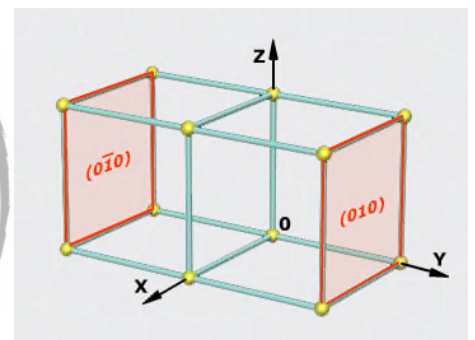
Prenant l'exemple suivant du plan qui passe par le nœud O. Le plan passant par O, on ne peut dans ce cas obtenir les valeurs des intersections avec les axes. Il suffit alors de déplacer l'origine en O', ce qui permet d'obtenir les intersections un, un et moins un et en appliquant les trois dernières étapes, On en déduit que les trois indices de Miller ce plan sont un, un et moins 1. Comme pour les directions on notera le signe moins au-dessus de l'indice négatif.



Remarquant qu'un plan parallèle à un des axes du réseau a la valeur de son intersection avec cet axe égale à l'infini. En appliquant les étapes d'indexation, on obtient alors zéro pour la valeur de cet indice. Donc, tout plan dont l'un des indices de Miller est égal à zéro sera parallèle à l'axe correspondant à cet indice, comme l'illustre la figure ci-contre.



Il est aussi aisé de montrer que tous les plans parallèles ont les mêmes valeurs d'indices de Miller. De plus, si les deux parallèles sont symétriques par rapport à l'origine choisie, leurs indices de Miller sont égaux mais de signe opposé. Pour mettre en place dans une maille, un plan dont on connaît les indices, on applique tous simplement les quatre étapes décrite ci-dessus, mais dans l'ordre inverse.



c) Distance interréticulaire

La distance qui sépare deux plans parallèles voisins est appelée "distance inter-réticulaire", et est notée d_{hkl} .

Pour un réseau cubique :
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

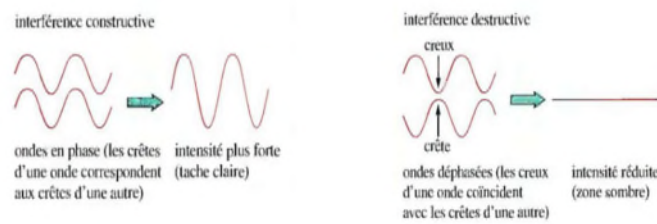
Exercices à chercher : Activité du cours 2 – Ex1, Ex2 et Ex3

1.1.3- Détermination des structures cristallines par diffraction RX

Pour déterminer la structure des solides cristallins, on utilise surtout la diffraction des rayons X. Il y a diffraction quand des faisceaux de lumière sont dispersés par un assemblage régulier de points ou de lignes, assemblage dans lequel la distance entre les composants est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière utilisée. La diffraction est due à la production d'interférences constructives (lorsque les ondes des faisceaux parallèles sont en phase) et d'interférences destructives (lorsque les ondes sont déphasées).

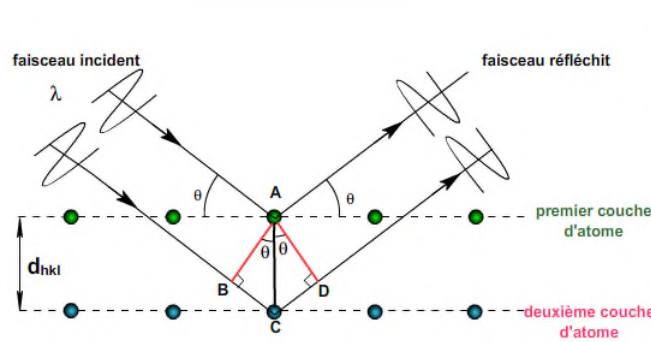
Quand on dirige des rayons X de longueur d'onde unique sur un cristal, on obtient une figure de diffraction

Les zones claires et sombres qu'on obtient sur une plaque sensible sont dues au fait que les ondes dispersées par différents atomes peuvent s'additionner ou s'annuler les unes les autres lorsqu'elles se rencontrent



C'est la différence entre les distances parcourues par les ondes après qu'elles aient frappé les atomes qui détermine leur addition ou leur annulation. Étant donné que les ondes incidentes sont en phase, si la différence entre les distances parcourues après réflexion est un multiple de la longueur d'onde, les ondes sont toujours en phase lorsqu'elles se rencontrent de nouveau

Par ailleurs, la distance parcourue après réflexion variant en fonction de la distance qui sépare les atomes, la figure de diffraction peut permettre de déterminer l'espacement interatomique. Pour trouver la relation exacte, on peut utiliser la figure ci-contre qui illustre la réflexion de deux ondes en phase par des atomes situés dans deux couches différentes d'un cristal.



La distance additionnelle parcourue par l'onde inférieure est égale à la somme des distances BC et CD ; ainsi après réflexion, les ondes sont en phase si :

$$BC + CD = n_D \lambda$$

où n_D est un entier et λ , la longueur d'onde des rayons X incidents.

En recourant à la trigonométrie on peut montrer que :

$$\delta = BC + CD = 2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl})$$

où δ est la différence de marche, d_{hkl} , est la distance qui sépare les atomes appartenant à deux plans réticulaires consécutifs et θ_{hkl} , l'angle d'incidence et l'angle de réflexion.

En regroupant les deux équations ci-dessus, on obtient :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n_D \lambda$$

Cette équation porte le nom d'équation de Bragg.

Remarques

- Géométriquement, remarquons que le faisceau incident, la normale aux plans diffractant et le faisceau diffracté sont coplanaires et que le faisceau diffracté fait un angle 2θ avec le faisceau incident.
- Par rapport à la réflexion de la lumière sur un miroir pour laquelle la réflexion a lieu pour toutes les incidences, il faut noter que la diffraction ne s'effectue que pour certaines directions.
- Bien que diffraction et réflexion soient des phénomènes totalement différents, l'usage veut que l'on emploie indifféremment ces deux termes. Ainsi on parlera aussi bien de plans diffractant que de plans réflecteurs, de faisceaux diffractés que de faisceaux réfléchis, bien que seul le terme de diffraction soit correct.

Extinctions liées au mode de réseau

La loi de Bragg exprime une condition nécessaire pour qu'il y ait diffraction mais ce n'est pas une condition suffisante. Il faut également que le faisceau diffracté correspondant ait une intensité non nulle ce qui impose des conditions sur les indices de Miller h, k et l .

On démontre que, pour qu'une famille de plan réticulaire diffracte les RX, il faudrait que ses indices de Miller hkl répondent aux conditions suivantes :

Pour un réseau mode (P) : Pas de condition sur h, k et l .

Pour un réseau mode (I) : $h+k+l = 2n$ (Pair).

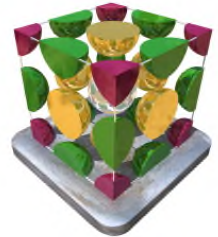
Pour un réseau mode (F) : h, k et l de même parité (tous pairs ou tous impairs).

1.1.4- caractéristiques d'une maille

a) nombre d'atomes

Lorsqu'un atome se partage entre n mailles, il ne compte que pour $1/n$ pour chacune d'elles :

- un atome extérieur à une maille ne lui appartient pas. Il compte pour 0 dans la maille considérée.
- un atome placé au sommet d'une maille appartient à 8 mailles. Il compte pour $1/8$ dans la maille considérée.
- un atome placé sur une arête d'une maille appartient à 4 mailles. Il compte pour $1/4$ dans la maille considérée.
- un atome placé sur une face d'une maille appartient à 2 mailles. Il compte pour $1/2$ dans la maille considérée.
- un atome placé à l'intérieur d'une maille appartient à elle seule. Il compte pour 1 dans la maille considérée.



b) population

La **population** d'une maille est le **nombre de motifs** présents dans la maille.

Si le motif est un atome, comme dans le cas des métaux (cfc et cc), la population se ramène aux nombres d'atomes par maille. Ceci n'est plus vrai dans le cas des cristaux ioniques par exemple.

c) multiplicité

La multiplicité est le nombre de **nœuds** par maille.

d) coordinence (ou indice de coordination)

La coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).

Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinence, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinences différentes.

Dans le cas où un atome ou ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un autre atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes A entourant B, est notée : $A/B = [\text{nombre}]$

e) compacité : taux d'occupation

La compacité est égale au rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille.

Si le motif correspond à une entité sphérique de rayon R . La compacité est alors :

$$\zeta = \frac{n_{\text{atom}} \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{V_{\text{maille}}}$$

La compacité est donc toujours comprise entre 0 et 1.

e) masse volumique du cristal

C'est une grandeur intensive, c'est-à-dire qui ne dépend pas de l'étendu du système. La masse volumique conserve la même valeur pour la maille et le réseau.

$$\rho = \frac{n_{\text{motifs}} \times M_{\text{motif}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Remarque :

La densité du cristal s'exprime par le même nombre que la masse volumique si celle-ci est en g.cm^{-3} .

Exercices à chercher : Activité du cours 2 – Ex4 et Ex5