

CHAPITRE 2

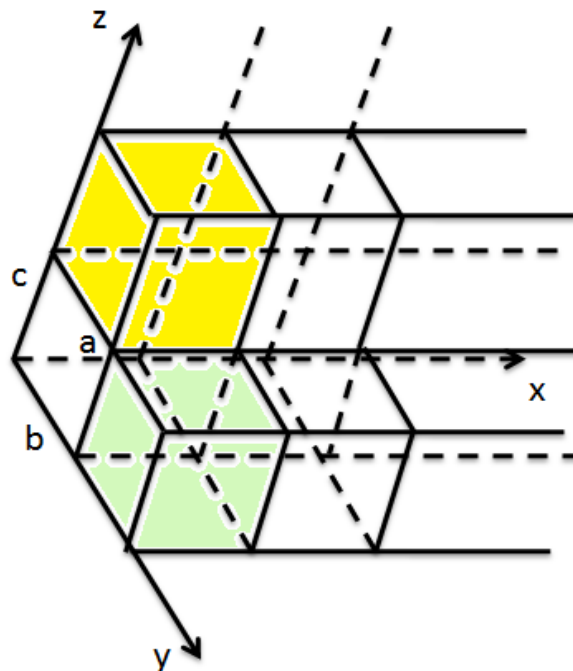
RESEAU CRISTALLIN

I- RESEAUX A TROIS DIMENSIONS.

I-1 Définitions.

I-1-1 Réseau.

Il est constitué par une infinité triplement périodique de points se déduisant les uns des autres par des translations $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ qui sont des combinaisons linéaires de trois vecteurs de base non coplanaires (a , b , c) u, v, w sont des nombres entiers positifs, négatifs ou nuls. Si $u, v, w \neq 0$: réseau tridimensionnel, si l'un est nul : réseau bidimensionnel ; si deux sont nuls : réseau unidimensionnel.



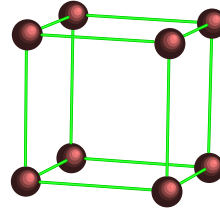
I-1-2- Nœud.

Tout point d'un réseau s'appelle nœud. Il correspond au sommet d'un parallélépipède construit à partir de vecteurs de base du réseau. L'origine et l'extrémité d'un vecteur de base sont des nœuds.

I-1-3- Maille

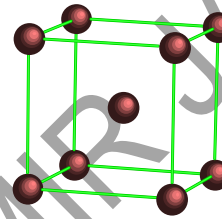
C'est un parallélépipède construit à partir des trois vecteurs de base les plus petits du réseau. Cette maille peut être primitive quand tous les nœuds du réseau se déduisent les uns des autres par les vecteurs de base de la maille. Dans le cas contraire, elle est dite multiple d'ordre n.

➡ P : maille primitive

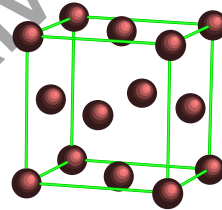


On distingue trois types de mailles multiples :

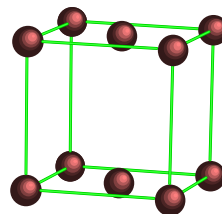
➡ I : un nœud supplémentaire au centre de la maille, c'est une maille double.



➡ F: toutes les faces sont centrées ; la maille élémentaire est quadruple.



➡ C: deux nœuds supplémentaires aux centres des deux faces opposées de la maille, on désigne ce mode par C, cette maille est double.

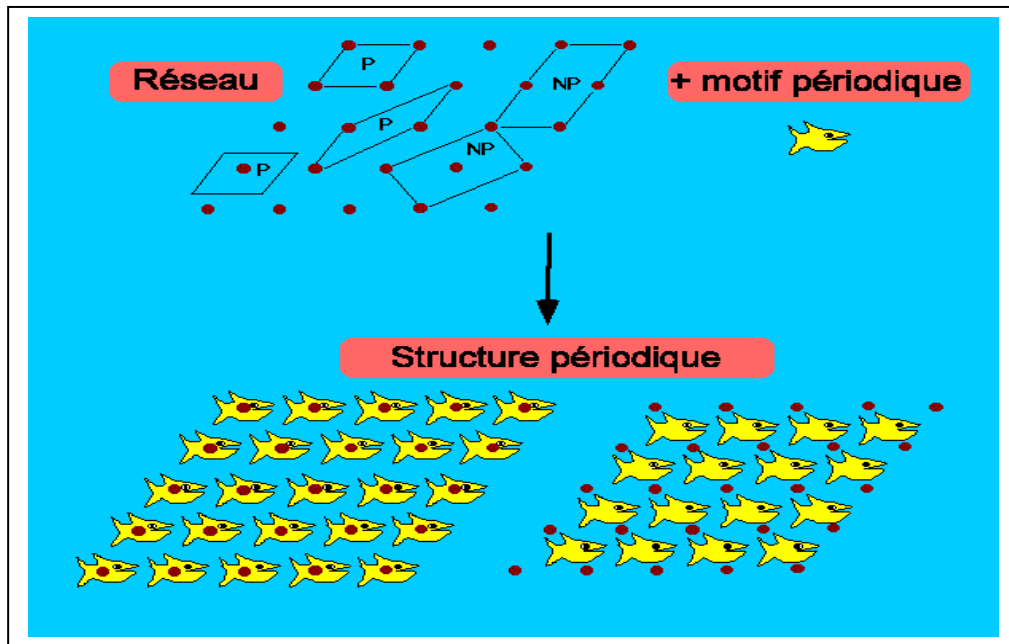


Une maille est caractérisée par son volume :

$$V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

I-1- 4- Motif.

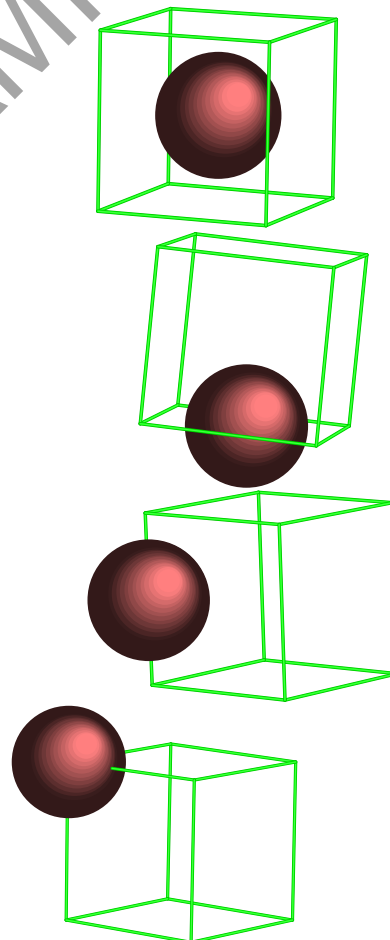
Le motif est constitué par la plus petite entité qui se répète périodiquement. Il peut être un ion, un atome ou une molécule. Les nœuds ne coïncident pas forcément avec le centre du motif.



I-1-5- Nombre de motifs par maille.

On appelle Z , le nombre de motifs, appartenance ou multiplicité de la maille.

- ➡ Un motif à l'intérieur de la maille compte pour un
- ➡ Un motif sur la face de la maille compte pour un demi
- ➡ Un motif sur l'arête de la maille compte pour un quart.
- ➡ Un motif au sommet de la maille compte pour un huitième



I-1-6- Masse volumique.

La masse volumique ρ s'exprime en fonction de la masse molaire du motif, du volume de la maille, de l'appartenance Z et du nombre d'Avogadro N_a par la formule suivante :

$$\rho = \frac{MZ}{VN_a}$$

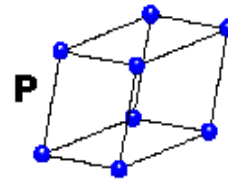
II. LES 7 SYSTEMES ET LES 14 RESEAUX DE BRAVAIS

La juxtaposition de mailles ne peut aboutir qu'à 7 symétries différentes ou 7 systèmes. On peut aussi construire ces réseaux en combinant les six paramètres a , b , c , α (l'angle entre b et c), β (l'angle entre a et c) et γ (l'angle entre a et b)

On démontre que les 7 systèmes cristallins sont réalisés par 14 modes de réseaux : ce sont les 14 réseaux de Bravais.

II-1- Système triclinique

$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; mode P

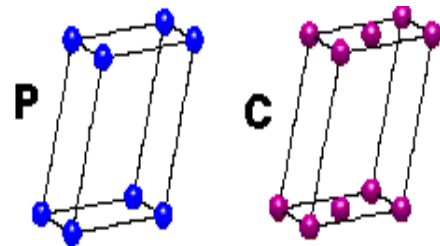


La maille est un prisme oblique dont la base est un parallélogramme

II-2- Système monoclinique.**II-3-Système orthorhombique.**

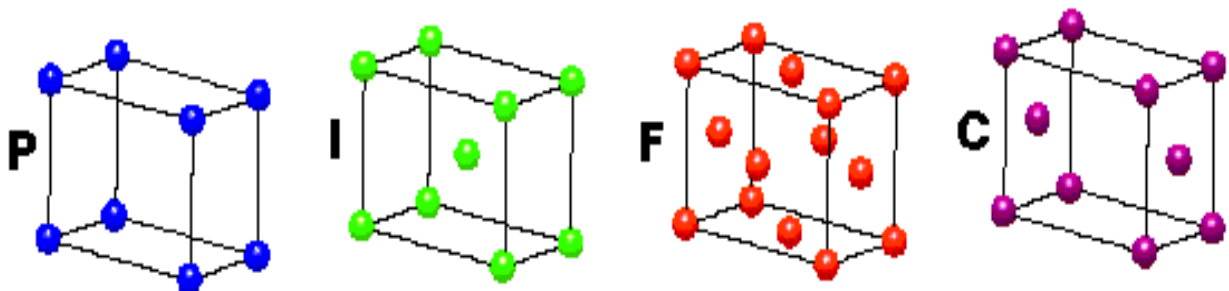
$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$; deux modes : Mode C et Mode P

La maille est un prisme oblique sur deux bases rectangulaires.



$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$; trois modes : P, C, I, F

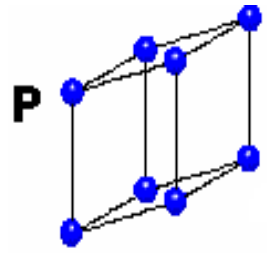
La maille est un prisme droit sur base rectangulaire



II-4-Système rhomboédrique.

$$a = b = c; \alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ; \text{ Mode P}$$

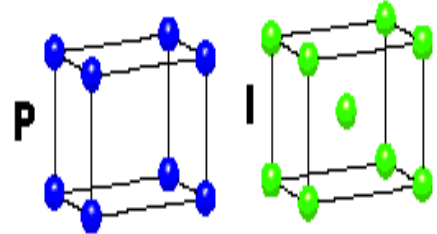
La maille est un prisme dont les faces sont des losanges égaux ; ce prisme est un rhomboèdre. C'est aussi un cube étiré suivant deux sommets opposés.



II-5-Système quadratique.

$$a = b \neq c; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ; \text{ deux modes: P et I}$$

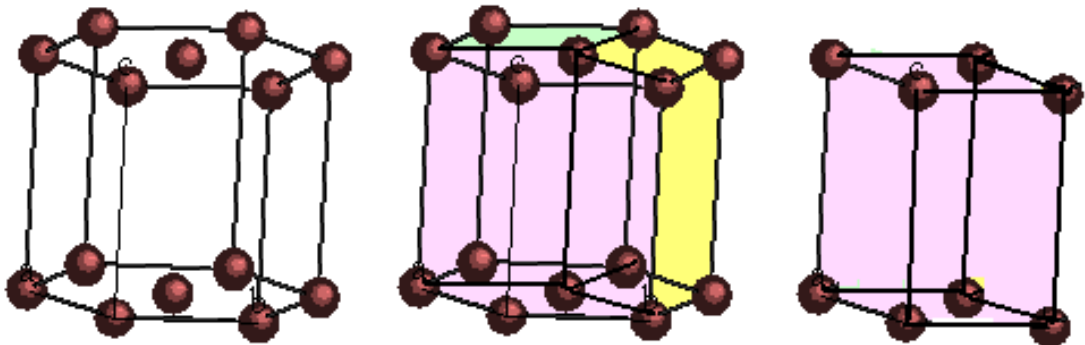
La maille est un prisme droit sur base carrée.



II-6- Système hexagonal.

$$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ; \text{ Mode P}$$

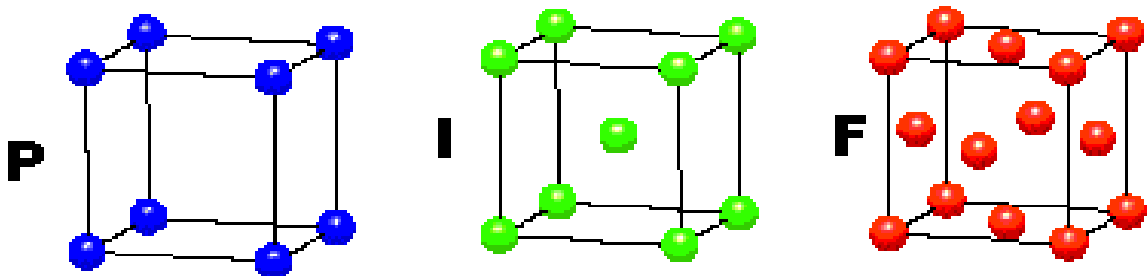
La maille est un prisme droit à base losange, la maille conventionnelle est un prisme droit à base hexagone régulier.



II-7-Système cubique.

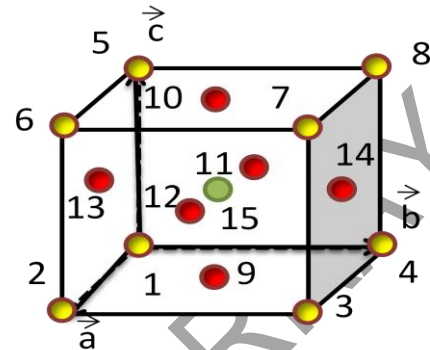
$$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ . \text{ trois modes P, I et F}$$

La maille est un cube .



III-NŒUD, RANGEE ET PLAN**III-1 Coordonnées réduites d'un nœud cristallin.**

La coordonnée cartésienne d'un atome en fraction de paramètre est dite coordonnée réduite. Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée **1** est identique à **0**. L'exemple de la maille suivante et le tableau permettent d'illustrer cette définition :



Atome	Coordonnée cartésienne	Coordonnée réduite	Atome	Coordonnée cartésienne	Coordonnée réduite
1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	9	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 1/2, 0)
2	(1, 0, 0)	(0, 0, 0)	10	(1/2, 1/2, 1)	(1/2, 1/2, 0)
3	(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	11	(0, 1/2, 1/2)	(0, 1/2, 1/2)
4	(0, 1, 0)	(0, 0, 0)	12	(1, 1/2, 1/2)	(0, 1/2, 1/2)
5	(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	13	(1/2, 0, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)
6	(1, 0, 1)	(0, 0, 0)	14	(1/2, 1, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)
7	(1, 1, 1)	(0, 0, 0)	15	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)
8	(0, 1, 1)	(0, 0, 0)			

Donc pour décrire la maille ci-dessus, nous n'avons besoin que de cinq coordonnées réduites :

Sommets	Centre de la maille	Faces
(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)

Remarque : Le tableau suivant regroupe les coordonnées réduites des différents modes ainsi que le nombre de motifs correspondant :

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)
Nombre de motifs	1	2	2	4

Conclusion : il y a autant de coordonnées réduites que de motifs par maille.

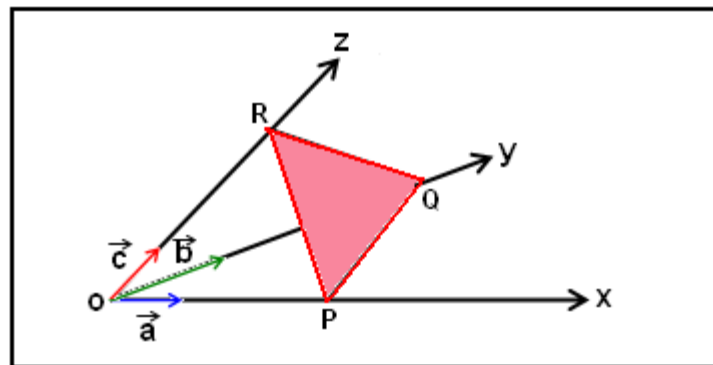
III-2 Rangée cristalline.

La rangée désigne une droite orientée sur laquelle sont alignés des nœuds.

Le symbole de la rangée est $[uvw]$ désigne à la fois l'orientation de la rangée dans l'espace et le vecteur période $\vec{P} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ qui désigne deux nœuds successifs ; u, v, w sont premiers entre eux, négatifs, positifs ou nuls. Quand ils sont négatifs le signe (-) est marqué au dessus de l'indice. Exemple $[\bar{1}00]$.

III-3 Plan réticulaire, indices de Miller.

Pour définir un plan réticulaire, il faut trois nœuds non linéaires.



$$\vec{OP} = \frac{\vec{a}}{h}; \vec{OQ} = \frac{\vec{b}}{k}; \vec{OR} = \frac{\vec{c}}{l}$$

Le plan réticulaire est désigné par les indices de Miller ($h k \ell$) ; h, k et ℓ sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Etant donné la périodicité du système cristallin, on va trouver une infinité de plans réticulaires appartenant à la même famille ($h k \ell$) et parallèles entre eux.

Les indices de Miller sont déterminés de la manière suivante : pour un plan PQR :

$$\vec{OP} = \frac{\vec{a}}{h}; \vec{OQ} = \frac{\vec{b}}{k}; \vec{OR} = \frac{\vec{c}}{l};$$

Exemple:

$$\vec{OP} = 2\vec{a}; \vec{OQ} = 6\vec{b}; \vec{OR} = 4\vec{c};$$

$$d'ou: h = \frac{1}{2}; k = \frac{1}{6}; l = \frac{1}{4};$$

Comme h, k et ℓ sont entiers on choisit :

$$h = 12 \times \frac{1}{2} = 6; k = 12 \times \frac{1}{6} = 2; l = 12 \times \frac{1}{4} = 3;$$

c'est le plan (6 2 3)

Remarque : Le plan (ok l) est parallèle à l'axe x
Le plan (ho l) est parallèle à l'axe y
Le plan (hko) est parallèle à l'axe z.

III-4 Distance inter-réticulaire d_{hkl}

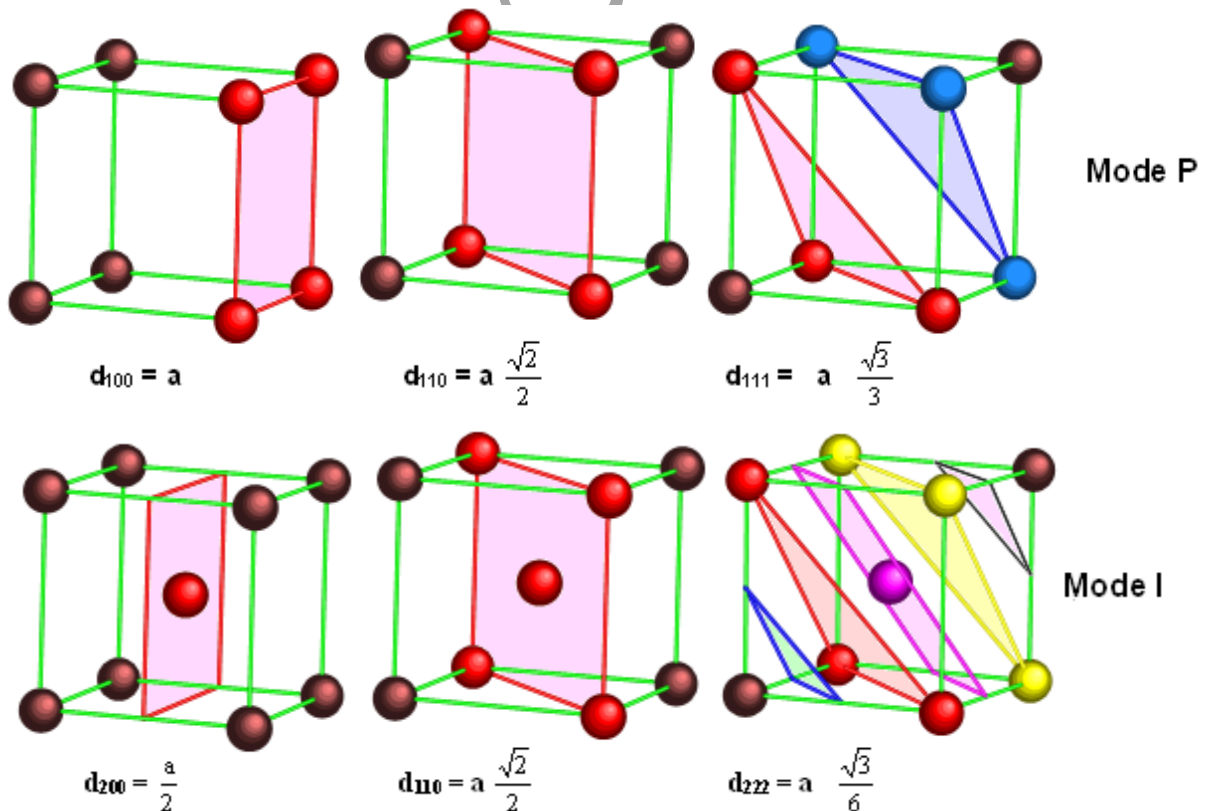
Etant donnée la périodicité du système cristallin ; d_{hkl} est la distance qui sépare deux plans, de la même famille, les plus proches.

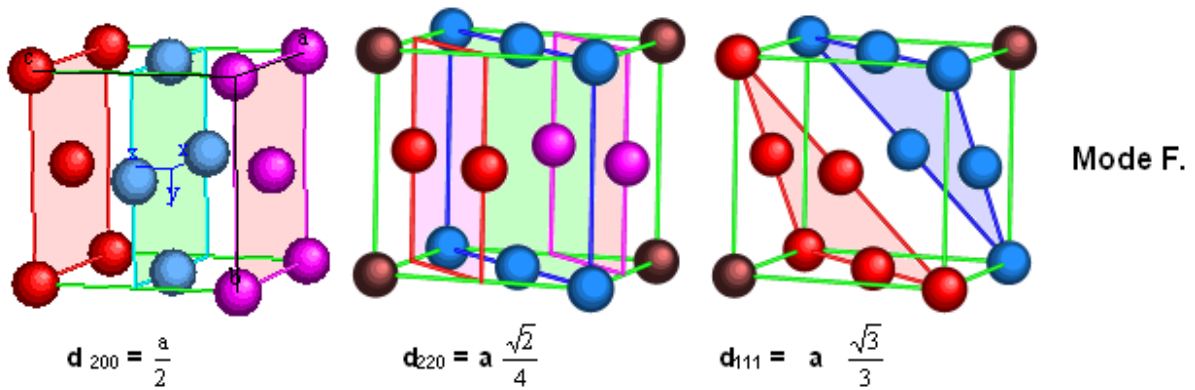
On démontre que pour un réseau cubique la distance inter-réticulaire d_{hkl} est donnée par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Exercice :

- ✚ Calculer d_{100} , d_{110} , d_{111} , dans le système cubique mode P.
- ✚ Calculer d_{200} , d_{110} , d_{222} , dans le système cubique mode I.
- ✚ Calculer d_{200} , d_{220} , d_{111} , dans le système cubique mode F.



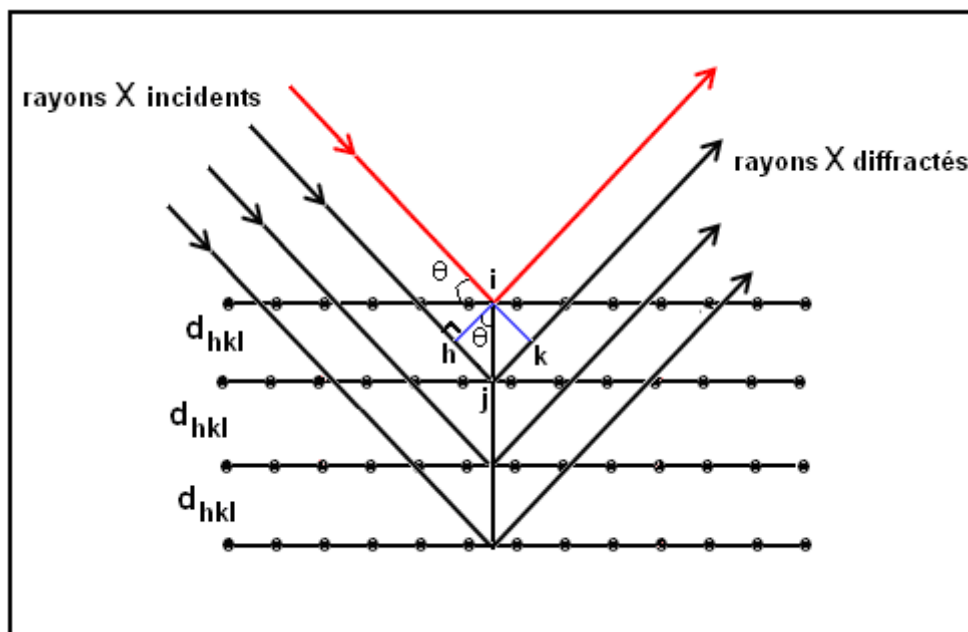


IV-INTERACTION MATIERE CRISTALLISEE-RAYON X :

Notion de cristallographie

Pour étudier un édifice périodique il est commode d'utiliser la diffraction des rayons X aussi bien sur les cristaux que sur les poudres.

La loi de Bragg rend compte des conditions de diffraction d'une onde électromagnétique ($0.5\text{\AA} < \lambda < 2.5\text{\AA}$) par les électrons des atomes ou ions. La différence de marche (δ) entre les rayons diffractés par deux plans réticulaires consécutifs doit être un multiple entier de la longueur d'onde pour que les rayons (issus de la source) restent en phase après la diffraction.



$$\delta = hj + jk = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Quand l'angle d'incidence du faisceau de rayon X par rapport à une famille de plans réticulaires (hkl) vérifie la relation de Bragg, on observe une raie de diffraction qui caractérise cette famille de plans.

Le spectre de diffraction X va traduire les propriétés d'organisation du solide.

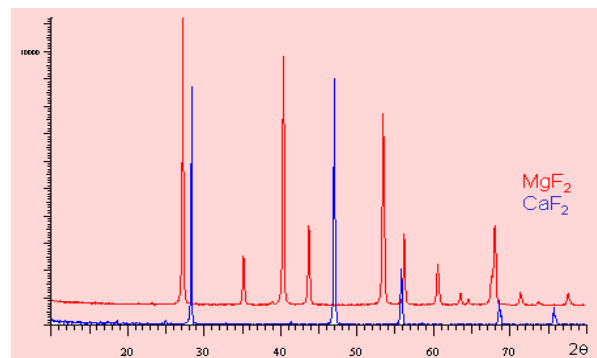
Le mode de réseau peut être vérifié grâce aux extinctions de raies ; les conditions sur les valeurs de h, k et l sont :

Mode P : aucune condition, toutes les réflexions sont permises

Mode F : seules les réflexions pour lesquelles hkl ont la même parité sont permises

Mode I : seules les réflexions dont $h + k + l = 2n$ (paires) sont permises.

➡ **Etat cristallin** : répartition périodique d'un motif constitué d'atomes, ions ou molécules. Le spectre de diffraction X comporte des raies.



➡ **Etat amorphe** : état liquide « gelé », obtenu par abaissement brutal de la température à partir de l'état liquide. Le spectre de diffraction X ne comporte pas de raies.

V-CRISTALLOGRAPHIE : Méthode de Debye-Scherrer.

V-1- Introduction

L'observation d'un spectre de diffraction d'un cristal comporte deux parties :

➤ L'analyse des directions de diffraction qui conduit à la détermination du réseau, c'est à dire du système cristallin (nature de la maille, symétries) et des paramètres réticulaires (distance inter-réticulaire, paramètre de la maille).

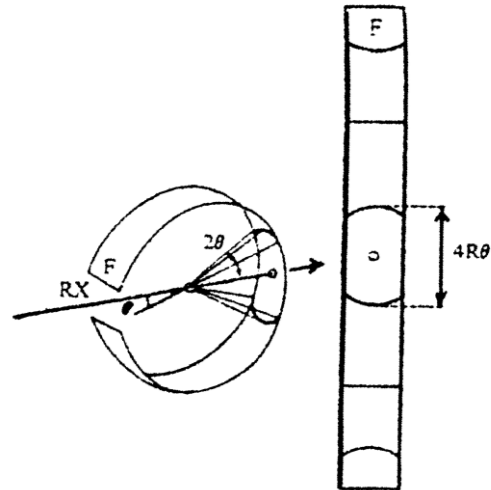
➤ La mesure des intensités des rayons diffractés auxquels il faut attribuer les indices hkl conformes au choix du réseau ; ce sont les intensités des faisceaux diffractés qui permettent de remonter aux positions des atomes dans la maille élémentaire.

Plusieurs méthodes sont utilisées - spectre de diffraction d'un monocristal (diffraction à deux cercles), diagramme d'un cristal tournant, diagramme de poudre (Debye - Scherrer) - chacune possédant des caractères spécifiques qui la rendent plus ou moins adaptée à l'observation de l'un ou de l'autre aspect du spectre de diffraction.

Dans la méthode des poudres nous n'avons plus affaire à un monocristal mais à un polycristal. Mais ce polycristal est broyé très finement et la poudre ainsi obtenue est constituée de très nombreux grains mono-cristallins orientés au hasard. Lorsque la poudre est placée dans un faisceau de RX, chaque grain se comporte comme un monocristal et dévie le faisceau lorsqu'une famille de plans réticulaires est orientée de telle sorte que $2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$.

V-2- Dispositif expérimental.

La chambre de Debye Scherrer est un cylindre aplati au centre duquel se trouve la poudre et dont un rayon se confond avec la direction d'incidence. L'échantillon tourne autour d'un axe dirigé suivant l'axe de révolution du cylindre. Les cônes de diffraction impressionnent le film suivant deux arcs d'ellipse. La distance qui sépare les deux arcs d'un même cône vaut $4R\theta$ où R est le rayon du cylindre.



$$L = 4R\theta$$

Donc connaissant le rayon R de la chambre de Debye Scherrer et en mesurant L, on peut obtenir la valeur de θ (en radian si L et R sont exprimés en mm).

Un calcul simple permet alors d'avoir θ en degré et, en appliquant la relation de Bragg, de trouver la distance inter-réticulaire d_{hkl} de la famille de plans responsable du cône de diffraction considéré.

Le dépouillement d'un film de Debye Scherrer consiste donc à remplir le tableau suivant :

Raies	Intensité	L mesurée en mm	θ en °	d_{hkl} en Å
1	I_1	L_1	θ_1	d_1
2	I_2	L_2	θ_2	d_2
3	I_3	L_3	θ_3	d_3
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Les raies 1, 2, 3... seront notées en partant des raies les plus intenses vers les raies les moins intenses.

Les intensités des raies sont en fait des intensités relatives : on notera la raie la plus intense TF (Très Fort) puis les autres F (Fort), m (moyen) et f (faible).

V-3- Calcul du paramètre de la maille.

Nous avons pour un système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Il est aisé de calculer le paramètre « a » à partir des différents d_{hkl} expérimentaux et de leurs indices correspondants.

Applications directes du cours

Application N°1



a - On étudie avec un certain rayonnement X un cristal de chrome α appartenant au système cubique. On trouve des maxima de réflexion pour les plans (100) , (110) et (111) respectivement pour des incidences $32^\circ 18'$, $22^\circ 12'$ et $67^\circ 45'$.

Quel est le type du réseau du chrome α ?

b - Sachant que le paramètre de la maille élémentaire est $2,88 \text{ \AA}$, quelle est la longueur d'onde du rayonnement utilisé ?



a- aucune conditions sur h,k et l, donc le réseau est primitif.

b-

θ	32.18	22.12	67.45
hk l	100	110	111
$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	2.88	2.036	1.66
$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$	3.05	1.52	3.05
n	2	1	2
λ	1.525	1.52	1.525

$$\lambda = 1.52 \text{ \AA}$$

Application N°2



On étudie avec une anticathode en Fe_α ($\lambda_{\text{Fe}_\alpha} = 1,936 \text{ \AA}$) une poudre de cobalt. Le cobalt appartient au réseau cubique faces centrées, sa masse atomique est 58,94 On observe des maxima de réflexion, sur les plans (220) pour une incidence de $50^\circ 27'$. Quelle valeur de la densité du cobalt peut-on en déduire ?



$$2d_{220} \sin 50^\circ 27' = 1.936 \text{ d'ou } d_{220} = 1.255 \text{ \AA}$$

$$a = d_{220} \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 3.55 \text{ \AA}$$

$$\rho = \frac{MZ}{VN_a} = \frac{58.94 \times 4}{(3.55 \cdot 10^{-8})^3 \times 6.023 \cdot 10^{23}} = 8.68 \text{ g.cm}^{-3}$$

Application N°3



Dans un diagramme Debye-Scherrer, les premières raies à partir du centre sont distantes de $L = 58 \text{ mm}$.

Déterminer la distance réticulaire des plans correspondants sachant que l'échantillon est un fil de cuivre pur et que la longueur de la circonférence de la chambre est 240 mm . Le rayonnement utilisé est la raie K_α du cuivre : $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.



$$L = 58 = 4\theta R = 4\theta \frac{240}{2\pi} \text{ d'ou } \theta = 0.379 \text{ radiun}$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = 2.074 \text{ \AA}$$



FIN