

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ETAT CRISTALLIN

I.1 Introduction

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

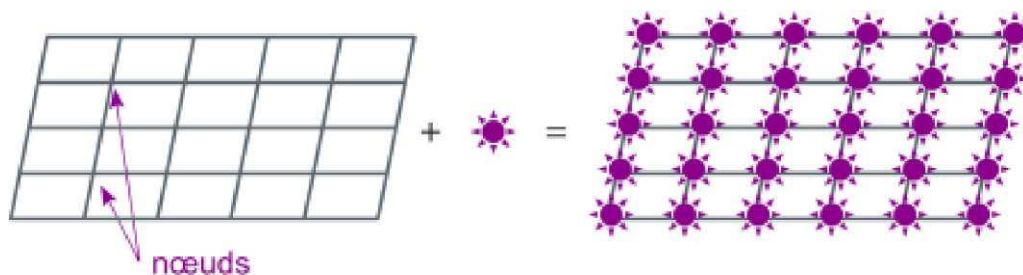
I.2 Description d'un cristal

L'état solide parfait est l'état cristallin où les atomes, les molécules ou les ions, se rangent selon une disposition géométrique régulière.

I.2.1 RÉSEAU, MOTIF ET STRUCTURE

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** (La position occupée par un atome dans la maille s'appelle un nœud) obtenus à partir d'une maille élémentaire qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire (voir schéma ci-contre).

Un **motif** est un atome (ion ou molécule) ou un groupement d'atomes de même nature ou de nature différente qui se répète, périodiquement, suivant les trois directions de l'espace pour décrire le cristal.



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

Fig.I.1 Structure cristalline

Une **structure cristalline** est la répétition périodique d'un motif par les translations du réseau.

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

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

I.2.2 Définition de la maille

Du point de vue physique, une maille est le plus petit groupement de constituants (atomes, ions ou molécules) suffisant pour décrire tout le cristal.

Soient trois vecteurs qui définissent un trièdre direct pouvant être oblique : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (les paramètres linéiques)

Soient α, β et γ les angles entre ces vecteurs avec : $\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{a}, \vec{c}), \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ (les paramètres angulaires)

Les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les vecteurs de base. Le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs constitue la maille.

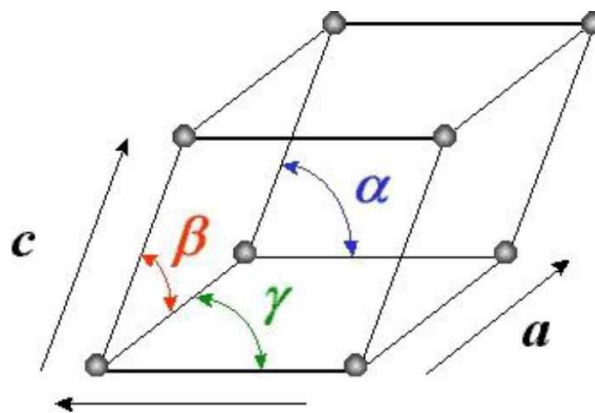


Fig I.2. Maille cristalline

Le volume de cette maille est le module du produit mixte suivant :

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

On distingue deux types de mailles, simple et multiple:

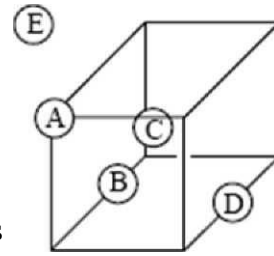
- a- **Une maille simple** contient seulement des nœuds aux sommets de la maille.
- b- **Une maille multiple** en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre du volume, soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées.

I.2.3 Caractéristiques d'une maille

a) Nombre de nœuds par maille: si un nœud appartient souvent à n mailles simultanément :il ne compte que pour $1/n$ dans la maille.

- L'atome E n'appartient pas à la maille il compte pour 0.
- L'atome A au sommet du cube, A appartient à 8 mailles

- L'atome B au centre d'une face il appartient à 2 mailles
- L'atome C au centre du cube il appartient à 1 maille
- L'atome D sur une arête du cube il appartient à 4 mailles



b) Coördinance : La coördinance est le nombre de plus proches entités voisines.

c) Masse volumique: C'est le rapport entre la masse d'une maille et son volume

$$\rho = \frac{\text{Masse des entités de la maille}}{\text{Le volume de la maille}}$$

$$\rho = \frac{Z M_a}{N V}$$

Z: Nombre d'atomes par maille, **M_a:** masse Molaire, **N :** nombre d'Avogadro. **V :** Volume totale de la maille.

d) Compacité (C): La compacité d'une maille est le rapport entre le volume réellement occupé et le volume total de la maille

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}}$$

I.3 Notations cristallographiques (Directions-rangées- et plans dans un cristal)

I.3.1 Directions réticulaires

Une direction est désignée par trois indices $[uvw]$ 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 $\langle uvw \rangle$. Avec u, v, w des entiers. Les indices négatifs sont sur lignés $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$.

Exemples: $[110]$, $[10\bar{1}]$, $[123]$

La période ou paramètre d'une rangée $[u, v, w]$ est la distance séparant deux nœuds consécutifs de la rangée; elle est mesurée par : $n = |\vec{n}| = |u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}|$

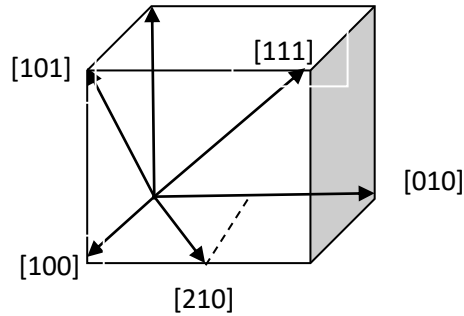


Fig.I.3 Directions cristallographiques

I.3.2 Plans réticulaires et indices de MILLER

Plan qui passe par 3 nœuds non colinéaires. On appelle famille de plans réticulaires un ensemble de plans réticulaires parallèles et équidistants.

Un plan réticulaire est désigné par trois indices de Miller (hkl). En effet un plan qui coupe les axes Ox, Oy, Oz en M, N, P est défini comme les plus petits entiers proportionnels à $1/m$, $1/n$ et $1/p$. La famille de plans réticulaires d'équation :

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = n \quad \text{se note } \{hkl\}.$$

Les indices négatifs sont sur lignés $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$.

Exemples: (101), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (230)

Cas particulier. Si un plan est parallèle à un axe, il découpe sur celui-ci une longueur infinie et l'indice de Miller correspondant est donc nul.

Méthode pour désigner un plan :

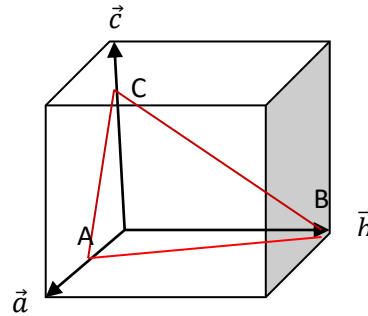
- Dessiner un plan dans la maille élémentaire qui ne passe pas par l'origine.
- Exprimer les coordonnées des points d'intersection du plan avec les trois axes dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$
- Prendre l'inverse de ces coordonnées.
- Ramener ces coordonnées à des valeurs entières, les plus petites possibles.
- Noter le plan de la façon suivante (hkl) (Indices de Miller du plan).

Exemple 1 :

$$\left. \begin{array}{l} OA = 1/2a \\ OB = 1b \\ OC = 3/4c \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} h & \alpha & 2 \\ k & \alpha & 1 \\ l & \alpha & 4/3 \end{cases}$$

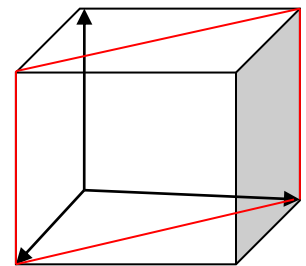
il faut h, k et l entiers: multipliers par 3

$$\Rightarrow (hkl) = (634)$$



Exemple 2: le plan noté (110) :

- il découpe l'axe ox en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $h = 1$
- il découpe l'axe oy en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $k = 1$
- il est parallèle à oz (donc il découpe oz dans l'infini) : l'inverse de l'infini est égal à 0 donc $l = 0$.



I.4 Le réseau réciproque

A tout réseau que nous appelons réseau direct, peut être associé un réseau réciproque. Ce dernier est un réseau imaginaire, introduit par Bravais, sous le nom de réseau polaire, pour simplifier l'étude physique de l'état cristallin.

I.4.1 Définition

La base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, du réseau réciproque est définie à partir de la base, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du réseau direct, par les relations suivantes:

$$\{\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

$$\{\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = n$$

Ou n est une constante précise en général égal à 1 en cristallographie.

- le premier groupe fixe l'orientation des supports des vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ qui sont respectivement normaux aux plans $(\vec{b}\vec{c}), (\vec{c}\vec{a}), (\vec{a}\vec{b})$.

- le deuxième groupe de relations fixe les modules des vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. On les choisit de telle manière que leurs inverses soient égaux aux équidistances des plans (100), (010), (001) du réseau direct.

Le réseau construit sur les trois vecteurs de la base $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ s'appelle Réseau réciproque R^* . Il est constitué par l'ensemble des points, ou nœuds, extrémités de tous les vecteurs (R^*) définis par :

$$\vec{R}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad \text{avec } h, k \text{ et } l \text{ des entiers.}$$

I.4.2 Volume de la maille de réseau réciproque

Si $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ les vecteurs de base du réseau directe, le volume de sa maille est déterminé par l'expression suivante:

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

Tandis que la maille du réseau réciproque possède un volume:

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

I.4.3 Valeurs des paramètres de réseau réciproque

$$a^* = \|\vec{a}^*\| = \left\| \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \right\|$$

$$b^* = \|\vec{b}^*\| = \left\| \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \right\|$$

$$c^* = \|\vec{c}^*\| = \left\| \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \right\|$$

I.4.4 Symétrie du réseau réciproque

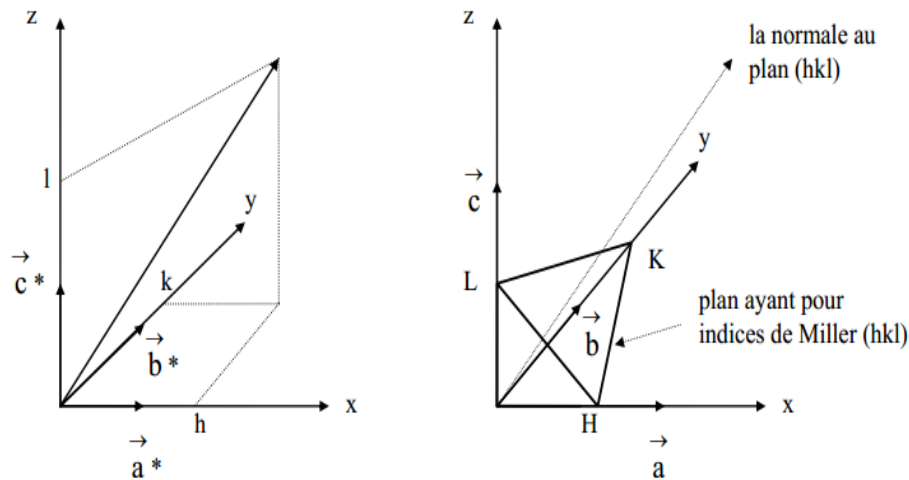
Le réseau réciproque peut avoir un mode différent de celui du réseau directe mais qu'il possède toujours la même symétrie que le réseau direct.

I.4.5 Relation entre le plan (hkl) , la rangée $[hkl]$ et la distance entre plans réticulaires

A chaque famille de plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin (réseau direct) correspond une rangée du réseau réciproque, perpendiculaire au plan (hkl) .

Démonstration:

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 :

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

$$\Leftrightarrow (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}\right) = 0 \Leftrightarrow \vec{a}^* \cdot \vec{a} - \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 - 1 = 0$$

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

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.

