

Diffraction de rayons X

- Introduction

Les rayons X ont été découverts par **William Röntgen** en 1895. Les premières expériences de diffraction de rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. Von Max Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Enfin depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffractions par des cristaux.

La diffractométrie de rayons X (**DRX**, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise **XRD** pour *X-ray diffraction*) est une méthode d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

L'appareil de mesure s'appelle **un diffractomètre**. Les données collectées forment le **diagramme de diffraction** ou **diffractogramme**.

- Applications

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- La recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau (souvent des céramiques), que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué), en **géologie** (géochimie) pour reconnaître la roche prélevée à un endroit ;
- Pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques...
- L'industrie pharmaceutique :
 - En recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X ;
 - En production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme)

I.1 - Nature des rayons X

Les Rayons X sont des électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations (fig.1), qui va des longueurs d'onde très courtes de l'ordre de 10^{-4} nm jusqu'à celles de l'ordre de plusieurs kilomètres.

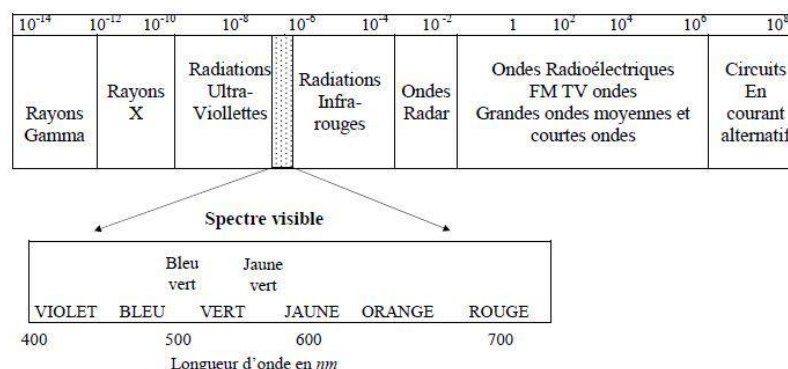


Fig. 1 - Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques

On appelle rayons X les radiations comprises entre 0,02 et 50Å environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X : ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts.

Dans le cas de l'application du diffractomètre, l'intervalle utilisé est [0.1 - 3] Å, les limites du domaine étant approximatives.

L'ensemble des radiations électromagnétiques a fondamentalement une nature commune : ce qui les distingue dans leur interaction avec la matière est le paramètre qui caractérise chacune : La longueur d'onde λ , ou l'énergie E du photon. Un photon est une particule de masse nulle non chargée, se déplaçant à la vitesse de la lumière c et transportant une quantité d'énergie E déterminée.

Les rayons X possèdent, comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés, dans le second cas, à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- $h = 6.6254 \cdot 10^{-34}$ joules. Seconde, constante de Planck
- λ , longueur d'onde (m)
- $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, vitesse de la lumière dans le vide.

En introduisant les valeurs numériques, on obtient une relation simple permettant le passage de l'énergie à la longueur d'onde :

$$E \text{ (eV)} = \frac{12398}{\lambda \text{ (Å)}}$$

I.2 - Production des rayons X

- Principe de fonctionnement d'un tube à rayons X

Actuellement, la source de rayons X la plus intense, mais très rarement disponible, est celle fournie par un synchrotron. Plus habituellement sont utilisés les tubes à anodes fixes et parfois à anode tournante.

La source usuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge (fig.2, 3), du nom de son inventeur (1917). C'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes :

- Une cathode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoïonique,
- Et une anode (ou anticathode) représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 kV.

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54$ Å et le molybdène, $\lambda = 0,709$ Å. On utilise le cuivre pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

C'est cette très haute tension (THT) qui accélère les électrons du filament pour aller bombarder la cible et produire les rayons X. Cette dernière doit être refroidie, car la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. Moins de 1% de cette énergie est transformée en rayons X. La distribution spectrale d'un tube à rayons X est composée d'un rayonnement continu (rayonnement de freinage) et de radiations caractéristiques du matériau composant la cible. Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visibles.

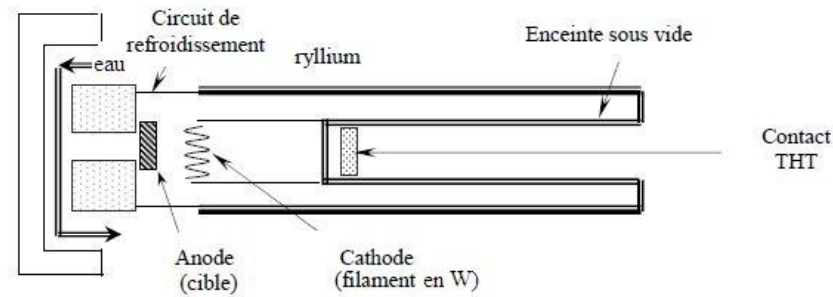


Fig. 2 - Détails d'un tube classique à RX

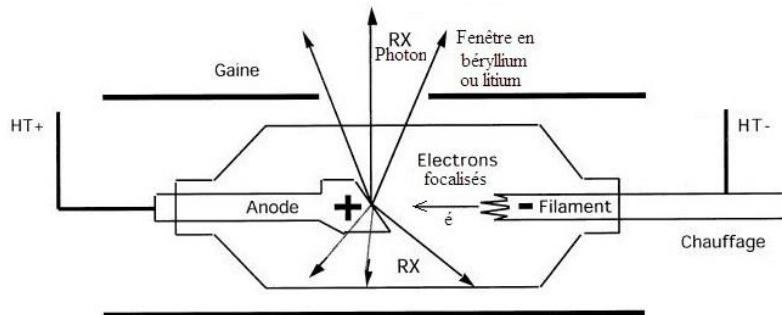


Fig. 3 - Tube à rayons X (photographie H.Hmland)

I.3- Spectre d'émission d'un tube à RX

Deux phénomènes bien distincts, basés sur l'interaction d'électrons avec les atomes d'anticathode, sont à l'origine de la production des rayons X, l'émission du **spectre continu**, d'une part, et celle des **raies caractéristiques**, d'autre part.

I.3.1- Spectre continu

Sous une Tension donnée, une anticathode émet une suite continue de longueurs d'onde X. Cette émission est appelée **spectre continu**. La figure 04-a donne l'exemple d'un spectre émis par une anticathode de **tungstène**. Les faits essentiels sont les suivants :

- La courbe croît rapidement à partir d'une longueur d'onde minimale λ_{\min} qui ne dépend pas de l'anticathode, mais qui décroît avec la tension V .
- Le maximum se situe approximativement aux $2/3$ de λ_{\min} .
- L'intensité est proportionnelle au numéro atomique Z de l'anticathode et au carré V^2 de la tension appliquée.
- L'interprétation du spectre continu est la suivante : les électrons projectiles sont décélérés par le champ électrique des atomes de l'anticathode. Une partie de leur énergie est communiquée à ces atomes sous forme d'agitation thermique, soit Q ; l'autre partie se transforme en rayonnement X, soit $h\nu$ (en appelant ν la fréquence du rayonnement).
- La présence d'un seuil d'émission (λ_{\min} ou $h\nu_{\max}$) est expliquée par le transfert intégral de l'énergie incidente des électrons quand ceux-ci sont arrêtés brutalement dans la cible. Ainsi, l'énergie de l'électron est transformée dans le choc en photon $h\nu$ dont l'énergie ne peut être supérieure à celle de l'électron incident égale à eV . Il existe donc une limite supérieure de la fréquence de la radiation ou bien une limite inférieure de la longueur d'onde, telle que :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \leq eV$$

Soit,

$$\lambda_{\min}(\text{\AA}) = \frac{12398}{V(\text{volts})}$$

Où : h est la constante de Planck, λ la fréquence du rayonnement, e la charge de l'électron et c la vitesse de la lumière.

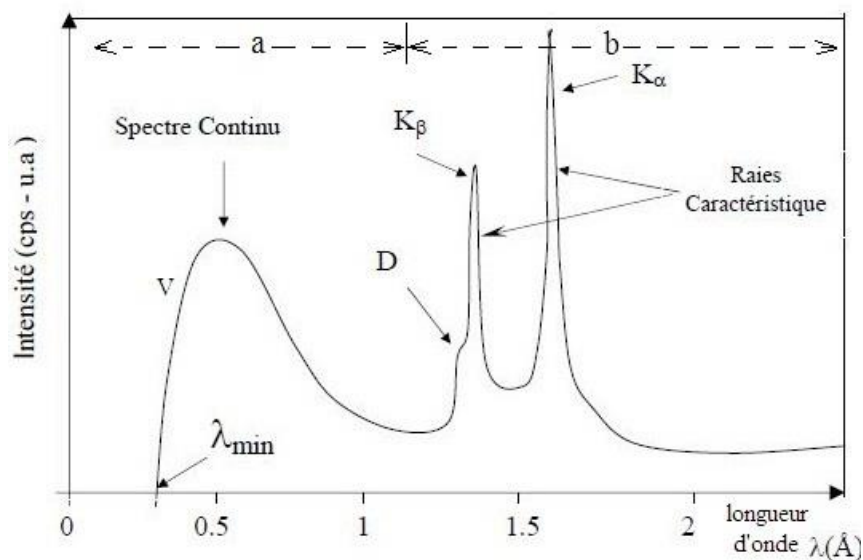


Fig. 4 - Distribution spectrale d'une émission X
(D : discontinuité due à l'auto absorption de la cible).

Le spectre continu a la même allure pour toutes les anticathodes, il n'est pas caractéristique.

I.3.2- Spectre de raies caractéristiques

Lorsqu'on augmente suffisamment la tension entre la cathode et l'anticathode, on voit se superposer au spectre continu *un spectre de raies*. Des radiations de longueurs d'onde données (λ_R), spécifique à chaque anticathode apparaissent à des tensions bien déterminées V_R telle que :

$$\frac{hc}{\lambda_R} = eV_R$$

L'intensité d'une radiation croît avec la tension appliquée V suivant une loi voisine de

$$(V - V_R)^{1,5}$$

Un exemple de spectre de raies comprenant 2 radiations caractéristiques, K_α et K_β , est représenté sur la figure 04-b.

- Origine du spectre

Les raies observées sont des raies d'émission des atomes de l'anticathode. Elles correspondent à des transitions électroniques dans les couches profondes des atomes. Le mécanisme, représenté figure 05, est le suivant :

- Ejection d'un électron de la couche K (ou couche n°1) d'un atome de l'anticathode, par un électron projectile.
- Remplacement de l'électron éjecté par un électron d'une couche supérieure (L, M, ...).
- Emission d'une radiation (RX) suite à cette transition électronique.

La figure 05 représente les niveaux d'énergie des couches K, L, et M (ou 1, 2, et 3) ainsi que les sous niveaux correspondants.

[Le nombre d'é = $(2n)^2$]

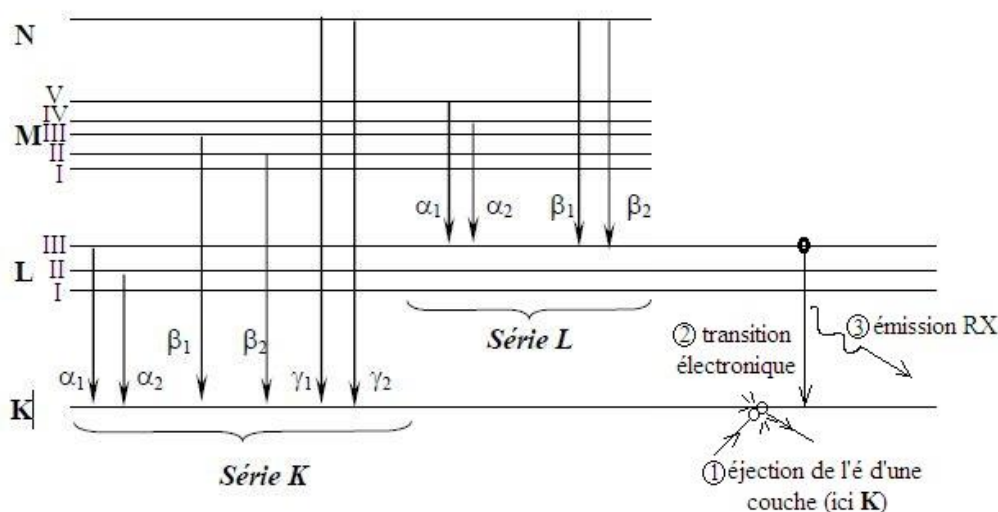


Fig. 5 - Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre.

La figure 05 montre les raies caractéristiques d'un atome de cuivre. Par exemple, les transitions vers les niveaux K conduisent à des raies monochromatiques nommées : $K_{\lambda 1}$, $K_{\lambda 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, etc. Il y va de même pour les autres transitions sur les autres niveaux L , M ,...

Remarque : On s'occupe pas généralement des structures fines des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$; c'est pour sa qu'en utilise la longueur d'onde moyenne :

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + 2\lambda_{K\alpha 2}}{3}$$

Ainsi, l'énergie de la raie $Cu (K_{\alpha 1})$ est égale à la différence des énergies de liaison des niveaux K et L_{III} , c'est à dire :

$$E_{K\alpha 1}(Cu) = E_K(Cu) - E_{L_{III} 1}(Cu)$$

Elément	$K_{\alpha 1}(\text{\AA})$	$K_{\alpha 2}(\text{\AA})$	$K_{\alpha}(\text{\AA})$	$K_{\beta 1}(\text{\AA})$
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

Tableau. 1 - Energies et longueurs d'onde des raies K caractéristiques des matériaux utilisés dans les tubes à RX

Le tableau 1, rassemble les énergies et les longueurs d'onde des raies K caractéristiques des matériaux les plus utilisés dans les tubes à RX.

I.4- Absorption des RX dans la matière

L'absorption des rayons X dans la matière se traduit par la diminution de l'intensité du faisceau traversant un écran. Les photons disparus du faisceau transmis sont soit, déviés par *diffusion* (effet Compton, diffusion de Reileight,...) soit **absorbé complètement** par interaction photo-électrique avec les atomes. C'est ce dernier phénomène qui constitue l'absorption vraie du rayonnement X .

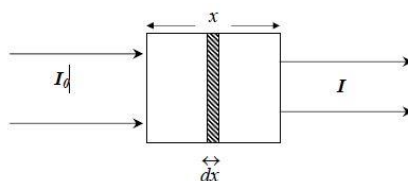


Fig. 6 - Loi d'absorption

Pour un faisceau incident parallèle de rayons x monochromatique d'énergie E_0 et d'intensité I_0 (fig. 06), pénétrant sous incidence normale dans un matériau d'épaisseur x (x en cm) et de densité ρ (g/cm^3), le rayonnement transmis est absorbé suivant une loi exponentielle dite de Lambert. L'intensité transmise I est donnée par la relation :

$$dI = -\mu I dx \rightarrow I = I_0 e^{-\mu x}$$

μ : Le coefficient linéaire d'absorption. On utilise généralement le coefficient massif d'absorption $\frac{\mu}{\rho}$ varie avec le numéro atomique Z et la longueur d'onde λ suivant la relation empirique :

$$\frac{\mu}{\rho} = c Z^4 \lambda^3 + b \quad (c \text{ et } b : \text{constantes})$$

La forte variation de $\frac{\mu}{\rho}$ avec Z explique l'absorption élevée des métaux lourds. Le plomb est utilisé comme écran protecteur dans les installations de RX. Les éléments légers, par contre, sont pratiquement transparents aux rayons X : les fenêtres pour RX sont en Béryllium car l'atome de Béryllium est très léger.

Si on étudie la variation de $\frac{\mu}{\rho}$ en fonction de λ , on observe des variations brutales au niveau des longueurs d'onde d'émission de la substance absorbante. Ces discontinuités sont appelées *arêtes d'absorption*. Un exemple de cette variation (ou courbe d'absorption) est donné dans la figure 07, pour le plomb.

$\frac{\mu}{\rho}$ commence à croître proportionnellement à λ^3 , en liaison avec la diminution d'énergie. Au-delà de la longueur d'onde λ_K (correspondant à l'énergie d'excitation eV_K) l'énergie n'est plus suffisante pour extraire des électrons K. d'où la chute brutale de l'absorption à ce niveau. La même observation peut être faite pour λ_{LI} , pour λ_{LII} et, pour λ_{LIII} relatives aux niveaux L_I , L_{II} et L_{III} respectivement.

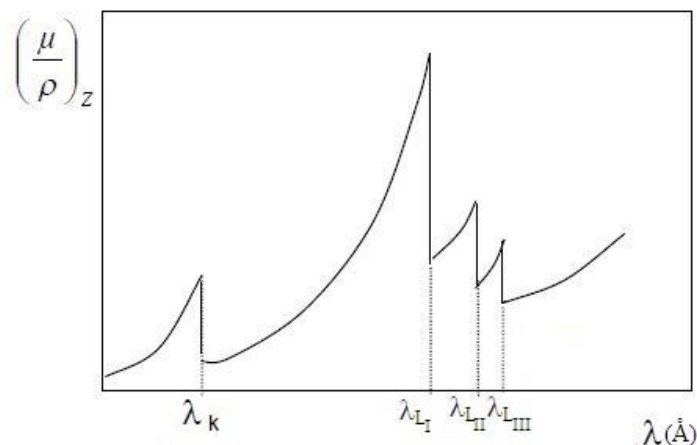


Fig. 7 – Allure de la courbe d'absorption du plomb

- Filtrage

Le faisceau de rayons X issus du tube est polychromatique, il contient les raies d'émission caractéristiques superposées à un spectre continu dans une large plage de longueurs d'onde.

Afin de pouvoir caractériser le matériau à étudier, il est important d'avoir un faisceau monochromatique qui permette d'associer à chacune des familles de plans cristallins un et un seul pic de diffraction. Il est donc nécessaire de sélectionner une raie parmi celles émises par

le tube. On choisira naturellement la plus intense. Pour résoudre le problème, on utilise un filtre.

Il s'agit d'une mince lame d'un matériau qui absorbe toutes les radiations émises avec des longueurs d'ondes inférieures à celles que l'on veut sélectionner. Les filtres doivent remplir deux conditions : d'une part absorber la plus grande intensité possible des raies indésirables et d'autre part être le plus transparents possible pour la longueur d'onde que l'on veut sélectionner (dans la pratique la raie K_α). Si on veut donc éliminer la raie K_β du cuivre, on choisit un absorbant tel que sa longueur d'onde λ_k soit comprise entre K_λ et K_β . Comme la raie K_β a une longueur d'onde plus faible que la raie K_λ , on peut trouver un filtre qui absorbe beaucoup la raie K_β et peu la raie K_λ (Figure 08).

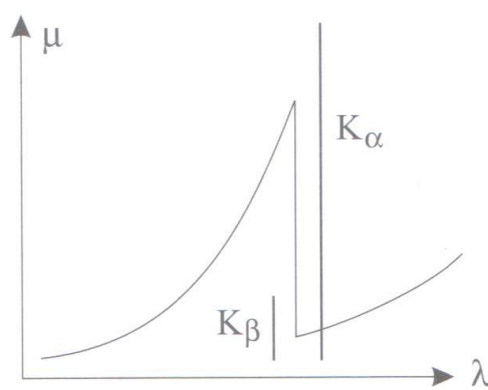


Fig. 08

Le tableau 02 indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie K_β . Les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un rapport entre les intensités des raies K_λ et K_β égal à 1/100. On constate que ce filtrage diminue l'intensité incidente d'un facteur voisin de 2.

Type d' anticathode	K_α Å	Filtre		% transmission	
		Nature	épaisseur (μm)	K_α	K_β
Cr	2,291	V	11	58	3
Fe	1,937	Mn	11	59	3
Co	1,791	Fe	12	57	3
Cu	1,542	Ni	15	52	2
Mo	0,710	Zr	81	44	1

Tableau. 2- Filtres pour les anticathodes usuelles

I-5- Relation de Bragg

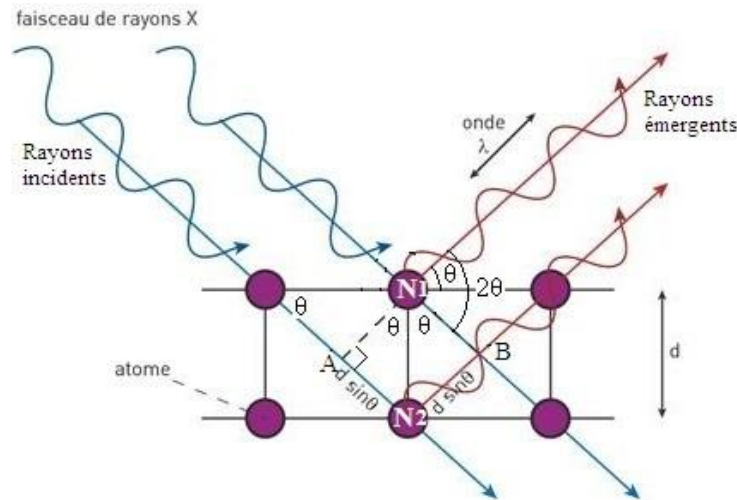


Fig. 9 – Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure 09. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (*angle de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut :

$$\frac{AN_2}{N_1N_2} + \frac{N_2B}{N_1N_2} = \frac{n\lambda}{N_1N_2} \rightarrow 2\sin\theta N_1N_2 = n\lambda$$

Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

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

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si :

$$\sin\theta \leq 1 \rightarrow \frac{\lambda}{2d} \leq 1 \rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2} \quad \text{ou} \quad \lambda \leq 2d$$

Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

Remarque : Cette technique présente un double avantage fort important puisqu'elle n'exige, d'une part, qu'un très petit échantillon - légèrement plus petit d'habitude qu'un point dactylographié qui, d'autre part, ne sera pas détruit dans le cours de l'analyse. Il est, par ailleurs, possible de déterminer la composition d'une substance pure à partir d'un seul grain. Il faut toutefois mentionner que plus l'échantillon est petit, plus l'analyse exige du temps.

I-6- Applications de la DRX

- Identification de phases cristallines

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident, afin de satisfaire la loi de Bragg (Fig.10). Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue — structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter-réticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en pourcent %, parfois en pourmille ‰ étant la hauteur du pic le plus intense. On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2004) est la *Powder Diffraction File (PDF)* de l'ICDD (ex- *JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards*, ex- comité E4 de l'*American Society for Testing and Materials (ASTM)*), avec plus de 150 000 fiches (dont cependant de nombreuses redondances).

La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (*search*), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (*match*) ; on parle donc fréquemment de *search/match* pour désigner cette procédure.

Au final, c'est l'utilisateur qui détermine si un produit est présent ou pas : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents pouvant avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. C'est en dernier ressort la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance de l'échantillon qui interviennent.

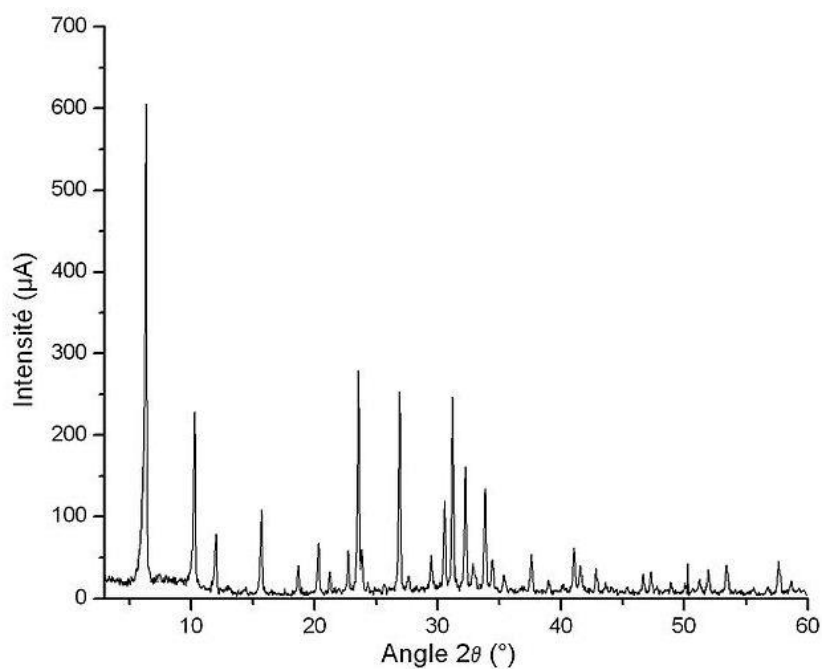
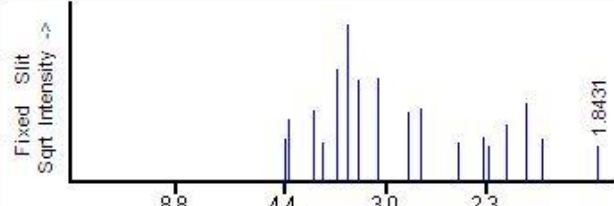


Fig. 10 – Exemple de diffractogramme de poudre enregistré avec un diffractomètre automatique en rayonnement monochromatique

46-1415	Quality: *	(Ba, Pb)SO ₄
CAS Number:		Barium Lead Sulfate
Molecular Weight: 233.39		Ref: Sasaki, N., Kayahara, Y., Watanuki, K., J. Miner. Soc. Jpn., 21, 113 (1992)
Volume[CD]: 341.20		
Dx: Dm:		
S.G.: Pnma (62)		
Cell Parameters:		
a 8.795 b 5.451 c 7.117		
α β γ		
SS/FOM: F17=34(.0142, 35)		
I/I _{cor} :		
Rad: CuKα		
Lambda: 1.5418		
Filter: Ni		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Barite, plumbian		



d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
4.4024	7	2	0	0	3.3010	41	1	0	2	2.2896	5	1	0	3
4.3281	15	0	1	1	3.0851	43	2	1	1	2.2033	13	2	2	1
3.8833	20	1	1	1	2.8234	19	1	1	2	2.1127	24	1	1	3
3.7462	6	2	0	1	2.7239	21	0	2	0	2.0394	7	4	1	0
3.5603	50	0	0	2	2.4668	6	2	1	2	1.8431	5	3	0	3
3.4243	100	2	1	0	2.3162	8	2	2	0					

Tableau. 3- Reproduction d'une carte du fichier ASTM

I-7- Problèmes rencontrés

Dans le cas d'un produit réellement inconnu et dont on cherche à identifier toutes les phases, on est confronté principalement à trois problèmes :

- 1- L'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale :
 - Les positions en 2θ des pics d'une phase peuvent être décalées (Fig. 11) :
 - Problème d'alignement du diffractomètre ;
 - Problème de hauteur de la surface de l'échantillon ;
 - Problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison des contraintes ou de la solution solide - produit non pur,
 - Les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées (Fig. 12) :
 - Orientation préférentielle ;
 - Nombre de cristallites insuffisants pour avoir une bonne statistique ;
 - Superposition de pics ;
 - Ressemblance des signatures (isotypes) (Fig. 13) :
 - Il est possible que les signatures de deux différentes phases soient identiques, ce qui crée un problème pour le choix de la signature de la phase recherchée.
 - Phase en très petite quantité (Fig. 14) :
 - Si une phase est présente en très petite quantité dans un mélange, alors les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont très petits. Un petit pic est-il le pic à 1% d'une phase abondante dans l'échantillon, possible qu'il est bien le pic à 100 % d'une phase minoritaire.
 - 2- Le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions ;
 - 3- Il faut comparer le diffractogramme avec plusieurs centaines de milliers de fiches de référence.
- **Conclusion**

L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :

- Une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé) ;
- Une base de données de signature adaptée au problème (complète dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant.
- La compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases.

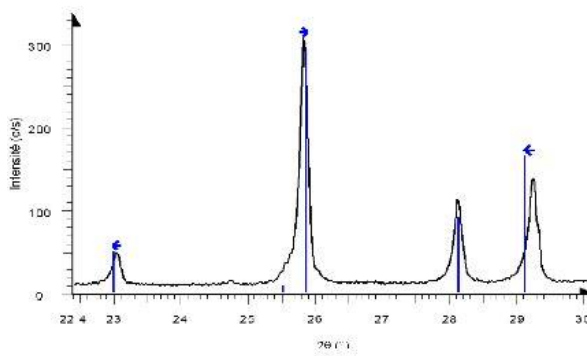


Fig. 11 – Décalage de pics entre le diffractogramme et la signature

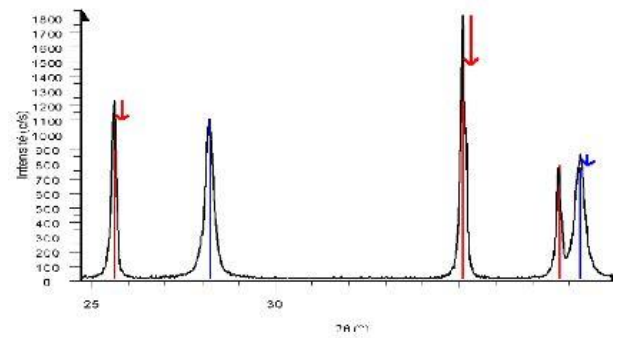


Fig. 12 – Variation des hauteurs relatives des pics entre le diffractogramme et les signatures

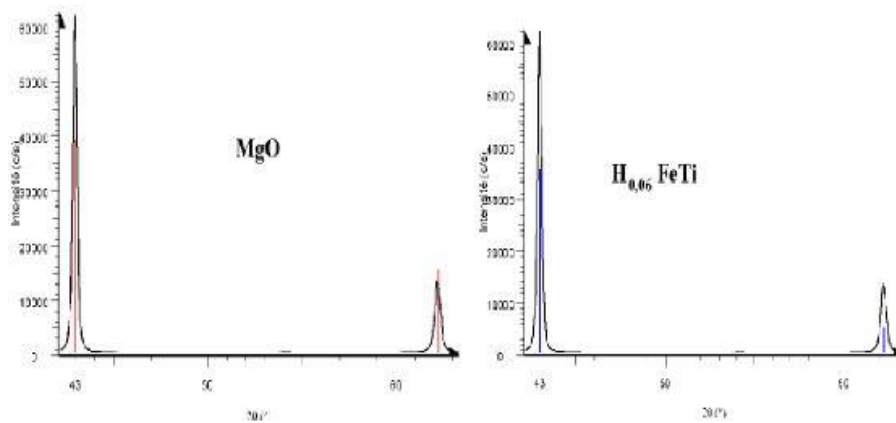


Fig. 13 – Signatures semblables (isotypes) - péridase MgO ou hydrure de fer-titane $H_{0,06} FeTi$

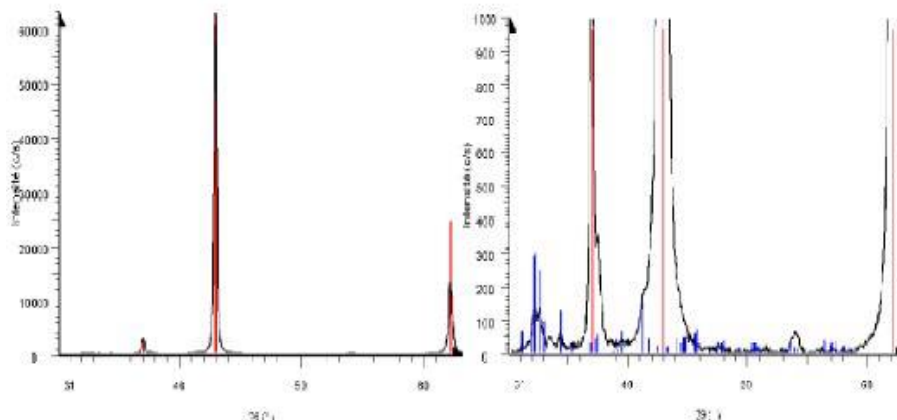


Fig. 14 – La figure présente le même diffractogramme, mais l'échelle des intensités est dilatée d'un facteur environ 60 dans la représentation de droite

Bibliographie

- Chouikh, F. (2007-2008) : La diffraction des rayons X. Exposé. Université de Jijel.
- Ouahes, R.(1984) : Eléments de cristallographie. Office des publications universitaires, Alger, 240 p.
- Rousseau, J.J. et Giboud, A. (2007) : Cristallographie géométrique et radiocristallographie. 3^e édition, Dunod, Paris, 366 p.
- Schwarzenbach, D. et chapuis, G. (2006) : Cristallographie. 2^e édition revue et augmentée, presse polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne, 344 p.
- Sites internet...