

I. Introduction

La matière peut exister sous trois états : l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- ✓ **Etat cristallin** : état le plus ordonné de la matière :
 - Les atomes, molécules ou ions occupent une place bien déterminée,
 - Le cristal présente une périodicité spatiale
 - Température de fusion nette
- ✓ **État amorphe** : c'est un état désordonné de la matière condensée
 - Dans cet état, les atomes, molécules ou ions ont des positions spatiales non périodiques
 - La température de fusion n'est pas bien définie (la fusion s'opère sur une plage parfois large de température).

L'état solide peut être atteint par refroidissement d'un corps liquide.

- Si le refroidissement est lent : les atomes, molécules ou ions ont « le temps » de s'organiser les uns par rapport aux autres, pour donner une structure spatiale périodique, résultant d'un équilibre des différentes interactions intermoléculaires.
 - Un refroidissement lent permet d'atteindre un état solide cristallin
 - Si le refroidissement est brutal (= trempe) : les atomes, molécules ou ions sont « figés » dans l'état désordonné qui caractérise l'état liquide.
 - Un refroidissement brutal permet d'atteindre un état solide amorphe
- On ne s'intéressera dans ce cours qu'à l'état cristallin, et plus particulièrement au modèle du cristal parfait, dans lequel la périodicité est parfaite. On admet que ce modèle est valable dès lors que la périodicité est observable sur des distances de l'ordre de 100 μm .

I.1. Notions de base en cristallographies

Les solides cristallins (ou encore les cristaux) sont caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict. Ce dernier définit la structure cristalline qui est décrite grâce à deux concepts fondamentaux : le réseau et le motif.

I.1.1. Réseau

Il est constitué par un ensemble de points appelés nœuds, de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau.

Dans le cristal, chaque nœud présente le même environnement pour une direction donnée.

Ainsi, une propriété fondamentale des cristaux est la translation. Pour la décrire, les différents nœuds sont définis à partir d'une origine quelconque O par l'équation :

$$\overrightarrow{OM} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$$

avec $m_i \in \mathbb{Z}$ et non simultanément nuls.

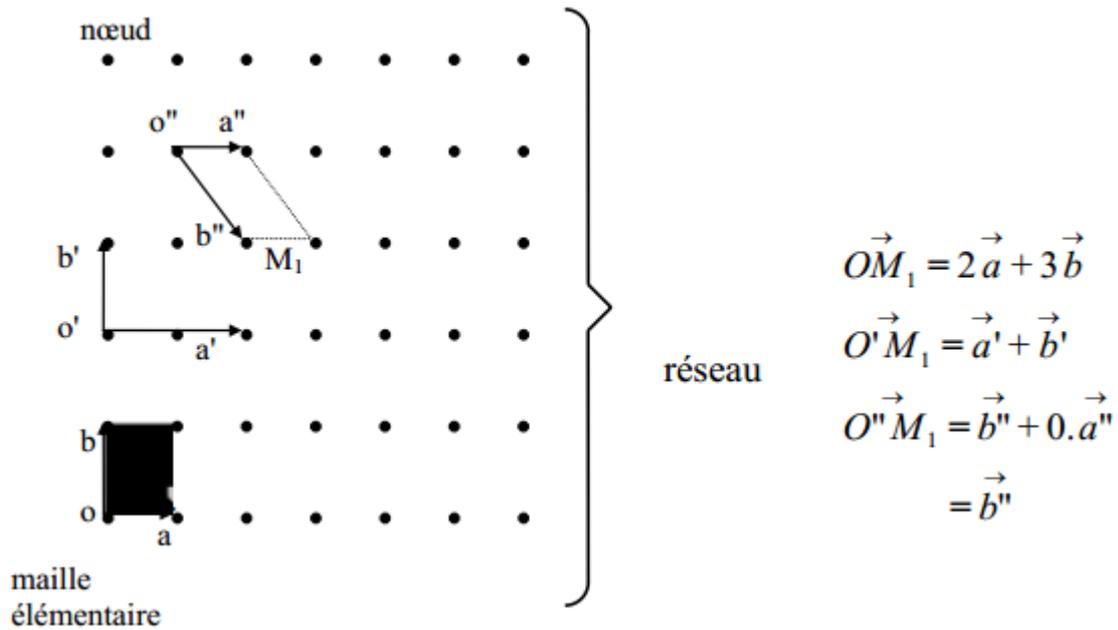
Un réseau est appelé réseau de Bravais du cristal, si à partir de chacun de ses points, on voit le cristal identiquement à lui-même, en structure, en orientation et en composition chimique.

Si O est situé sur un atome, alors chaque point M définit la position d'un atome de la structure cristalline équivalent à l'atome origine.

I.1.2. Notions de maille

- On appelle une maille un volume de l'espace qui permet de reconstituer, par translation, l'ensemble du réseau. On dit qu'un atome (ou un nœud) appartient « en propre » à une maille si la totalité de son volume est inclus dans le volume de la maille.
- Une maille doit contenir un nombre entier de nœuds en propre.
- Si une maille possède un seul nœud en propre, on l'appelle maille élémentaire (ou primitive)
- La maille conventionnelle est la maille généralement utilisée pour étudier simplement le cristal.

Exemple : réseau à deux dimensions ($\vec{c} = \vec{0}$)



On voit que le réseau peut être défini de plusieurs façons : la maille (\vec{a}, \vec{b}) permet de bâtir le même réseau que les mailles (\vec{a}', \vec{b}') et (\vec{a}'', \vec{b}'') .

La surface des mailles (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}'', \vec{b}'') est la même, par contre celle de (\vec{a}', \vec{b}') est deux fois plus grande.

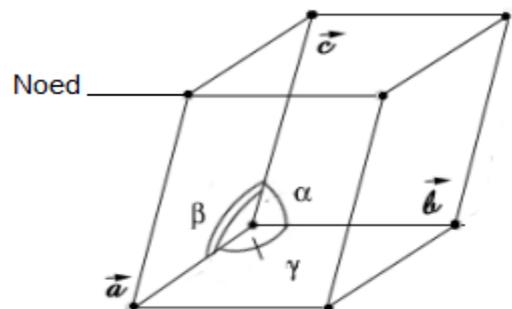
Les modules des vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont appelés paramètres de la maille.

Dans le cas tridimensionnel, la maille élémentaire est constituée de trois vecteurs \vec{a}, \vec{b} , et \vec{c} dont les modules forment les paramètres de la maille.

- **Volume d'une maille :**

Le volume d'une maille définie par les vecteurs \vec{a}, \vec{b} , et \vec{c} est donné par le produit mixte :

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



I.1.3. Motif

Il constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées. En d'autres termes, le réseau ne

fait que décrire les symétries de translation du cristal. Par contre, la nature du cristal est définie par son motif.

Ainsi, on peut écrire :

Réseau + Motif = Cristal

I.1.4. Les systèmes cristallins :

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a, b, c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α, β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

Tableau I.1. Les 7 systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou Tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta\neq 90^\circ$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

Selon le mode de réseau les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

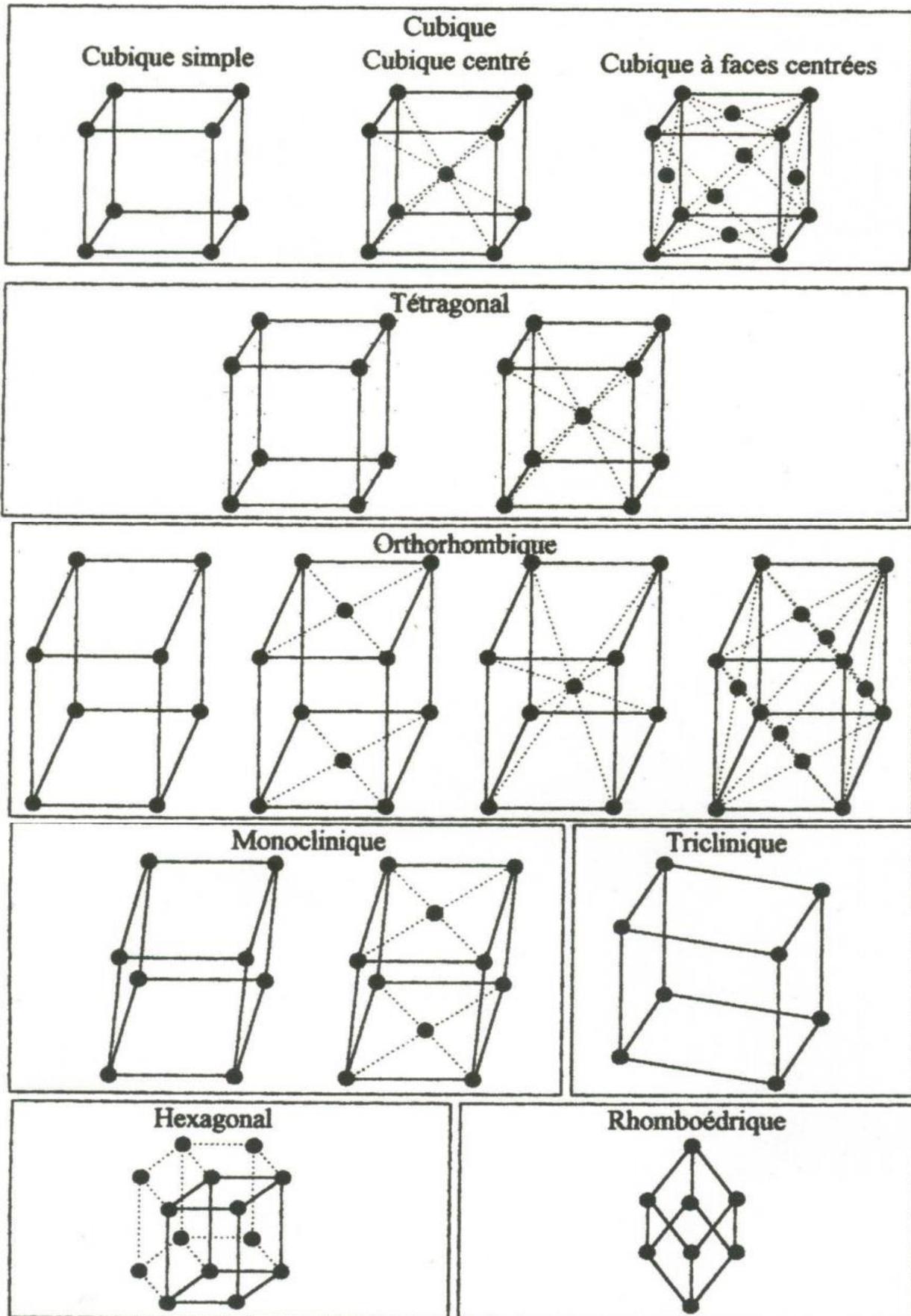


Figure I.1. Les 14 réseaux de Bravais

I.1.5. La coordinence

La coordinence ou nombre de coordination d’une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

I.1.6. La multiplicité :

n (ou Z) d’une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

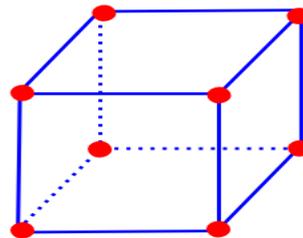
• **Exemples :**

➤ **Cubique simple (P) :**

Les atomes occupent les sommets du cube

$$N = 8 * \frac{1}{8} = 1 \text{ motif/maille}$$

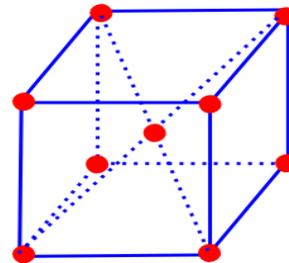
donc il s’agit d’une maille élémentaire



➤ **Cubique centré (c.c) :**

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

$$N = 8 * \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ motif/maille}$$



I.1.7. La compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \text{ avec } V_{\text{maille}} = |(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}|$$

I.1.8. La masse volumique

La masse volumique étant une grandeur intensive, on peut l’évaluer sur une maille.

La masse volumique ρ d’un cristal est défini par :

$$\rho = \frac{\text{la masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho = \frac{n M_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

n : nombre de motif par maille

M_{motif} : masse molaire du motif

N_A : nombre d'Avogadro

V_{maille} : volume de la maille.

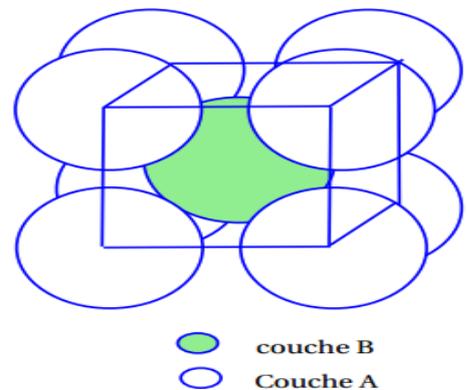
I.1.9. Modèle des sphères dures

Les atomes sont assimilés à des sphères dures de rayons r . dans les métaux, on suppose que les sphères plus proches voisines sont tangentes, ce qui permet de définir le rayon métallique d'un atome.

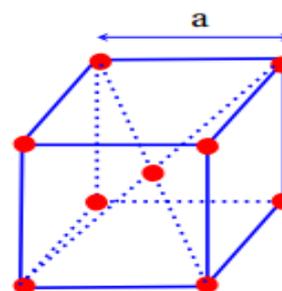
I.2. Cristaux métalliques

I.2.1. Structure cubique centrée (c.c) :

- Il s'agit d'un arrangement de type {A, B}, les atomes sont en contact suivant la diagonale du cube, c'est un empilement non compact.
- les couches A et B sont constituées des mêmes éléments.
- a : arête du cube ou paramètre de la maille



- chaque atome au sommet se compte en $\frac{1}{8}$
- un atome au centre se compte en 1
- $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes/maille



I.2.1.1. Relation entre a et R

- Les atomes sont en contact suivant la diagonale
- a : paramètre de la maille
- R : rayon du motif
- la diagonale du cube :

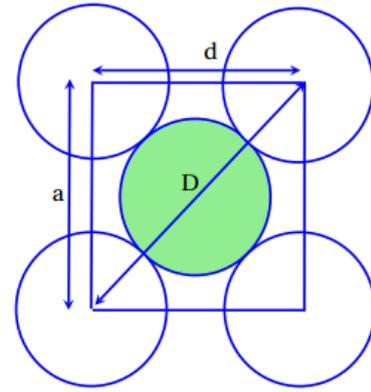
$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ donc } d = a\sqrt{2}$$

- la diagonale du cube :

$$D^2 = a^2 + d^2 = 3a^2 \text{ donc } D = a\sqrt{3}$$

- $D = 4R$

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$



I.2.1.2. Indice de coordination (coordinence)

- Chaque atome est entouré par 8 atomes à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, donc la coordinence est 8.

I.2.1.3. Compacité C

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}}$$

$$C = N \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

- $N = 2$ atomes/maille

$$C = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi \frac{(\frac{a\sqrt{3}}{4})^3}{a^3} = \frac{2}{16}\pi\sqrt{3} = 0,68$$

Pour la structure c.c : $C = 68\%$

- Autrement : 68% du volume de la maille est remplie par les atomes.

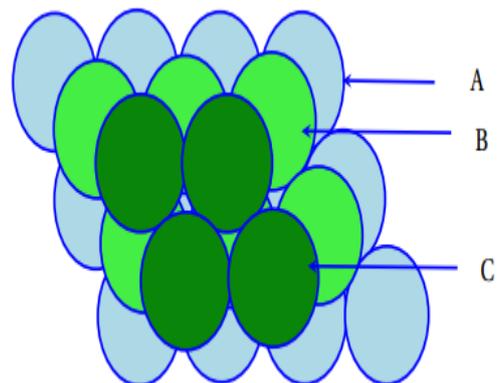
- la masse volumique ρ du cristal est :

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3}$$

I.2.2. Structure cubique à faces centrées (cfc)

I.2.2.1. Description de la maille

Il s'agit d'un arrangement de type ABC. C'est un empilement compact. Les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces.



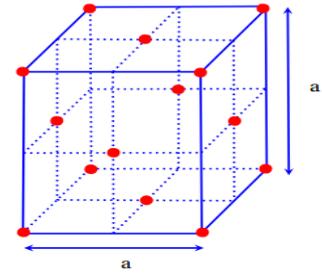
la maille conventionnelle est représenté par :

- un atome au sommet se compte en $\frac{1}{8}$

• un atome au centre de face se compte en $\frac{1}{2}$

• $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ atomes/maille

donc il s'agit d'une maille multiple d'ordre 4

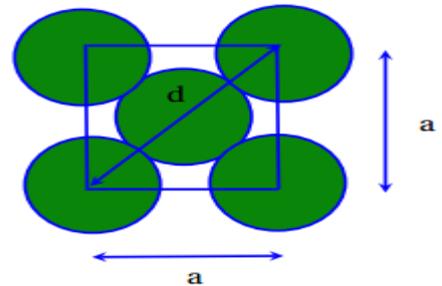


I.2.2.2. Relation entre a et R

• les atomes sont tangents suivant la diagonale de la face

• $d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$ et $d = 4R$

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



I.2.2.3. Coordinence

Chaque atome est entouré par 12 atomes à une distance $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ donc la coordinence est 12.

I.2.2.4. Compacité

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{a\sqrt{2}}{4})^3}{a^3} = \frac{\pi}{4} \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0,74$$

• Pour une structure cfc la compacité : $C = 74\%$

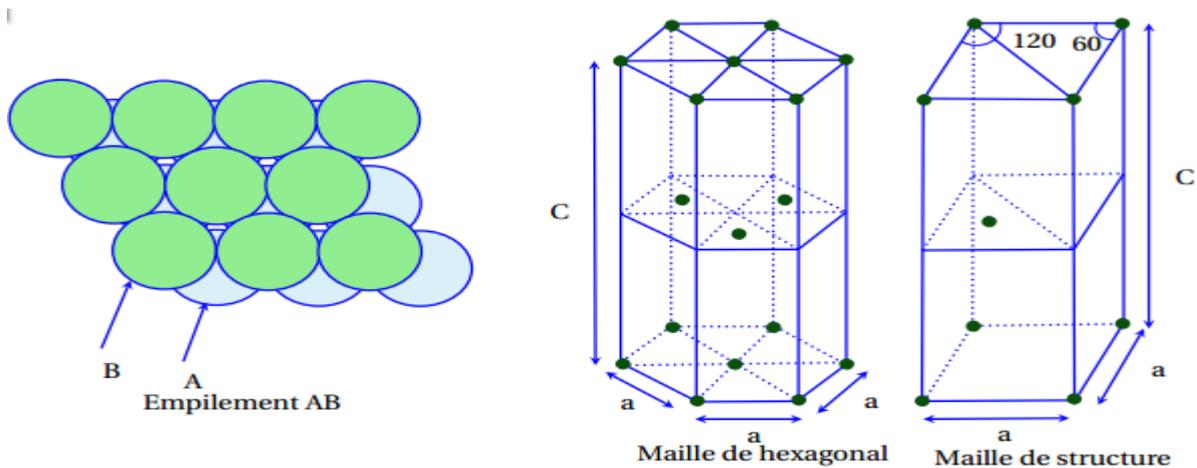
• la masse volumique

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

I.2.3. Structure hexagonale compact (hc)

I.2.3.1. Description de la maille

Il s'agit d'un arrangement de type {AB}, c'est un empilement compact

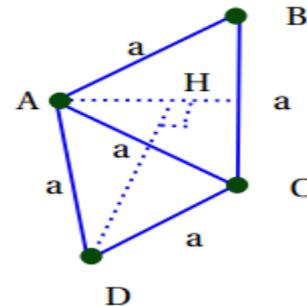


- nombre de motif/maille : $N = 8 \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes/maille

I.2.3.2. Relation entre a et c

- $a = 2R$
- ABC : triangle équilatéral : M : milieu de BC
- $AM^2 + MC^2 = AC^2 = a^2$ avec $MC = \frac{a}{2}$

$$AM^2 = \frac{3}{4}a^2$$



- $AH = \frac{2}{3}AM \Rightarrow AH^2 = \frac{4}{9} \cdot \frac{3}{4}a^2$ donc $AH^2 = \frac{a^2}{3}$

- dans le triangle AHD : $AD^2 = AH^2 + HD^2$ avec $HD = \frac{c}{2}$ donc $a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

avec $a = 2R$

$$c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

- volume de la maille

$$\triangleright V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \text{ avec } a = b \text{ et } c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\triangleright \vec{a} \wedge \vec{b} = a^2 \sin \frac{\pi}{3} \vec{c} \text{ donc } V = a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$$

$$V = 8\sqrt{2} \cdot R^3$$

I.2.3.3. Coordinence

Chaque atome est entouré par 12 atomes donc il s'agit de la coordinence 12 (propriété d'une structure compacte)

I.2.3.4. Compacité

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{\frac{2^4}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

pour une structure hc : $C = 74\%$

la masse volumique

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3 \sqrt{2}}$$

I.3. Sites octaédriques et tétraédriques

I.3.1. Solutions solides d'insertion ou de substitution

Dans les structures métalliques compactes la compacité est 74%, il reste 26% de l'espace inoccupé entre les atomes métalliques au contact.

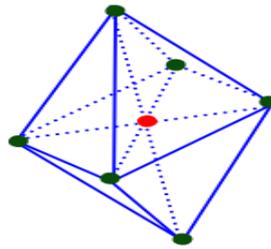
- **Alliages d'insertion** : Ce sont des cavités (sites) entre les atomes, lieux où l'on pourra éventuellement placer d'autres atomes.
- **Alliages de substitution** : l'atome étranger vient remplacer l'atome hôte en l'un de ses nœuds

Dans les alliages d'insertion, on distingue entre deux types de sites : sites tétraédriques, et sites octaédriques.

I.3.2. Sites octaédriques

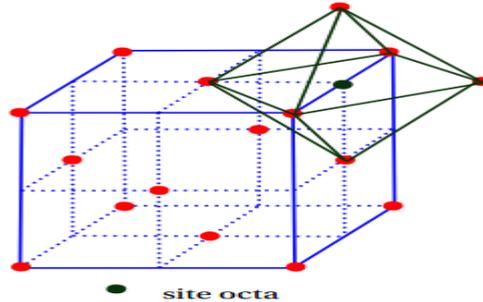
- **Définition** : les sites octaédriques sont des cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes au contact.

- atome
- site octaédrique



➤ Sites octaédriques pour un cfc

- un site au centre du cube
- un site en milieu de chaque arête
- $N = 1 + 12 \frac{1}{4} = 4$ sites/maille



➤ taille du site octaédrique pour un cfc

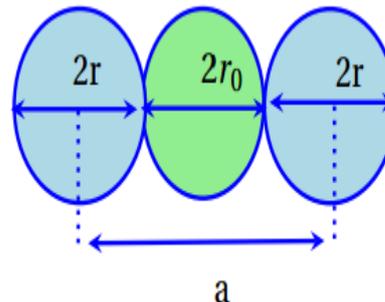
- **habitabilité** : c'est la valeur maximale du rayon r_0 d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure.

Soit r_0 le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique et r le rayon de l'atome.

• $a = 2r_0 + 2r \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$

• $a\sqrt{2} = 4r$

$r_0 = (\sqrt{2} - 1) r = 0,414r$



L'habitabilité du site octaédrique est $r_0 = 0,414r$

➤ cas de la structure hc

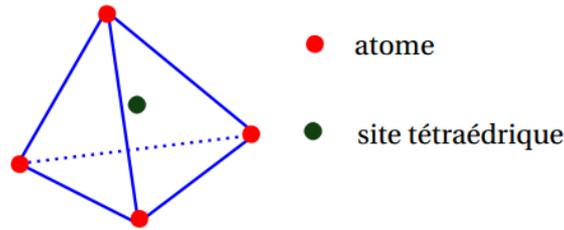
- trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de côte $\frac{3c}{4}$ et trois se trouvent dans le plan $\frac{c}{4}$

$N = 6$ sites octa/maille

- on montre aussi que la taille du site octaédrique $r = 0,414r$

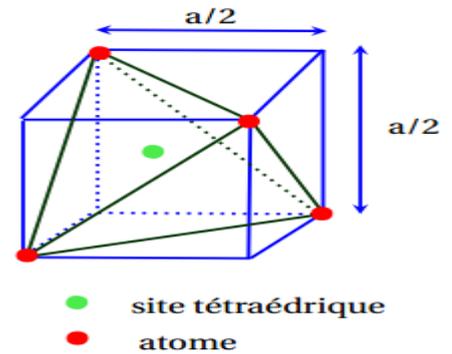
I.3.3. Sites tétraédriques

- **Définition** : les sites tétraédriques sont des cavités au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact (voir figure).



➤ cas d'une structure cfc

- les sites tétraédriques sont les centres des 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$
- $N = 8$ sites tétra/maille



$$N(\text{sites tétra}) = 2N(\text{sites octa})$$

➤ habitabilité du site tétraédrique

- la diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ est $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
- soient r le rayon de l'atome et r_T le rayon du site tétraédrique

$$d = 2r + 2r_T \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r \text{ et } a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,225r$$

➤ cas d'une structure hc

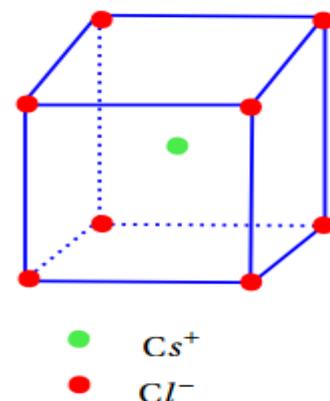
- 8 sites tétraédriques appartiennent en propre à la maille et 12 sites sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines.
- $N = 8 + 12 \cdot \frac{1}{3} = 12$ sites tétra/maille
- l'habitabilité de ces sites est $r_T = 0,225r$

I.4. Cristaux ioniques

- **Définition** : Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs et d'ions négatifs.

I.4.1. Structure de chlorure de césium Cs Cl type (8,8)

- Cl^- constitue une cubique simple
- Cs^+ occupe le centre du cube

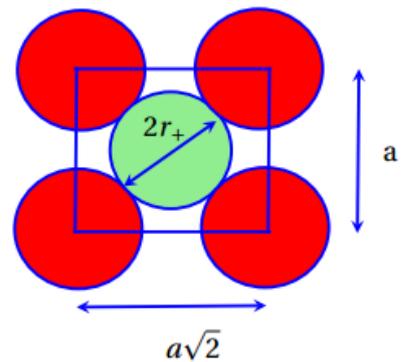


- $N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ ion/maille
- $N_{Cs^+} = 1 = 1$ ion/maille
- la maille est neutre électriquement
 - coordination (8,8)

Cs^+ est entouré par 8 Cl^- et de même pour Cl^- est entouré par 8 Cs^+ , donc il s'agit de la coordination (8,8)

➤ Stabilité de la structure Soient r^+ et r^- les rayons de Cs^+ et Cl^-

- la condition de contact entre Cs^+ et Cl^- est : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
- on pose $x = \frac{r^+}{r^-}$ donc $x < 1$
- le contact anionique suivant la diagonale : $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$
- le contact anionique limite : $a \geq 2r_-$
- $\sqrt{3} \leq x+1$ donc $x \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$



• Conclusion : Pour une coordination (8,8), la condition de stabilité est

$$0,732 \leq x < 1$$

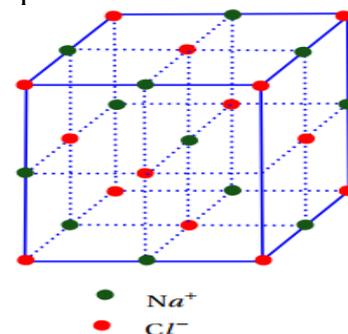
➤ Compacité

- $C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \frac{r_-^3}{a^3} (1 + x^3)$
- Pour Cs Cl : $r_+ = r_{Cs^+} = 169\text{pm}$; $r_- = r_{Cl^-} = 181\text{pm}$ donc $x = 0,93$
- $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-) \Rightarrow a = 404\text{pm}$

la compacité $C = 0,68$

I.4.2. Structure de chlorure de sodium NaCl type (6,6)

- Cl^- présente une structure c f c et Na^+ occupe les sites octaédriques
 - $N(Na^+) = N_+ = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} N_+ = 4Na^+/\text{maille}$
 - $N_- = N(Cl^-) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
- $N_- = 4Cl^-/\text{maille}$



➤ Coordination (6,6)

Cl^- est entouré par 6 ions Na^+ et Na^+ est entouré par 6 ions Cl^- donc il s'agit d'une coordination (6,6)

➤ Stabilité de la structure

• $r^+ = r(\text{Na}^+)$ et $r^- = r(\text{Cl}^-)$

• contact anionique limite :

$$4r^- \leq a\sqrt{2}$$

• contact mixte :

$$2(r^+ + r^-) = a$$

Donc $\frac{1}{2}(1 + x) \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$x \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

• Conclusion : Pour une coordination (6,6), la condition de stabilité est

$$0,414 \leq x < 0,732$$

➤ Compacité

$$C = \frac{N(\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3))}{a^3} = \frac{4(4\pi r_-^3)(1+x^3)}{3a^3}$$

• $r_+ = 95\text{pm}$; $r_- = 181\text{pm}$, $x = 0,52$

• $a = 2(r_+ + r_-) = 552\text{pm}$

la compacité $C = 68\%$

I.4.3. Structure de la blende ZnS , type (4,4)

• S^{2-} constitue un réseau cfc dit hôte, les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents

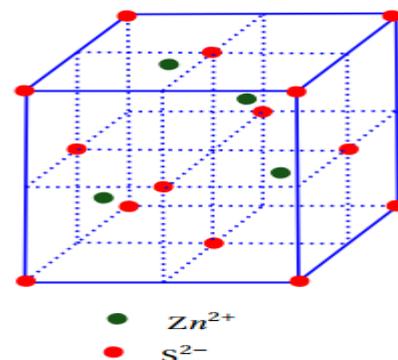
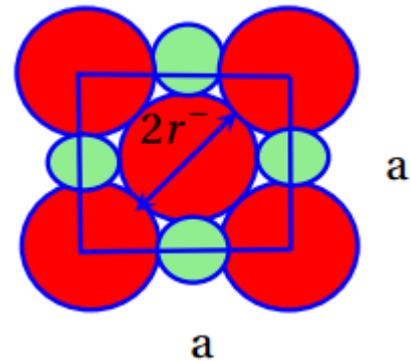
• $N_+ = 4\text{Zn}^{2+}/\text{maille}$

• $N_- = 4\text{S}^{2-}/\text{maille}$

➤ Coordination (4,4)

S^{2-} est entouré par 4 Zn^{2+} , et Zn^{2+} est entouré par 4 S^{2-} , il s'agit d'une coordination (4,4)

➤ Stabilité de la structure



- $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

- on montre facilement que $x \geq 0,225$

- Conclusion : pour la coordinence (4,4) la condition de stabilité est $0,225 \leq x < 0,414$

- Compacité

- $C = \frac{4(\frac{4}{3}\pi(r_+^3+r_-^3))}{a^3} = \frac{16\pi r^3}{3a^3} (1 + x^3)$

- à la limite $r_- = \frac{a}{4}\sqrt{2}$; $x = 0,225$ donc $C = 75\%$

I.4.4. Structure de fluorure de calcium, type (8,4)

- les ions Ca^{2+} constituent un réseau cfc, les ions F^- occupant tous les sites tétraédriques

- $N_+ = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$

$N_+ = 4Ca^{2+}/\text{maille}$

- $N_- = 8F^- / \text{maille}$

- la stoechiométrie : $Ca^{2+}, 2F^-$

- Coordinence (8,4)

- F^- est entouré par 4 ions de Ca^{2+} coordinence 4

- Ca^{2+} est entouré par 8 ions de F^- coordinence 8

- il s'agit de la coordinence (8,4)

- Stabilité de la coordinence (8,4)

- contact mixte : $2(r_+ + r_-) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

- contact anionique : $2r_- \leq \frac{a}{2}$ donc $1 + x \geq \sqrt{3}$

$$x \geq 0,732$$

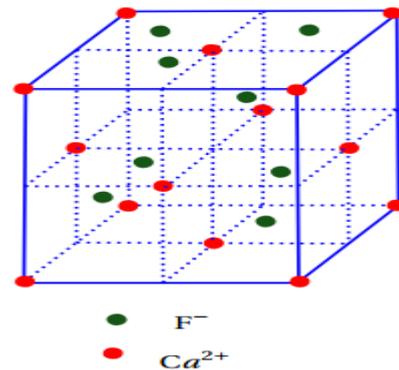
- Conclusion : pour la coordinence (8,4), la condition de stabilité

$$0,732 \leq x < 1$$

- Compacité

- $C = \frac{4(\frac{4}{3}\pi r_+^3) + 8(\frac{4}{3}\pi r_-^3)}{a^3}$

- $r_- = 133\text{pm}$; $r_+ = 99\text{pm}$



- C = 62%

I.5. Cristaux covalents

On peut distinguer entre trois types de cristaux covalents :

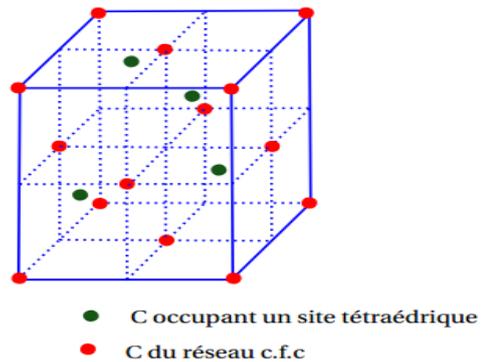
- structures tridimensionnelles : macromolécule se développant en trois directions de l'espace
- structures en feuillets : on peut grouper les atomes en plans
- structures linéaires : on peut grouper les atomes en macromolécules linéaires

I.5.1. Molécule tridimensionnelle : Structure du diamant

• Il s'agit d'une structure c . f . c d'atomes de carbone, avec une occupation d'un site tétraédrique sur deux par atome de carbone

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot 1 = 8$$

- la coordinence est 4
- la distance entre deux atomes



$$d_{C-C} = 154 \text{ pm}$$

• l'angle : $\widehat{CCC} = 109^\circ 28'$

• le rayon du carbone est : $r = \frac{d_{C-C}}{2} = \frac{154}{2} = 77 \text{ pm}$

• le paramètre de la maille : $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{C-C} = 4r$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$$

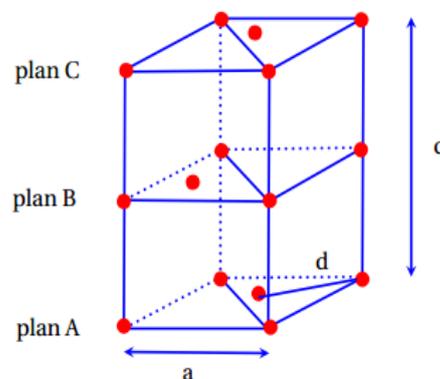
• compacité : $C = \frac{8(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34\%$

$$C = 34\%$$

I.5.2. Molécule bidimensionnelle : Structure du graphite

• nombre d'atome par maille

$$N = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (2 \cdot \frac{1}{2}) + (4 \cdot \frac{1}{4}) + 1 = 4$$



- coordination est 3
- $d_{C-C} = 142 \text{ pm}$
- $r = \frac{142}{2} = 71 \text{ pm}$
- $d = \frac{2}{3} h$ avec h hauteur du triangle équilatérale correspondant à une demi-base
- $h = a \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{3}}$

$$a = \sqrt{3}d = 246 \text{ pm}$$

- la distance entre deux plans successifs est 335 pm
- $c = 2.335 = 670 \text{ pm}$
- la compacité : $C = \frac{4(\frac{4}{3}\pi r^3)}{V_{\text{maille}}}$

$$V_{\text{maille}} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a^2 c \sin 60 = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$C = 0,17 = 17\%$$

- Conclusion : la structure du carbone graphite est beaucoup moins compact que celle du carbone diamant

I.5.3. Cohésion des cristaux covalents

➤ Cas du diamant

- propriétés électriques : le diamant est un isolant car ses électrons sont localisés
- propriétés optiques : l'indice de réfraction du diamant est très élevé, il est translucide (il ne peut absorber de la lumière dans le visible)
- propriétés mécaniques : le diamant est rigide et dur, du fait de son réseau à très fortes interactions

➤ Cas du graphite

- propriétés électriques : la graphite est un conducteur (électrons libres de liaison π)
- propriétés optiques : le graphite est noir car il absorbe toutes les radiations du visible
- propriétés mécaniques : le graphite est mou, il peut facilement être coupé

- Conclusion : la cohésion des cristaux covalents est due à des liaisons covalentes localisées (diamant) ou délocalisées (graphite).

I.6. Cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires, les nœuds du réseau sont occupés par des molécules simples, de faible atomocité, de même géométrie et de même nature qu'à l'état gazeux. On distingue entre deux types :

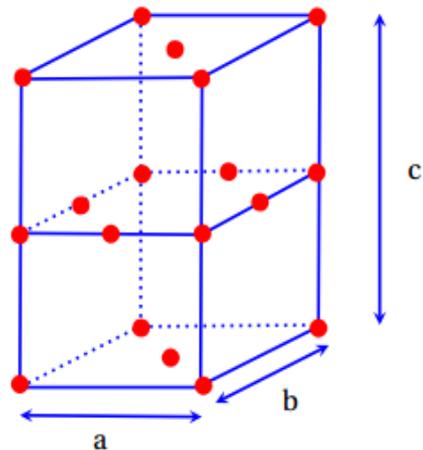
- cristaux moléculaires de Van der Waals
- cristaux moléculaires à liaison d'hydrogène

I.6.1. Cristaux moléculaires de Van der Waals

- la cohésion intermoléculaire est assurée par des liaisons de Van der Waals
- l'exemple le plus simple est I₂

➤ Structure de I₂

- la molécule I₂ n'est pas sphérique mais linéaire
- la maille ressemble à c f c, mais déformé selon à une direction du fait de la géométrie de I₂, on obtient un prisme droit à base rectangle : maille orthorhombique

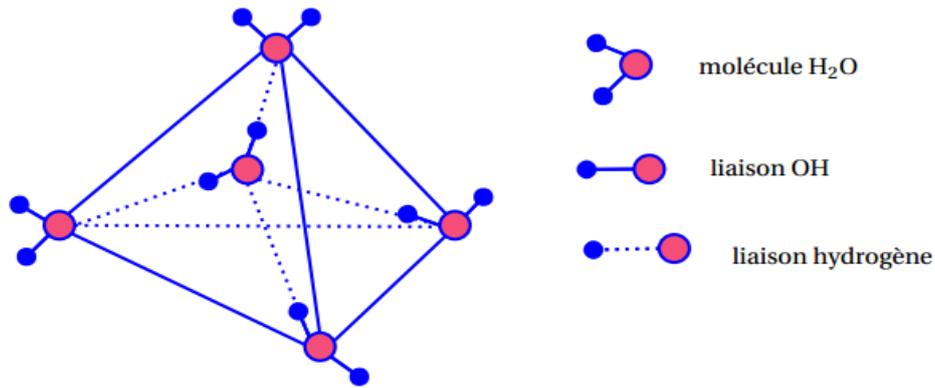


- $d_{I-I} = 270\text{pm}$
- $d = 353\text{pm}$ entre atomes de molécules voisines
- l'angle d'inclinaison : 32°
- le rayon de Van der Waals : la moitié de la distance d'interaction entre I₂ voisins

$$r_{VdW} = 176\text{pm}$$

I.6.2. Cristaux moléculaires à liaison hydrogène

- la cohésion intermoléculaire est assurée par la liaison hydrogène
- l'exemple le plus important est celui de la glace

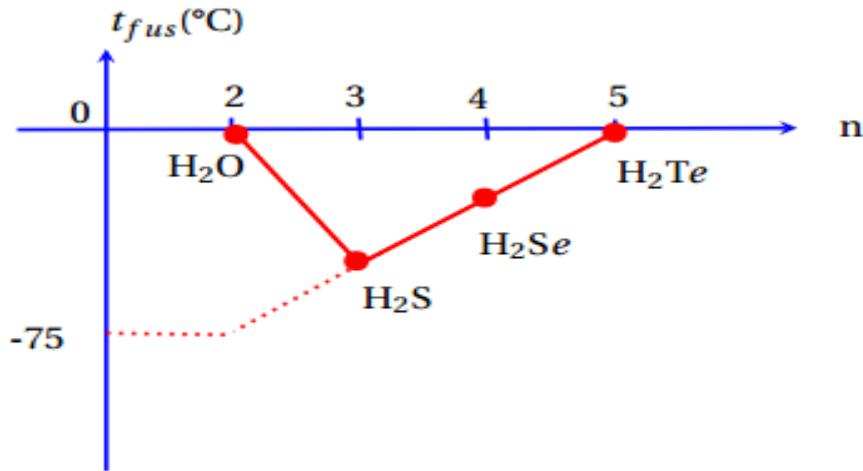


- l'environnement de la molécule de l'eau solide est tétraédrique
- l'une des variétés allotropiques correspond à une maille type diamant : réseau c f c des oxygènes avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (en alternance) par les oxygènes : les hydrogènes pointent vers les sommets du cube d'arête $\frac{a}{2}$

I.6.3. Propriétés des cristaux moléculaires

• propriétés thermiques :

- les liaisons intermoléculaires (Van der Waals, liaison hydrogène) sont faibles par rapport à la liaison covalente, ce qui explique la faible cohésion des cristaux moléculaires.
- les constantes physiques (température de fusion, température d'ébullition...) augmentent fortement dès qu'il existe des liaisons hydrogènes intermoléculaires
- les constantes physiques augmentent la taille d'une molécule dans une série semblable (force de Van der Waals croissante avec nombre d'électrons)
- Exemple : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te : O, S, Se, Te sont dans la colonne 16 aux lignes $n = 2, 3, 4, 5$: la croissance quasi-linéaire de la température de fusion de H_2Se à H_2Te est en accord avec les forces de Van der Waals, l'anomalie de l'eau s'interprète par l'existence dans l'eau des liaisons hydrogènes



- propriétés électriques : les cristaux moléculaires sont tous des isolants puisque les électrons restent localisés au sein des molécules
- propriétés mécaniques : la dureté est trop faible et le coefficient de dilatation thermique est trop fort

I.7. Plans réticulaires et indices de Miller

I.7.1. Définitions

- ✓ Toute droite passant par deux nœuds constitue une rangée réticulaire.
- ✓ Tout plan passant par trois nœuds du réseau constitue un plan réticulaire.
- ✓ Pour indexer les plans du cristal, on utilise généralement les indices de Miller.

Dans un cristal où la maille est définie par les vecteurs fondamentaux ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$), considérons un plan réticulaire quelconque coupant les trois axes respectivement en (X, 0, 0), (0, Y, 0) et (0, 0, Z).

On peut écrire :

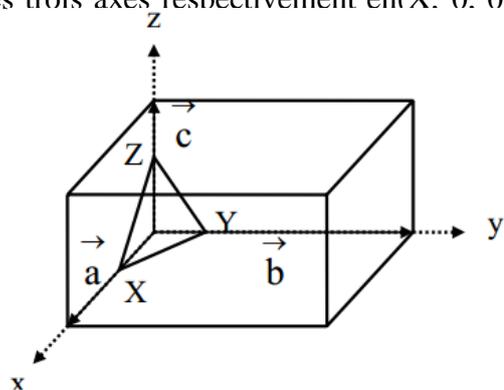
$$X = Aa ; Y = Bb ; Z = Cc$$

où A, B, C sont des réels.

$$|\vec{a}| = a ; |\vec{b}| = b \text{ et } |\vec{c}| = c: \text{ paramètres de la maille.}$$

Si $\vec{a}, \vec{b}, \text{ et } \vec{c}$ sont orthogonaux entre eux, alors :

$$\frac{x}{X} + \frac{y}{Y} + \frac{z}{Z} = \frac{x}{Aa} + \frac{y}{Bb} + \frac{z}{Cc} = 1$$



Les indices de Miller h, k et l s'obtiennent en prenant les inverses de A, B et C et en multipliant par un entier n de manière à ce que h, k et l soient entiers et les plus petits possibles

$$h = \frac{n}{A}; k = \frac{n}{B}; l = \frac{n}{C}$$

* Si un plan coupe la partie négative d'un axe, l'indice correspondant est négatif et le signe (-) sera placé au-dessus.

* Les indices de Miller sont notés entre parenthèses, soit (h k l).

Exemple: Les plans des faces dans un réseau cubique sont : (100) ; (010) ; (001); ($\bar{1}00$); ($0\bar{1}0$) et ($00\bar{1}$). Les familles de plans équivalents par symétrie peuvent être désignées par des accolades autour des indices de Miller. Ainsi l'ensemble des plans des faces du cube est {100}.

* Les indices de Miller ($\bar{h} \bar{k} \bar{l}$) et (h k l) se rapportent à la même famille de plans.

I.7.2. Cas particulier d'un réseau hexagonal

Dans ce cas, on utilise de préférence les indices de Miller-Bravais pour désigner les plans. La figure (figure I.2) représente un réseau hexagonal ayant son axe de symétrie d'ordre 3 perpendiculaire au plan du papier et pris comme axe des z(3). Bien sûr, les deux autres axes x(1) et y(2) sont situés dans le plan de la figure.

Ici, les vecteurs fondamentaux sont notés $\vec{a}_1(1)$, $\vec{a}_2(2)$, et $\vec{c}(3)$.

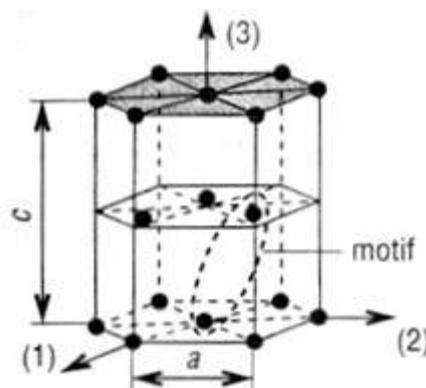


Figure I.2. Réseau hexagonal

Dans le but de rendre explicite l'indexation des plans équivalents dans le système hexagonal, on introduit un 4^{ème} vecteur \vec{a}_3 dans le plan $\vec{a}_1(1)$, $\vec{a}_2(2)$ et un indice supplémentaire i .

Ainsi, on définit les indices de Miller-Bravais (h k i l) de la même manière que les indices de

Miller (h k l).

Cependant, le nouvel indice i n'est pas indépendant des indices h, k. En effet, la position d'un point dans le plan est totalement définie par deux vecteurs. Alors h, k et i sont liés par :

$$h + k + i = 0.$$

I.7.3. Directions réticulaires

Une direction est désignée par trois indices [u v w] qui signifie une droite partant de l'origine et passant par l'atome de coordonnées u, v et w. Une famille de direction est désignée par <u v w>. Avec u, v, w des entiers.

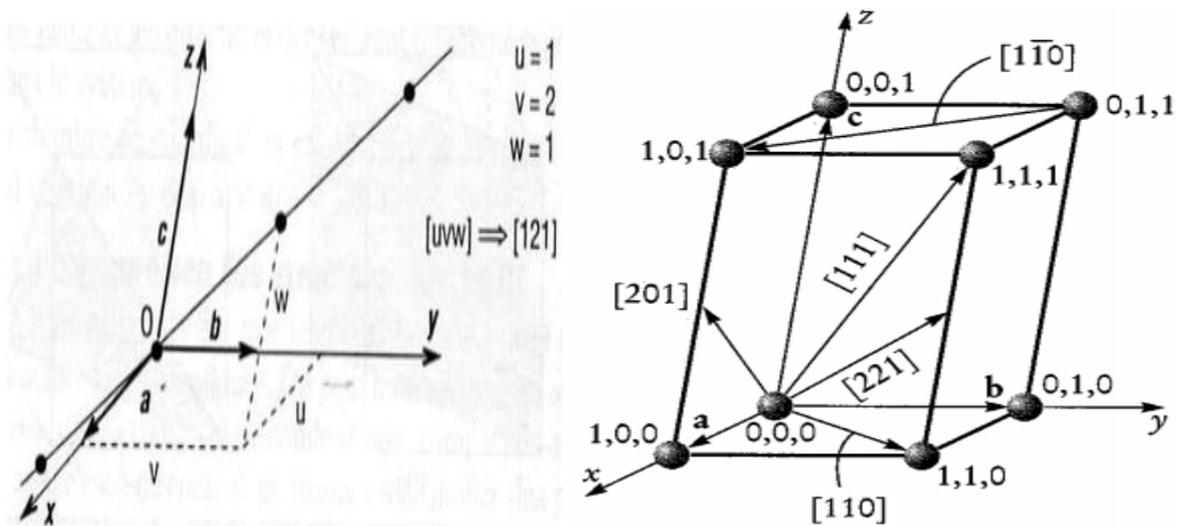


Figure I 3. Repérages des architectures atomiques

Remarque :

Dans le système cubique, les directions :

[111], $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, sont d'un point de vue cristallographique identiques. Ainsi l'ensemble des directions équivalentes dans le cube est représenté par <u v w>, soit <111>.

- Angle formé entre deux plans $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$:

$$\cos \vartheta = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

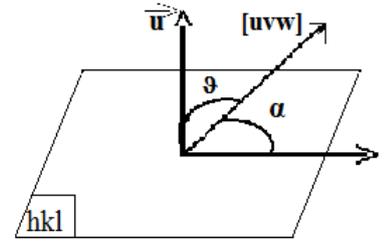
- Angle formé entre deux directions $(u_1v_1w_1)$ et $(u_2v_2w_2)$:

$$\cos \vartheta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

- Angle formé entre un plan (hkl) et une direction (uvw) :

$$\cos \vartheta = \cos(90 - \alpha)$$

$$\sin \alpha = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$



I.7.4. Équidistance caractéristique d'une famille de plans (hkl)

L'équidistance entre les plans d'une même famille (hkl) est caractéristique de cette famille dans un réseau donné. Cette équidistance est appelée distance inter réticulaire et est désignée par d_{hkl} .

Les expressions donnant d_{hkl} dans les :

- Système cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
- Système quadratique : $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left[1 - \left(\frac{a}{c}\right)^2\right]}}$
- Système orthorhombique : $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$

I.8. Réseau réciproque

Soit \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} les vecteurs fondamentaux de la maille du réseau de Bravais du cristal (appelé aussi réseau direct). On définit une maille, des vecteurs \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* , du réseau réciproque par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

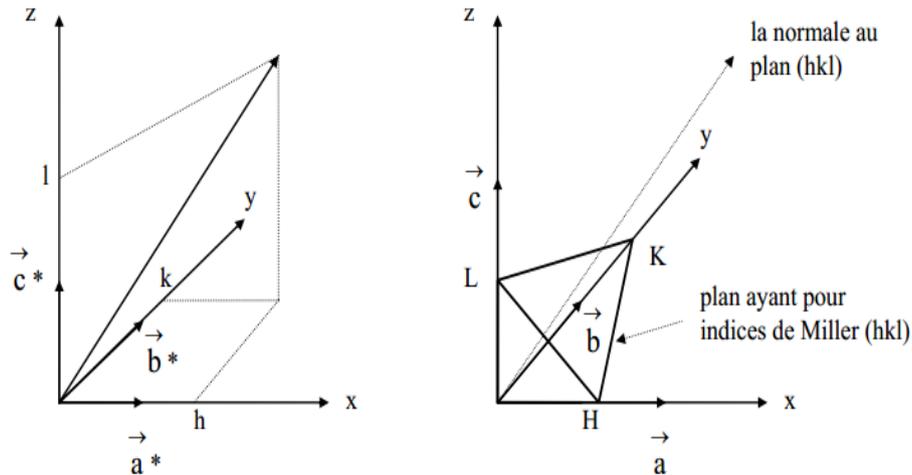
où $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$: volume de la maille du réseau direct.

Le réseau réciproque de points bâti à l'aide de cette maille ($\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$) définit l'espace réciproque qui est l'espace dual de l'espace direct.

L'intérêt d'un tel réseau vient de ce que tout vecteur du réseau réciproque

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \text{ est normal au plan réticulaire d'indices de Miller (hkl).}$$

D'après la définition des indices de Miller, le plan (hkl) voisin de l'origine passe par les points H, K et L situés respectivement en $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ et $\frac{c}{l}$.



Pour démontrer que \vec{r}^*_{hkl} est perpendiculaire au plan HKL, il suffit de montrer que :

$$\vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{HK} = 0 \quad \text{Ou} \quad \overrightarrow{HK} = \overrightarrow{OK} - \overrightarrow{OH} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$$

$$\Leftrightarrow (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = 0 \Leftrightarrow \vec{a}^* \cdot \vec{a} - \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi - 2\pi = 0$$

de même : $\vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{KL} = \vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{LH} = 0$

Soit P la projection du point O sur le plan HKL. \overrightarrow{OP} a la direction de \vec{r}^*_{hkl} et $|\overrightarrow{OP}| = d_{hkl}$.

Calculons $\vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{OH}$ en remarquant que OP est la projection de \overrightarrow{OH} sur \vec{r}^*_{hkl} .

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{OH} = \vec{r}^*_{hkl} \cdot OP = \vec{r}^*_{hkl} \cdot d_{hkl} = \\ \text{or} \\ \vec{r}^*_{hkl} \cdot \overrightarrow{OH} = (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot \frac{\vec{a}}{h} = 1 \times 2\pi \end{array} \right. \Leftrightarrow |\vec{r}^*_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

d_{hkl} est la distance qui sépare l'origine du plan d'indice de Miller (hkl). C'est aussi la distance entre deux plans consécutifs de la même famille des plans {hkl}. d_{hkl} est appelée distance inter réticulaire.

Remarques:

- i) Le réseau réciproque est indépendant du choix de la maille du réseau direct. Cela résulte de la relation entre tout vecteur du réseau réciproque et les plans du réseau direct.
- ii) Si on construit le réseau réciproque du réseau réciproque, on retrouve le réseau direct.
- iii) On peut définir le réseau réciproque sans le coefficient 2π (c-à-d $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}, \dots$).

Dans ce cas : $|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$.

I.9. Opérations et opérateurs de symétrie d'orientation dans les cristaux et dans les réseaux

Comme cela a été montré dans la première partie, il existe dans les cristaux et dans leurs réseaux cristallins des éléments de symétrie d'orientation : axes de rotation, plans de symétrie également appelés miroirs et centres de symétrie appelés également centres d'inversion.

I.9.1. Formalismes utilisés pour représenter les éléments de symétrie d'orientation

Deux formalismes, héritages de l'histoire, sont utilisés :

- formalisme d'Hermann- Mauguin (dit des cristallographes) ;
- le formalisme de Schönflies (dit des spectroscopistes).

Les tableaux I.2 et I.3 (voir p30,33) donnent, pour les deux formalismes, les symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux.

Tableau I.2. Symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux cristallins selon les formalismes de Hermann- Mauguin (H.M.) et de Schoenflies.

Éléments de symétrie d'orientation	Symbole Hermann-Mauguin	Symbole Schoenflies
Axe de rotation d'ordre n n = 1, 2, 3, 4 ou 6	N	C _n
Axe inverse d'ordre n n = 3, 4 ou 6	\bar{n}	S _n
Miroir horizontal (⊥ à l'axe principal)	$\frac{1}{m}$	σ _h
Miroir vertical (// à l'axe principal)	M	σ _v
Centre d'inversion	$\bar{1}$	I

I.9.2. Représentation des éléments de symétrie d'orientation à l'aide de la projection stéréographique

I.9.2.1. Définition

- On considère une sphère de centre O.
- Perpendiculairement à l'axe de projection NS considéré existe un plan équatorial.
- Le cristal, ou son réseau cristallin, est centré sur O.
- Une normale \vec{N}_{hkl} à une famille de plans (hkl), issue de O, perce la sphère en P.

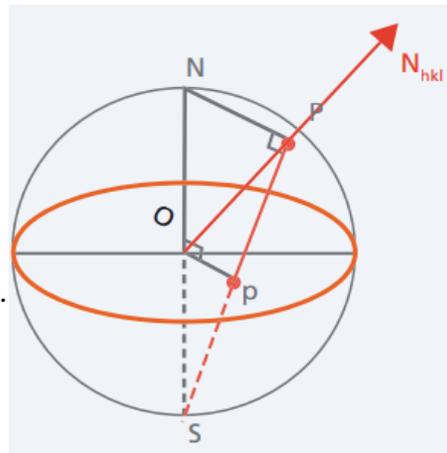


Figure I.4. Principe de la projection stéréographique.

- On joint P au pôle de l'hémisphère opposé (ici S).
 - SP perce le plan équatorial en p.
- p est dit projection stéréographique de P (figure I.4).

Remarque :

Si l'axe de projection NS est axe de symétrie, la rotation autour de cet axe répète la famille de plans et donc les normales à ces familles et donc les projections !

Ce mode de représentation permet de rendre simplement compte d'une symétrie à condition que le plan de projection soit choisi judicieusement par rapport à l'élément de symétrie (figure I.5).

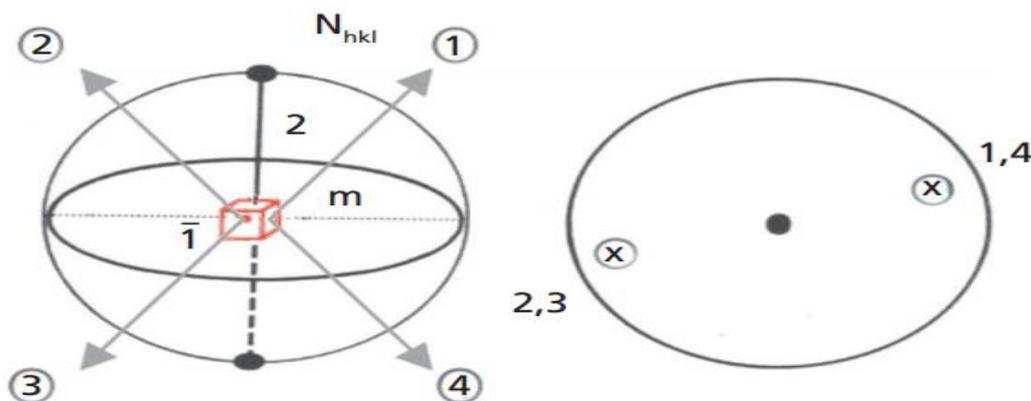


Figure I.5. Exemple de projection stéréographique des éléments de symétrie d'un cristal : un axe d'ordre 2 et un miroir perpendiculaire à cet axe.

Règle :

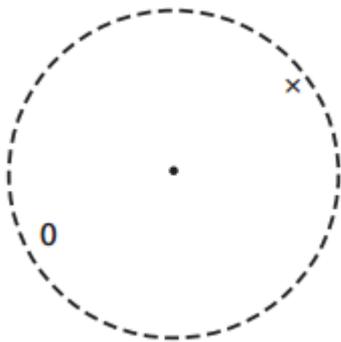
On convient de représenter par des \times les points p correspondant à une normale perçant l'hémisphère nord de la sphère et par des o les points p correspondant à une normale perçant la sphère dans l'hémisphère sud.

Seul le plan équatorial sera maintenant représenté sous la forme d'un cercle :

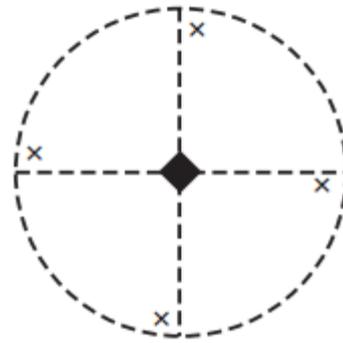
- en pointillés si le plan de projection n'est pas un miroir ;
- en trait continu dans le cas contraire.

I.9.2.2. Quelques exemples (figure I.6) :

Centre de symétrie en O



Axe de symétrie (\perp feuille), ici d'ordre 4



Plan de symétrie

Plan de symétrie \perp feuille

(dans le plan de la feuille)

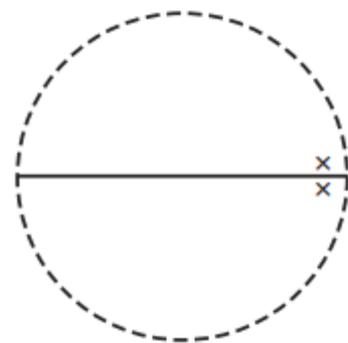
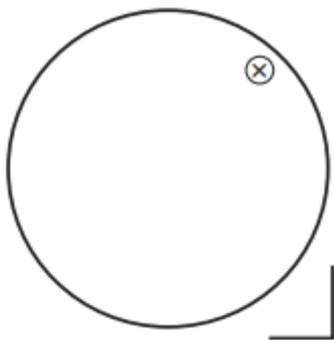


Figure I.6. Quelques exemples de projections stéréographiques d'éléments de symétrie simples.

Tableau I.3. Définition des axes inverses selon les formalismes d'Hermann- Mauguin (H.M.) et de Schoenflies. On constate que $S_4 \equiv \bar{4}$ mais que $S_3 \neq \bar{3}$ et $S_6 \neq \bar{6}$. Selon les définitions de \bar{n} et de S_n on a $S_3 \equiv \bar{6}$ et $S_6 \equiv \bar{3}$.

Éléments de symétrie d'orientation	Selon la définition des cristallographes $\bar{n} = n \times \bar{1}$	Selon la définition des spectroscopistes $S_n = C_n \times \sigma_h$
Axe inverse d'ordre 3		
Axe inverse d'ordre 4		
Axe inverse d'ordre 6		

Les diagonales en pointillés ne sont que des aides à la construction.

La numérotation des positions est fournie par ordre croissant conformément à l'ordre dans lequel on les obtient à partir de la projection n° 1.

I.10. Mise en évidence d'une structure cristalline**I.10.1. Principe de détermination des structures**

Le pouvoir de séparation d'une radiation électromagnétique dépend de sa longueur d'onde.

Ainsi, le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde du visible (en moyenne 500 nm).

On montre, en optique, que le pouvoir de résolution d'un microscope est inversement proportionnel à la longueur d'onde utilisée. C'est pourquoi il faut utiliser des rayonnements qui ont une longueur d'onde voisine ou inférieure à la distance inter-atomique pour voir les atomes. C'est le cas des rayons X, des faisceaux d'électrons accélérés ou encore des neutrons thermiques.

A/ Rayons X:

La méthode la plus utilisée pour étudier la structure cristalline est la diffraction des rayons X.

Ceux-ci, en raison de leur faible coefficient d'absorption, pénètrent en profondeur dans la matière.

Ce sont des photons d'énergie $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$, soit :

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{E(\text{eV})} 10^{-7} m = \frac{12,4}{E(\text{KeV})} \text{Å}$$

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.S}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/S}$$

Les rayons X sont produits par la décélération des électrons dans une cible métallique et par excitation inélastique des électrons internes des atomes de la cible. Le premier mécanisme donne un large spectre continu ; le deuxième donne des pics.

Exemple:

i) Cas d'une cible en cuivre bombardée par des électrons $\rightarrow \lambda = 1.541 \text{ Å}$ (raie $K_{\alpha 1}$).

ii) Cas d'une cible en molybdène bombardée par des électrons $\rightarrow \lambda = 0.709 \text{ Å}$ (raie $K_{\alpha 1}$).

B/ Neutrons:

La diffraction des neutrons lents constitue également une méthode très intéressante de ce point de vue, mais elle exige des équipements expérimentaux beaucoup plus lourds.

A partir de la relation de Louis de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$, où λ est la longueur d'onde émise par une particule de quantité de mouvement P et sachant que l'énergie du neutron de masse M_n est :

$$E = \frac{p^2}{2M_n}, \text{ alors } \lambda = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{ \AA}. \quad m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

Pour $E = 0.08 \text{ eV}$: $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Signalons aussi que les neutrons, à cause de leur moment magnétique, interagissent avec les moments magnétiques des atomes du solide : c'est pour cela qu'on les utilise pour l'étude des matériaux magnétiques. Pour les matériaux paramagnétiques, le neutron réagit avec les noyaux des atomes du solide.

C/ Electrons:

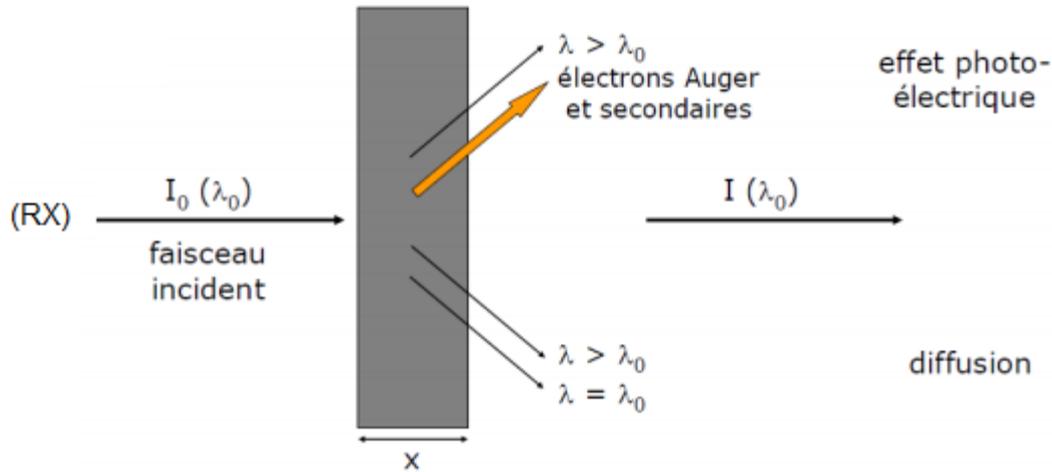
Dans ce cas, la longueur d'onde émise par un électron d'impulsion \vec{P} et d'énergie E est donné par : $\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_e}}$

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{ \AA}$$

Puisque les électrons sont chargés, ils interagissent avec la matière et pénètrent relativement peu dans le cristal. Par conséquent, on les utilise surtout pour l'étude des surfaces et des couches fines des solides. En d'autres termes, comme les faisceaux d'électrons interfèrent de manière importante avec la matière, il est impossible d'analyser par cette technique le cristal en profondeur.

I.10.2. Absorption des rayons X

Lorsqu'un faisceau monochromatique (de section unité) traverse un écran homogène, la perte d'énergie dI est proportionnelle à m par unité de surface (dP) et à incident :



$$dI = -\mu I_0 dP$$

$$\frac{dI}{I_0} = -\mu dP$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu P, P = \rho X$$

$$I = I_0 e^{-\mu P} = I_0 e^{-\mu \rho X}$$

P : quantité de matière traversée ;

ρ : masse volumique ;

x : épaisseur de l'écran ;

$\frac{\mu}{\rho}$: coefficient d'absorption massique ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ;

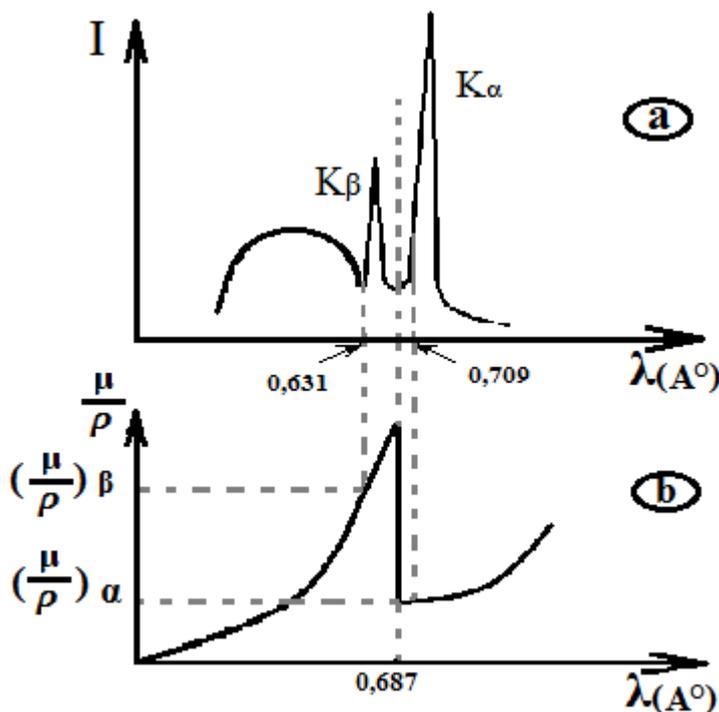
$\mu \rho$: coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1}) ;

μ : dépend simplement du nombre d'atomes par unité de volume.

I.10.3. Filtration des rayons X

En cristallographie, le plus souvent, on désire utiliser une radiation monochromatique. Or si, dans le spectre caractéristique d'une anticathode, les radiations K sont nettement plus intenses que le fond continu, elles comportent à côté du doublet $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ que l'on peut conserver dans la plupart des expérimentations courantes, la radiation K_{β} de longueur d'onde plus faible. La présence de cette raie risquant de créer des confusions dans le dépouillement des clichés ou diagrammes de rayons X, il est nécessaire de l'éliminer. On peut y arriver très

simplement, de manière approchée, en utilisant un filtre comportant un élément dont la discontinuité d'absorption se place entre les deux longueurs d'onde K_α et K_β . Le principe de la filtration de la raie K_β du molybdène par un filtre en zirconium est illustré sur la figure 3.



Tension $V=35 \text{ kV}$

- (a) spectre d'émission d'une anticathode de molybdène
- (b) Coefficient massique d'absorption μ/ρ du zirconium en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement X.

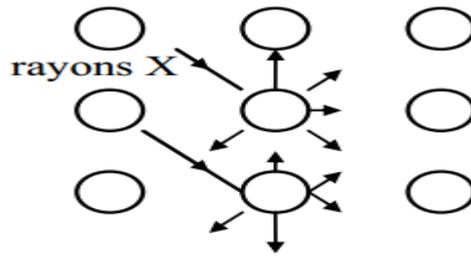
Figure I.7. Principe de la filtration de la raie du molybdène par un filtre en zirconium.

I.10.4. Diffraction des rayons X

Lorsqu'une radiation électromagnétique (comme les rayons X) rencontre une particule chargée comme un électron, elle induit un déplacement périodique de cette charge électrique.

Celle-ci devient le centre d'une onde sphérique qui se propage de manière isotrope dans toutes les directions de l'espace. La radiation incidente est donc en partie diffusée par la particule chargée.

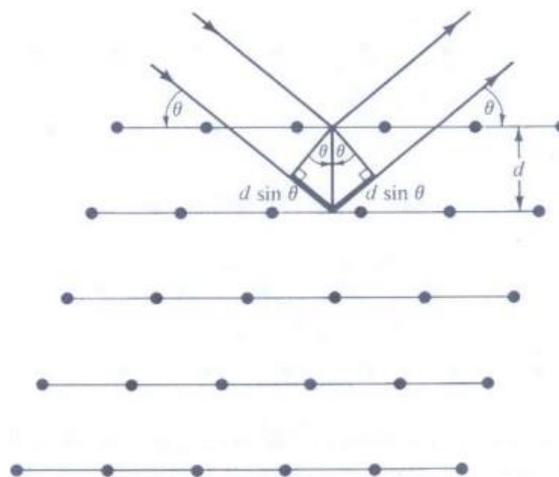
Dans le cas d'un atome (figure ci-contre), ce sont les électrons entourant cet atome qui entrent en oscillation, et chaque atome peut-être considéré comme le centre d'une onde sphérique dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome. Ces ondes sphériques, qui vont interférer entre elles de manière constructive ou destructive sont à l'origine du phénomène de diffraction.



A. Formulation de Bragg de la diffraction des rayons X

W. L. Bragg expliqua la diffraction des rayons X en considérant un cristal comme composé de plans réticulaires parallèles semi-réfléchissant caractérisés par leurs indices de Miller et séparés d’une distance $d(h,k,l)$. Les conditions d’obtention d’un pic aigu de rayonnement diffracté étaient que:

1. les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan;
2. les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive.



- La différence de marche entre deux rayons est égale à $(2d \sin \vartheta)$ où ϑ est l’angle d’incidence mesuré de manière conventionnelle, à partir du plan de réflexion plutôt qu’à partir de la normale à ce plan comme c’est le cas en optique classique.
- Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être un multiple de la longueur d’onde:

$$\delta = cB + cD = d \sin \vartheta + d \sin \vartheta = n \lambda$$

donc : $2 d \sin\theta = n \lambda$

L'entier n est appelé ordre de la réflexion correspondante.

B. Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde \mathbf{k} (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \mathbf{u}) a un vecteur d'onde $\mathbf{k}' = \|\mathbf{k}\| \mathbf{u}$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde \mathbf{k}' et \mathbf{k} ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 est égale à $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs \mathbf{n} du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}$ est un entier.

Autrement dit, il faut que \mathbf{K} soit un vecteur \mathbf{n}^* du réseau réciproque : $\mathbf{K} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$
C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned}$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

I.10.5. Facteur de structure

Le facteur de structure $F(h, k, l)$, appelé facteur de structure de la base ou motif, est défini par :

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{j=n} f_j \exp[-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

n: nombre d'atomes de la base;

f_j : appelé facteur de forme atomique qui dépend de la structure électronique de l'atome considéré et dont les valeurs se trouvent dans les tables internationales de diffraction des rayons X;

x_j, y_j et z_j : Les coordonnées de l'atome j dans la maille;

h, k, l : les indices de Miller du plan considéré;

Exemple :

Réseau cubique centré:

La maille cubique comprend 2 nœuds, le sommet et le centre du cube: $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Ce réseau est aussi un réseau simple où tous les atomes jouent le même rôle car ils ont un entourage identique. La maille élémentaire réelle a un volume moitié de celui du cube (à vérifier en T.P.). Le facteur de structure est donné par :

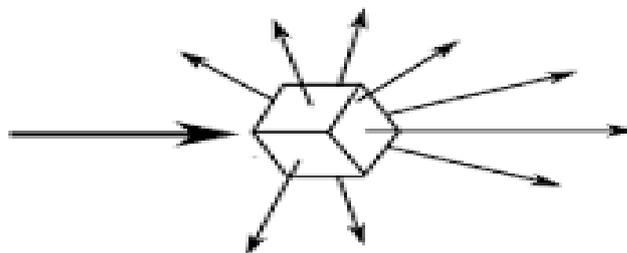
$$F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] - if \left[\sin(0) + \sin 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right]$$

Les termes en sinus sont nuls. $F_{hkl} = 2f$ quand $h+k+l$ est pair. $F_{hkl} = 0$ quand $h+k+l$ est impair.

I.10.6. Les méthodes expérimentales des déterminations de structures cristallines par rayons X

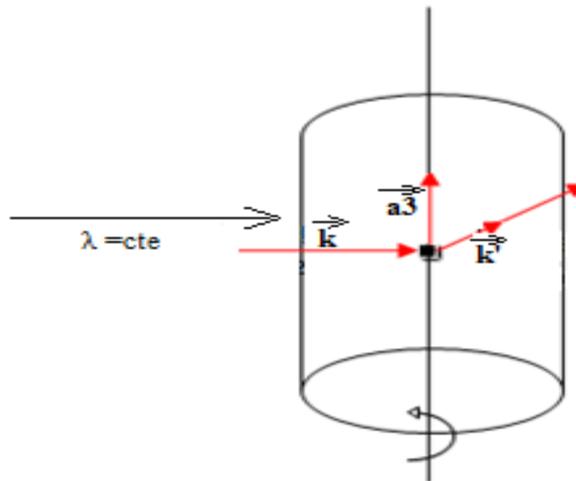
A. Méthode de Laue

Un monocristal est maintenu immobile dans un faisceau poly chromatique de rayons X. Le cristal diffracte seulement les ondes pour lesquelles la loi de Bragg est vérifiée.



B. Méthode du cristal tournant

On fait tourner un monocristal autour d'un axe situé sur le trajet d'un faisceau monochromatique de rayons X ou de neutrons.



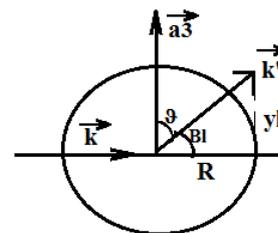
$$\vec{a}_3 \Delta \vec{k} = 2\pi l = \vec{a}_3 (\vec{k}' - \vec{k})$$

$$\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{a}_3 \vec{k}' = 2\pi l (\vec{k} \perp \vec{a}_3)$$

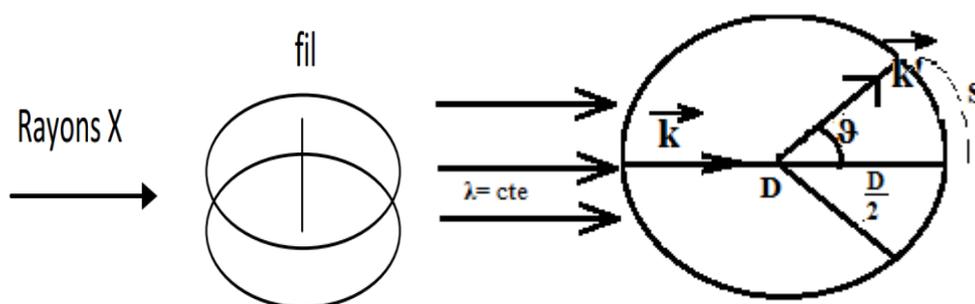
$$\sin B_l = \frac{\lambda l}{a_3}$$

$$\tan B_l = \frac{y}{R}$$

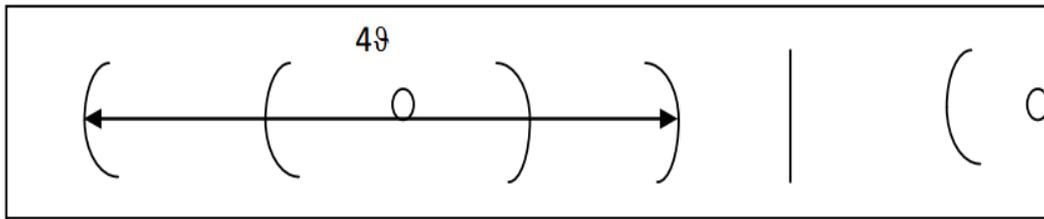


C. Méthode de Debye et Scherrer

Un cristal tournant ou de la poudre de cristal donnera les différents angles de diffraction.



On récupère sur le film ou le capteur les raies de diffraction.



On note que la distance angulaire est 2Θ et la distance sur le film $L = 2 \Theta$ ou 4Θ en mm car en général la circonférence du film est $c = 2 \pi R = 360$ mm, ce qui permet le passage direct des distances en angle en $^\circ$.

On a $2 d \sin \theta = n \lambda$ avec $a = \frac{\lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda \sqrt{N}}{2 \sin \theta}$

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{N}{a^2} \dots\dots(*)$$

$$2 \Theta = \frac{S}{D} \text{ (rad)}$$

$$= \Theta \frac{S}{D} \text{ (rad)} \Rightarrow \Theta^\circ = \left(\frac{S}{D} \times \frac{180}{\pi} \right)^\circ$$

$2 d \sin \theta = n \lambda$ avec $a = \frac{\lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{\sin \theta}$. On obtient ainsi une valeur de a.

Pour la 1ère raie, on $a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2a \sin \theta}{\lambda}$. La valeur est de l'ordre de $\sqrt{2}$ ou $\sqrt{3}$. On sait ainsi si le réseau est CC ou CFC. La raie la plus éloignée, l'angle le plus élevé permet de déterminer plus précisément la valeur de a.

Tableau I.3. tableau des raies possibles avec la suite des valeurs de $\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$

hkl	P tous h, k, l	I $h+k+l = 2n$	F $h+k, k+l, h+l = 2n$
100	1		
110	2	2	
111	3		3
200	4	4	4
210	5		
211	6	6	
220	8	8	8
300, 221	9		
310	10	10	
311	11		11
222	12	12	12
320	13		
321	14	14	
400	16	16	16
410, 322	17		
411, 330	18	18	
331	19		19
420	20	20	20
421	21		
332	22	22	
422	24	24	24
500, 430	25		