

Chapitre II. La cristallographie

II.1. Structures amorphes et cristallines

Tous les matériaux qui nous entourent sont formés d'atomes et de molécules. Dans l'état désordonné, les atomes ou molécules constituant la matière sont disposés de façon essentiellement aléatoire. Les gaz et les liquides appartiennent naturellement à cette catégorie, mais aussi les solides amorphes, tels que les verres. A l'opposé, dans l'état ordonné ou cristallin, les éléments constitutifs (atomes, ions ou molécules) sont répartis de façon régulière suivant les trois directions de l'espace.

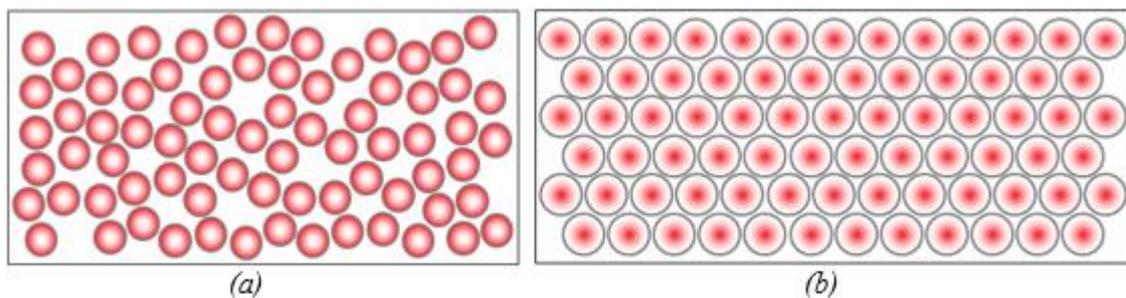
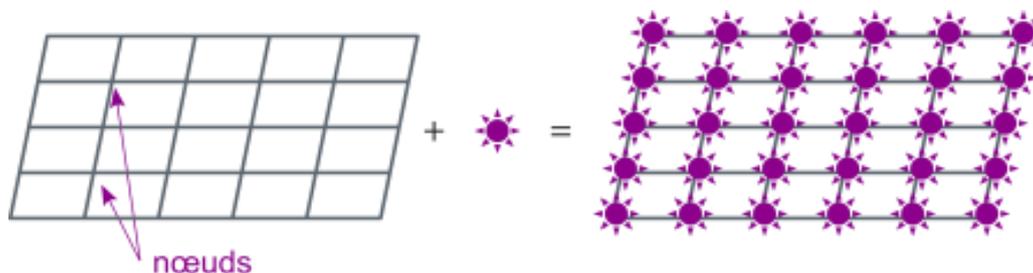


Figure II.1. Illustration de la structure (a) amorphe ou semi-cristalline (b) cristalline

II.2. Notions de cristallographie

II.2.1 Réseaux cristallins

Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Pour décrire cet arrangement, on définit **un réseau cristallin** par un ensemble de nœuds obtenus à partir d'**une maille élémentaire** qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'**un motif élémentaire** (voir schéma ci-contre).



Réseau (Cristallin) + Motif (élémentaire) = Structure cristalline

Figure II.2. Structure cristalline

La maille élémentaire est définie par trois vecteurs a , b , c .

Après avoir choisi une origine des axes, la position d'un quelconque des nœuds du réseau est donnée par le vecteur :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (u, v, w \text{ entiers})$$

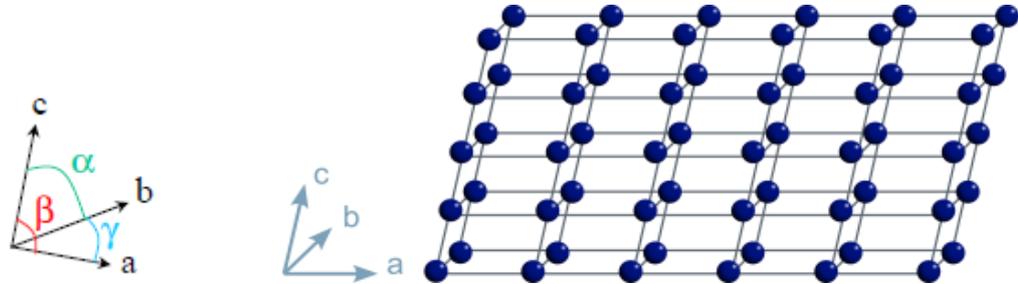


Figure II.3. Réseau cristalline

Bien avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, **Auguste Bravais (1848)** a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié **14 types de réseaux** qui sont des variantes de seulement **7 systèmes cristallins**.

Les 7 systèmes cristallins sont engendrés par les différentes combinaisons possibles d'un côté entre les paramètres linéaires (a , b et c) et de l'autre côté entre les paramètres angulaires (α , β et γ). Ainsi dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de base, **7 briques élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux**. Toutefois, si leurs formes sont semblables d'un minéral à l'autre, elles varient par leurs **dimensions**. Longueur, largeur, hauteur d'une maille sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline.

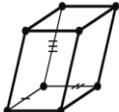
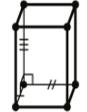
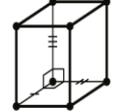
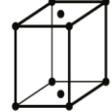
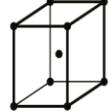
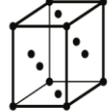
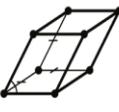
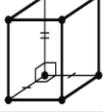
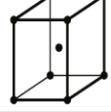
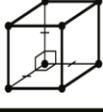
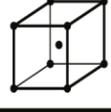
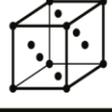
Système cristallin	Relations entre les axes	Relations entre les angles	Réseaux de Bravais			
			simple	à bases centrées	centré	à faces centrées
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Figure II.4. Quatorze structures cristallines (ou réseaux de Bravais)

II.3. Repérage des directions et des plans

Pour une structure cubique, du fait de la périodicité du réseau, on peut repérer tout atome du réseau cristallin à l'aide d'indices entiers (x , y et z), et tout plan du réseau cristallin par des indices entiers (indices de Miller), notés généralement (h , k , l).

II.3.1. Indexation de directions

Suivant les conventions internationales, une direction-rangée- du réseau cristallin d'équation :

$$\mathbf{R} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c} ; u, v \text{ et } w \text{ entiers.}$$

Se note $[uvw]$. (Indices entre des crochets, sans virgules de séparation).

Les indices négatifs sont surlignés u, v, w , par exemple : $[\bar{1}21]$.

Pour u , v et w sont tout simplement les coordonnées d'un vecteur reliant l'origine $O(0,0,0)$ du repère $oxyz$ avec un autre point qui se trouve sur la surface de la maille (le cube pour le système cubique).

Pour h , k et l sont les inverses des longueurs découpées sur les axes ox , oy et oz respectivement par le plan noté (hkl) .

La figure II.4 représente quelques directions indexées dans une maille.

En raison des symétries du cristal, il peut arriver que certaines directions cristallographiques soient équivalentes à une opération de symétrie près : elles appartiennent alors à une même famille de directions, notée $\langle u\ v\ w \rangle$. Famille de directions = même densité de nœuds par unité de longueur.

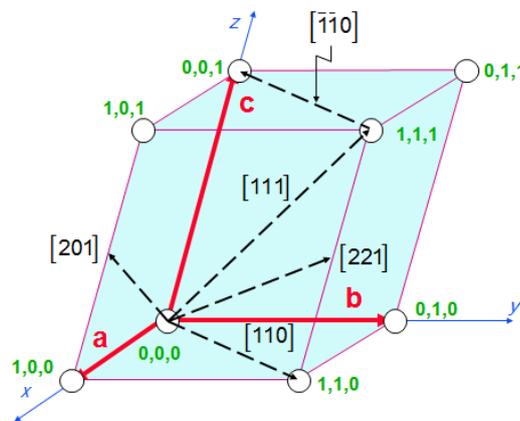
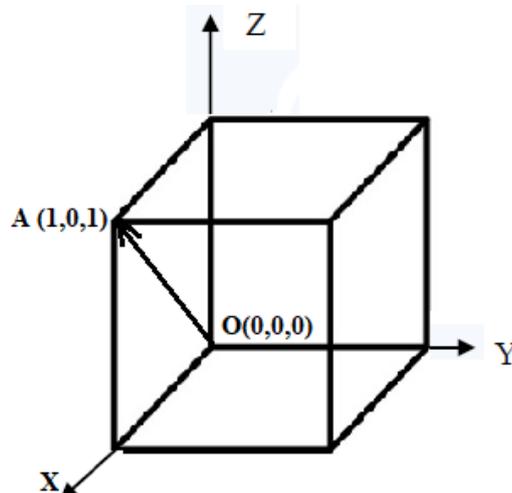


Figure II.5. Représentation de directions dans une maille

Exemples :

Pour la direction cristallographique noté $[101]$ et représentée dans la figure ci-dessous (Figure 11). Cette direction représente le vecteur qui relie l'origine $O(0,0,0)$ au point A de coordonnées $(1,0,1)$. Le paramètre de maille a est considéré égal à 1.



II.3.2. Indexation de Plans (Indices de Miller (h k l))

Un plan est désigné par trois Indices (hkl) appelés Indices de Miller. Chaque Indice est l'inverse des intersections du plan avec les trois axes du cristal, mesurées en fonction de a, b et c (figure 6).

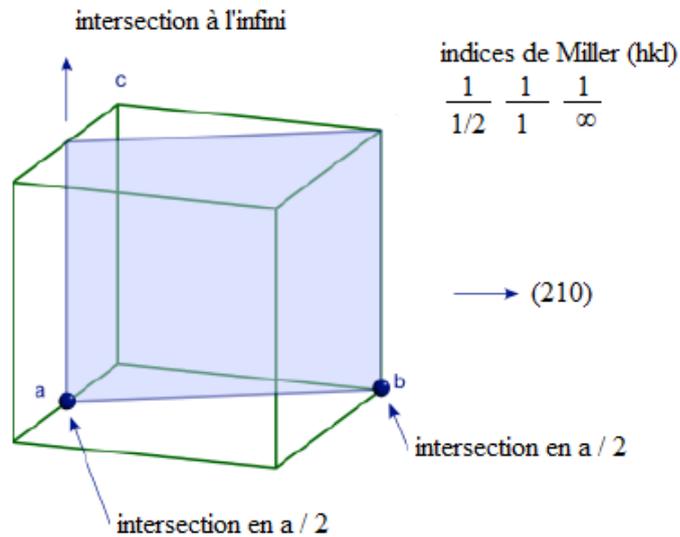
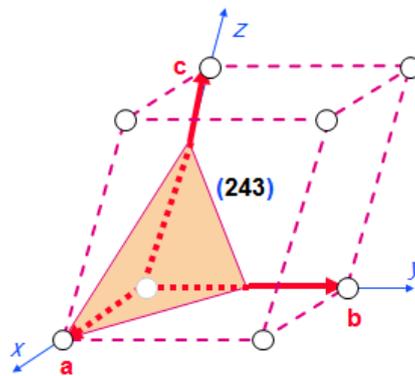


Figure II.6. Représentation d'indexation de plan dans une maille

Exemple



Détermination des indices: Inverses des intersections du plan avec les 3 axes du cristal en fonction des longueurs a, b et c.

1. déterminer les points d'intersection;
2. prendre les inverses;
3. réduire les 3 fractions au plus petit commun dénominateur;
4. prendre les numérateurs.

	axes		
étape	Ox	Oy	Oz
1	$(1/a)$	$(1/2)/b$	$(2/3)/c$
2	$1/1$	$2/1$	$3/2$
3	$2/2$	$4/2$	$3/2$
4	$h = 2$	$k = 4$	$l = 3$

Indices de famille de plans $\langle 111 \rangle$

Dans le système cubique les directions $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}]$ sont cristallographiquement équivalentes. Par analogie avec les notations utilisées pour les plans équivalents, on représente l'ensemble des directions équivalentes dans le cube par la notation $\langle 111 \rangle$.

Famille de plans = même densité de nœuds par unité de surface.

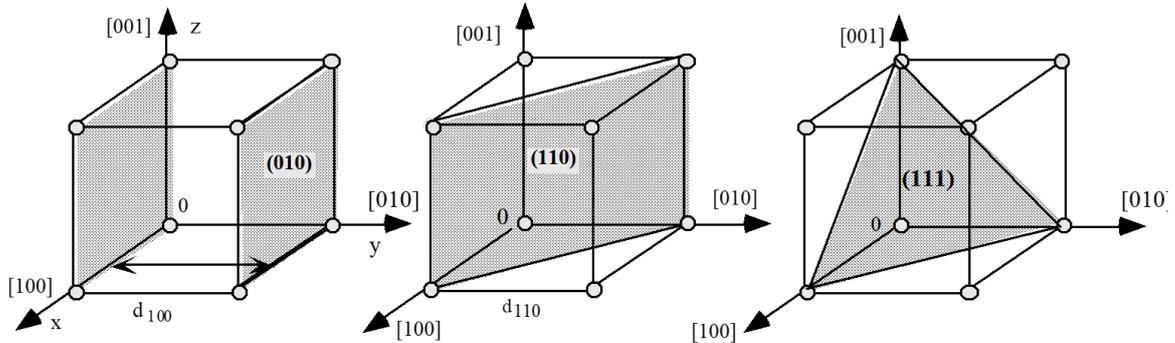


Figure II.5. Quelques plans d'indice faible

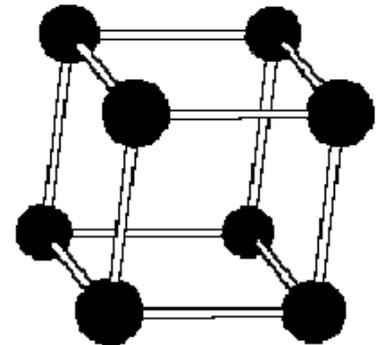
II.3.3. Nombre de nœuds par maille

A- Cubique Simple (CS) (primitive P)

La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube

Nombre de nœuds par maille aux sommets = $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

Nombre de nœuds par maille = 1 atome / maille



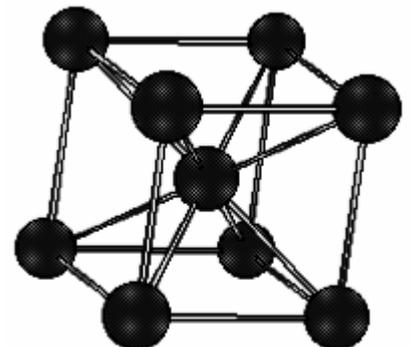
B- Cubique Centré (CC) (I, de l'allemand Innenzentriertes)

Nombre de nœuds par maille aux sommets = $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

Nombre de nœuds par maille au centre = 1

Nombre de nœuds par maille = $1 + 1 = 2$ atome / maille

Nombre de nœuds par maille = 2 atome / maille



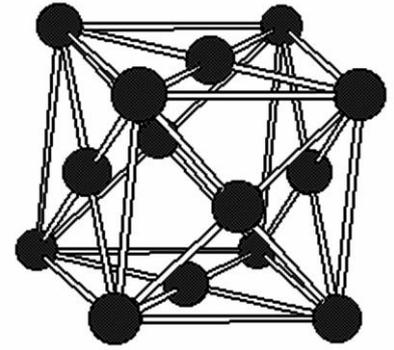
C- Cubique à Faces Centrées (CFC) (F, de l'allemand Flächenzentriertes),

Nombre de nœuds par maille aux sommets = $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

Nombre de nœuds par maille aux faces = $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$

Nombre de nœuds par maille = $1 + 3 = 4$ atomes / maille

Nombre de nœuds par maille = 4 atomes / maille

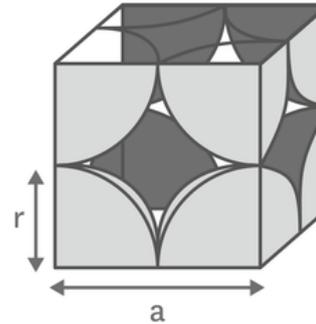
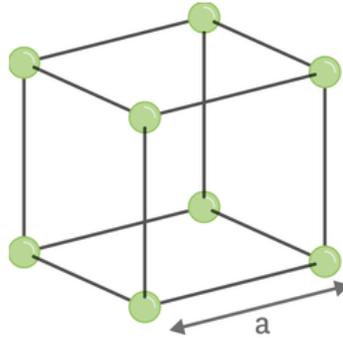


II.4. Relation entre le paramètre de maille « a » et le rayon atomique « r »

a- Cubique Simple (CS)

Contact au niveau de l'arête :

$$a = 2r$$



b- Cubique Centré (CC)

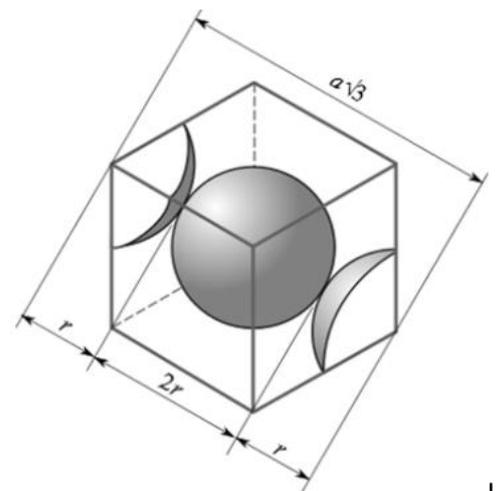
d = diagonale de la face du cube $d = a \sqrt{2}$

D = diagonale du cube $D^2 = a^2 + d^2 = a^2 + 2.a^2 = 3.a^2$

Soit $D = \sqrt{3}.a$

On a aussi $D = 4.r$ d'où $\sqrt{3}.a = 4r$

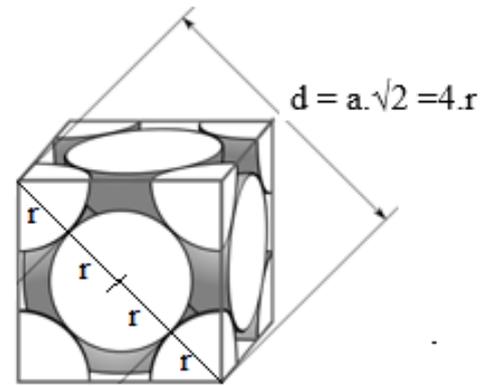
$$a = 4.r/\sqrt{3}$$



c- Cubique à Faces Centrées (CFC)

d = diagonale de la face du cube $d = a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot r$

d'où : $a = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot r$

**II.5. Densité d'empilement ou compacité**

En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des « sphères dures rigides et indéformables ». La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ? En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

Donc la densité d'empilement τ est définie comme suit :

C = (volume occupé par les atomes/ volume de la maille)

a- Cubique Simple (CS)

Volume occupé par les atomes : 1 atome /maille = $(4\pi r^3/3)$

Volume de la maille = a^3 sachons que ; $a = 2 \cdot r$

$C = (4\pi r^3/3)/8 \cdot r^3 = \pi/6 = 0.52$ **C = 52%**

b- Cubique Centré (CC)

Volume occupé par les atomes : 2 atome /maille = $2 \cdot (4\pi r^3/3)$

Volume de la maille = a^3 sachons que ; $a = 4 \cdot r/\sqrt{3}$

$C = 2 \cdot (4\pi r^3/3) / (4 \cdot r/\sqrt{3})^3 = \pi \cdot \sqrt{3}/8 = 0.68$ **C = 68%**

3- Cubique à Faces Centrées (CFC)

Volume occupé par les atomes : 4 atome /maille = $4 \cdot (4\pi r^3/3)$

Volume de la maille = a^3 sachons que ; $a = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot r$

$C = 4 \cdot (4\pi r^3/3) / (2\sqrt{2} \cdot r)^3 = \pi/(3 \cdot \sqrt{2}) = 0.74$ **C = 74%**