

7. Notions de cristallographie

La cristallographie se consacre à l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique : détermination, classification et interprétation des structures géométriques des solides et en particulier celles des cristaux.

La cristallographie joue un rôle interdisciplinaire entre la physique, la chimie, la biologie, la science des matériaux et les sciences de la terre. Elle s'adresse plus particulièrement aux physiciens du solide, aux chimistes et aux ingénieurs des matériaux, amenés dans leur vie-professionnelle à résoudre des problèmes liés aux aspects structuraux de la matière. Utilisant des connaissances d'algèbre linéaire et la transformation de Fourier [7].

Le mot cristal à son origine grec la glace. C'est au 19^{ème} siècle que la cristallographie se dégaga progressivement de la minéralogie et se rapprocha de la physique et de la chimie en devenant une science indépendante. Il est donc important de savoir comment les atomes sont organisés dans une structure cristalline.

La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position.

Deux concepts fondamentaux sont à la base de description de la structure cristalline : le réseau et le motif.

* **Un réseau spatial** est constitué par un ensemble de points (nœuds) de dimension infinie obtenue par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires, a , b et c , qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau.

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

7.1. Corps amorphe et corps cristallin

*Un corps amorphe (amorphe veut dire sans forme) est un corps qui n'a pas de forme géométrique particulière. Il est similaire à celle des liquides. On y rencontre à petite distance une certaine périodicité de la distribution des atomes. Un solide non cristallin comme le verre est appelé matériau amorphe. La structure des matériaux amorphes, généralement à base d'oxyde de silicium, présente un désordre. Les atomes n'ont aucune organisation à l'état microscopique. Cette structure désordonnée explique aussi la fragilité du verre.

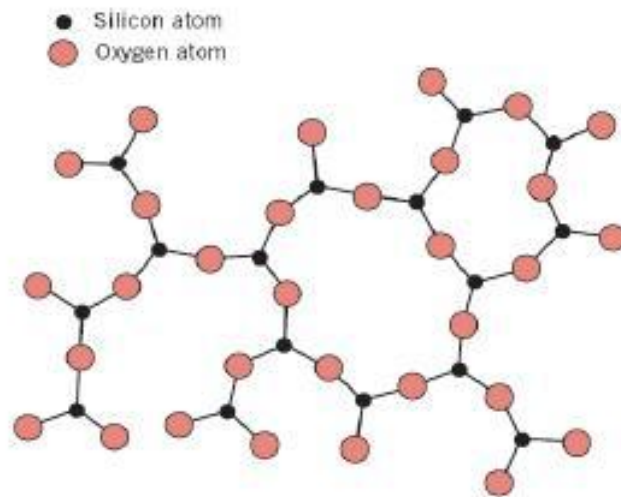


Figure 1.1: Structure amorphe

8. Le réseau cristallin

Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

Exemples de réseaux :

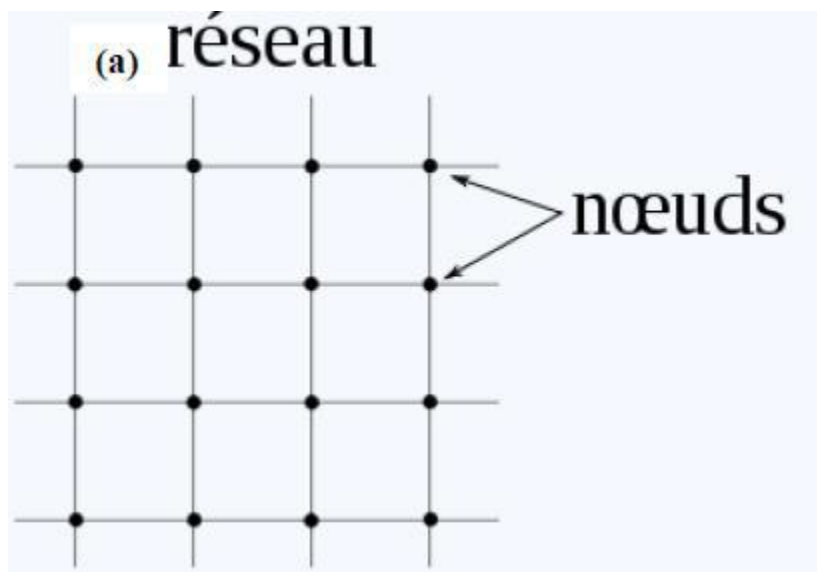


Figure 1.2 : Réseau cristallin

8.1. Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur : $u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$, avec u, v, w des entiers et $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

8.2. La maille cristalline

Du point de vue géométrique, à deux dimensions, la maille est le plus petit parallélogramme qui suffit à décrire le plan (remplir tout le plan sans laisser de lacunes), cette maille est définie par les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} et l'angle compris entre ces deux vecteurs. Les lettres \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} désignent respectivement les arrêtes de la maille suivant les directions ox, oy et oz ; α, β et γ sont les angles entre les arrêtes.

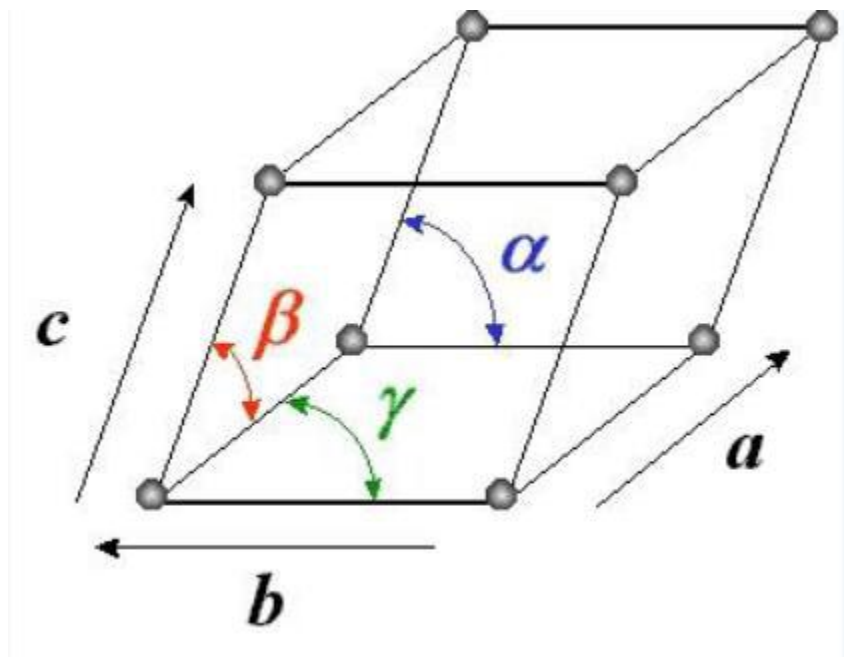


Figure 1.3 : Maille élémentaire

8.3. Grandeurs attachées à un cristal

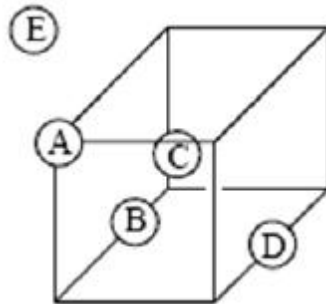
a) Paramètres cristallographiques :

D'après les définitions précédentes, trois vecteurs (donc six paramètres) sont nécessaires pour caractériser un réseau : $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, les modules des vecteurs translations élémentaires sont appelés

les paramètres linéaires. Angles respectifs des directions des vecteurs, sont appelés les paramètres angulaires.

b) Nombre de motifs Z par maille

Nombre d'atomes par maille, on le note Z.



* 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

c) Coordinence : La coordinence est le nombre de plus proches voisins pour une entité chimique de la maille.

d) La compacité : La compacité représente le rapport entre le volume des motifs de la maille (atomes, ions ou molécules sphériques) et le volume de cette maille.

Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

avec $V_{\text{maille}} = a \rightarrow (b \rightarrow c \rightarrow)$

e) La multiplicité : La multiplicité n (ou Z) d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

f) Masse volumique : est le rapport entre la masse des entités chimiques contenues dans la maille élémentaire et le volume de cette maille

$$\rho = \frac{\text{masse des entités de lamaille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\rho = \frac{Z \cdot Ma}{N \cdot V}$$

Z: Nombre d'atomes par maille, Ma: masse Molaire, N : nombre d'Avogadro.

V : Volume totale de la maille.

g) 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 et γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un noeud du réseau.

La prise en compte de la notion de symétrie des milieux cristallisés sont :

- Qu'il y a sept ensembles de symétries possibles pour les réseaux cristallins qui conduisent à sept géométries de mailles. Ces sept géométries de mailles conduisent aux 7 systèmes cristallins que l'on doit distinguer 14 réseaux cristallins différents que l'on nomme les 14 réseaux de Bravais.

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

Système	Paramètre de maille	Angles entre les axes
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau 1.1 : Caractéristique géométrique des sept mailles conduisant aux sept systèmes Cristallins

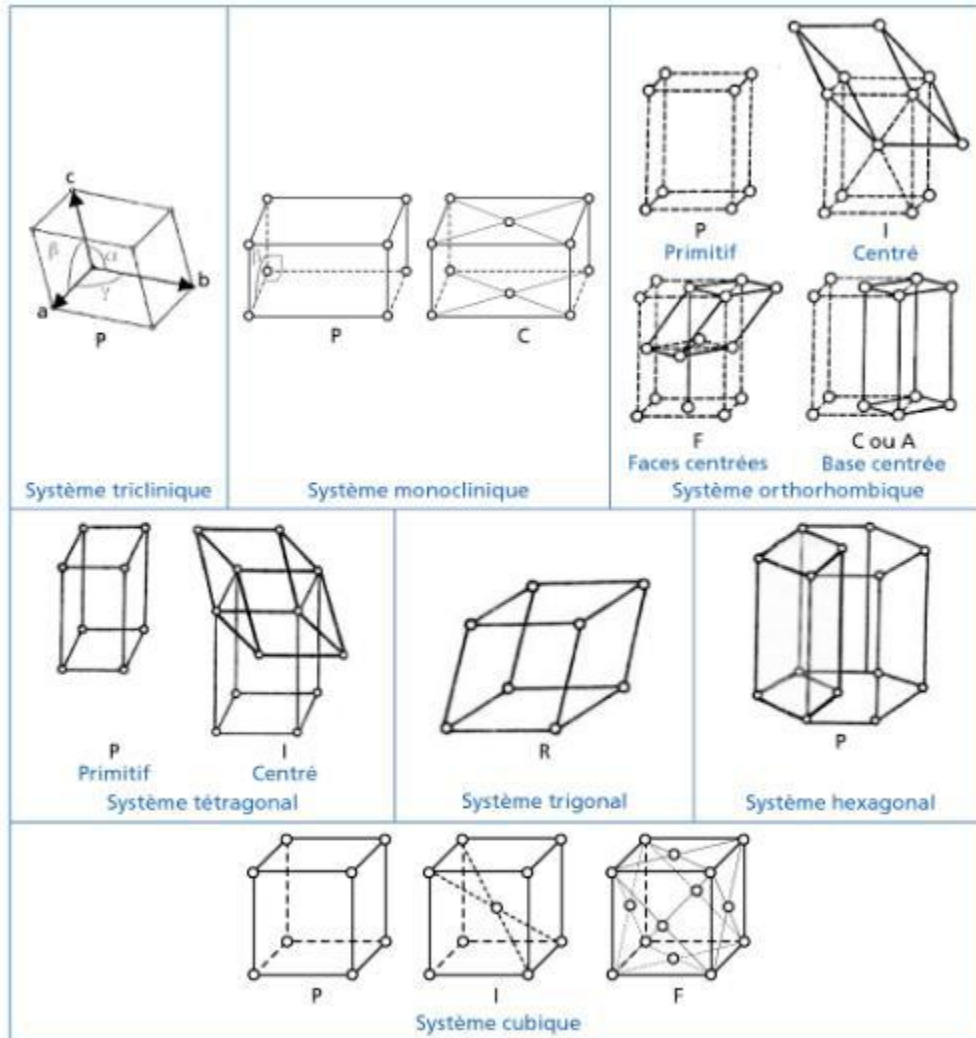


Figure 1.4 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

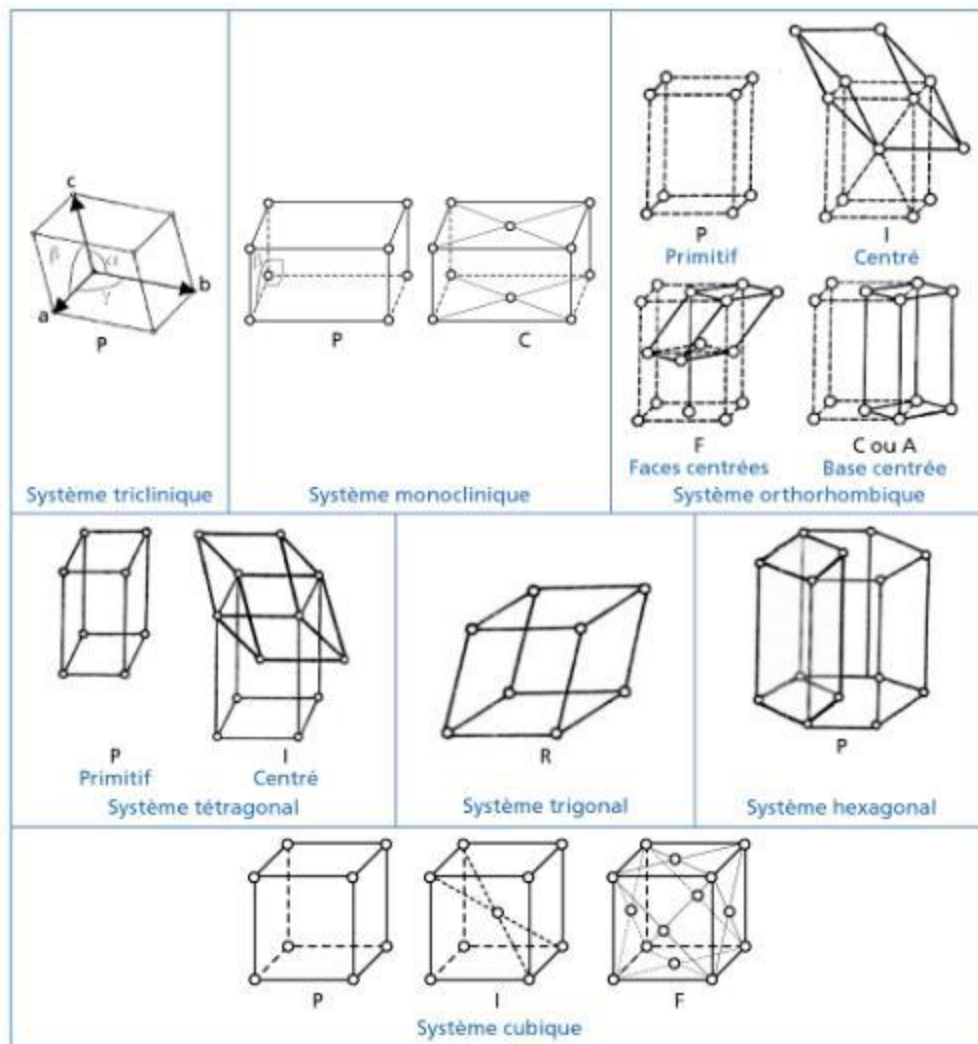


Figure 1.5 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

8.4.Sites cristallographiques

Tout réseau cristallin, constitué de sphères identiques de rayon R comporte nécessairement des portions d'espaces inoccupées, puisque $C < 1$. Celles-ci portent le nom de sites cristallographiques. Ces sites peuvent être occupés par des espèces différentes. On distingue 3 types de sites : Structures CC, CFC, HC.

La plupart des métaux ont une structure hautement symétrique (cubique, hexagonale) .

a) Structure cubique simple (CS)

Chaque atome est au sommet d'un cube d'arête a qui constitue la maille élémentaire. la

tangence entre les sphères se fait selon l'arête du cube : $a = 2R$

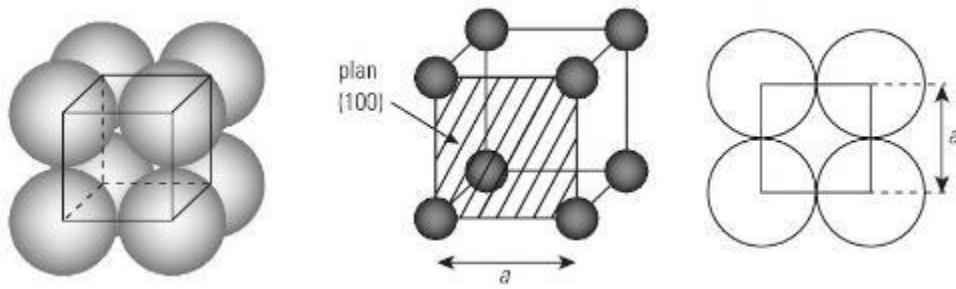


Figure 1.6 : Structure CS

* Paramètre de la maille : a

* Rayon atomique : $R_a = \frac{a}{2}$

* Indice de coordination : $Z := 6$. (C'est le nombre d'atome voisin d'un atome donné).

* Nombre d'atomes par maille : $8 \times 1/8 = 1$

* $C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 0.52$

b) Structure cubique centré (CC)

Le site cubique (C) se trouve au centre d'une maille cubique simple. Les atomes des sommets de cube sont partagés par les cubes qui lui sont adjacents, ainsi chaque maille possède 2 atomes : 1 atome du centre et un atome pour les atomes de sommets ($8 \times 1/8 = 1$).

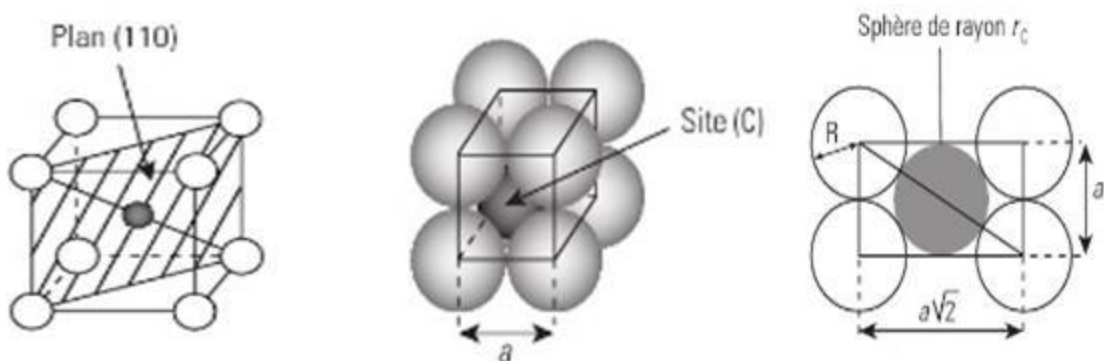


Figure 1.7 : Structure CC

* Paramètre de la maille : a

* Distance inter atomique : $d_a = a\sqrt{3}/2$

* Rayon atomique : $R_a = a(\sqrt{3})/4$

* Indice de coordination : $Z := 8$. (C'est le nombre d'atome voisin d'un atome donné).

* Nombre d'atomes par maille : $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$

* Compacité : $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (R_a)^3}{a^3} = 0.678$

c) Structure cubique à face centrée (CFC)

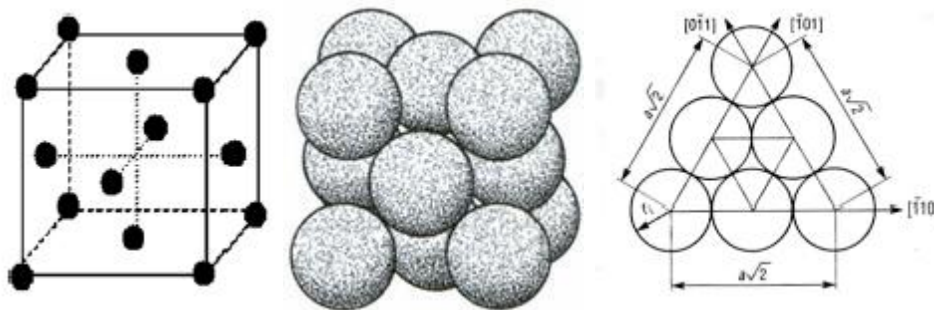


Figure 1.8 : Structure CFC

Dans cette structure un (01) atome occupe chaque sommet du cube, et un atome occupe chaque centre de face.

Le nombre d'atomes que contient cette structure est : 4 atomes ($8 \times 1/8$ pour les atomes de sommets et $6 \times 1/2$ par face).

Définie par un motif élémentaire de 4 ions (6 sur les faces appartenant chacun à 2 mailles et 8 aux sommets du cube mais appartenant chacun à 8 mailles).

* Paramètre de la maille : a

* Distance inter atomique : $d_a = a(\sqrt{2})/2$

* Rayon atomique : $R_a = a(\sqrt{2})/4$

* Indice de coordination : $Z := 12$ (c'est le nombre d'atome voisin d'un atome donné).

* Nombre d'atomes par maille : $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$

* Compacité : $C = \frac{4\frac{4}{3}\pi (Ra)^3}{a^3} = 0.74$

d) Structure hexagonale compacte (HC)

Cette structure contient 6 atomes : 3 atomes du centre, 2 x 1/2 atomes du centre des faces et 12 x 1/6 atomes des sommets.

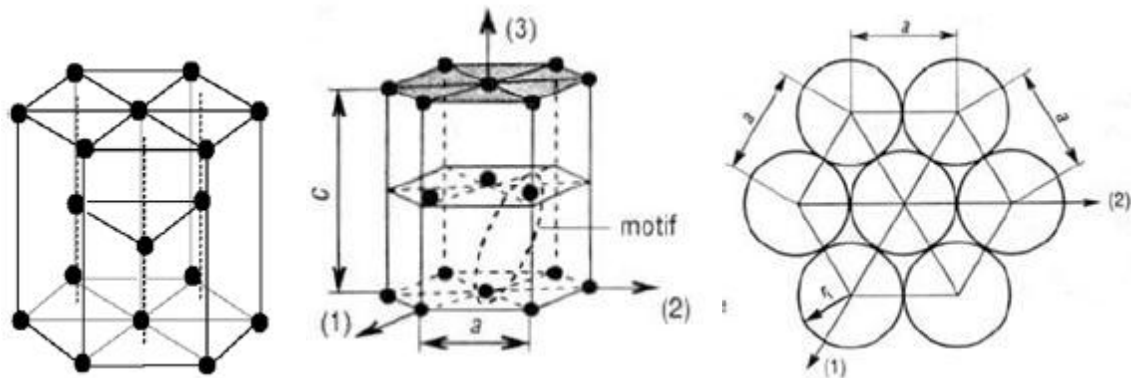


Figure 1.9 : Structure HC

* Paramètre inter atomique : $da^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$

* Rayon atomique : $R_a = a/2$

* Nombre d'atomes par maille : $3 + 2 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/6 = 6$

* Compacité : $C = \frac{6\frac{4}{3}\pi (Ra)^3}{3 a \frac{a\sqrt{3}}{2} c} = 0.74$