
Cristallographie

Introduction

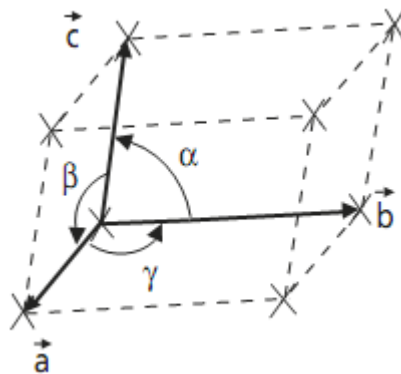
La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux. Le mot « cristal » d'origine grecque (krustallas) signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace. À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant, ainsi, la cristallographie est devenue une science à part entière.

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. Les solides cristallins sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline. Deux concepts fondamentaux sont à la base de la description de la structure cristalline: le réseau cristallin et le motif atomique.

1. Maille, motif atomique et réseau cristallin

1.1. Maille

Dans un espace (à trois dimensions), la maille le plus petit volume correspondant à un parallélépipède pour remplir tout l'espace du cristal sans laisser des lacunes, Il est définie par trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} et trois angles α , β et γ . La maille est le plus petit union de constituants (atomes, ions ou molécules) suffisant pour décrire tout le cristal.



Il existe deux types de mailles, simple et multiple (figure ci-dessous):

- La maille simple contient seulement des nœuds aux sommets de la maille.
- La maille multiple en contient des nœuds aux sommets et des nœuds soit au centre du volume, soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées.

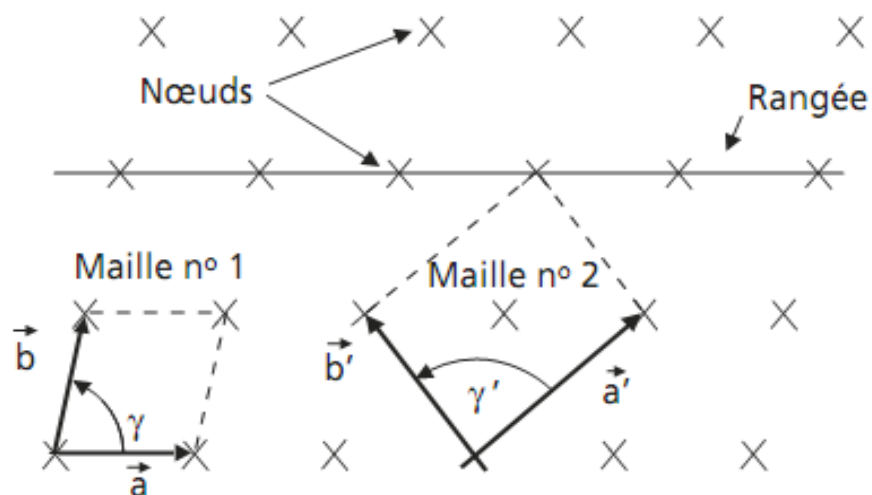
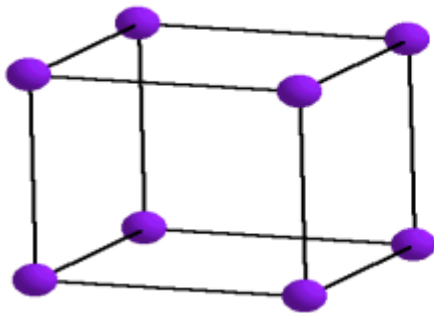
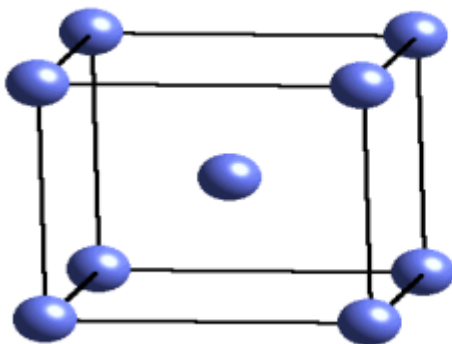


Schéma d'un réseau à deux dimensions.

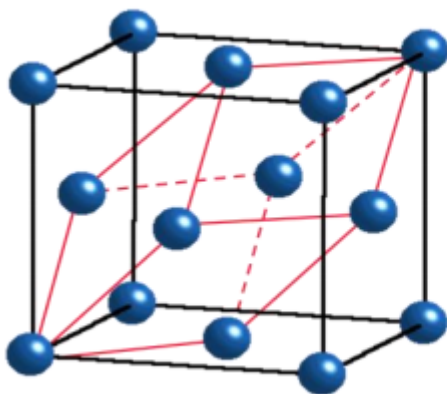
La maille n° 1 est un exemple de maille élémentaire (un nœud par maille); la maille n° 2 est un exemple de maille multiple.



Cubique P
Cubique simple (cs)
Maille simple (primitive)
Nombre de nœuds : 1
 • (1/8) à chaque sommet :
 $8 \times (1/8) = 1$



Cubique centrée (cc)
Maille multiple
Nombre de nœuds : 2
 • (1/8) à chaque sommet :
 $8 \times (1/8) = 1$
 • Centre du cube : 1

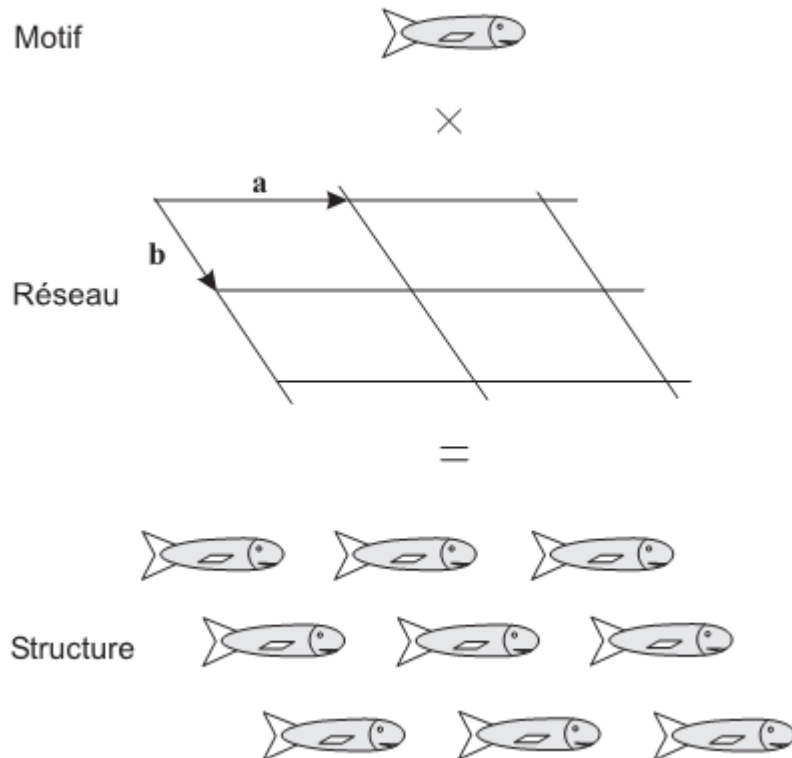


Cubique à faces Centrées (cfc)
Maille multiple
Nombre de nœuds : 4
 • (1/8) à chaque sommet :
 $8 \times (1/8) = 1$
 • (1/2) sur chaque face :
 $6 \times (1/2) = 3$

1.2. Motif atomique et réseau cristallin

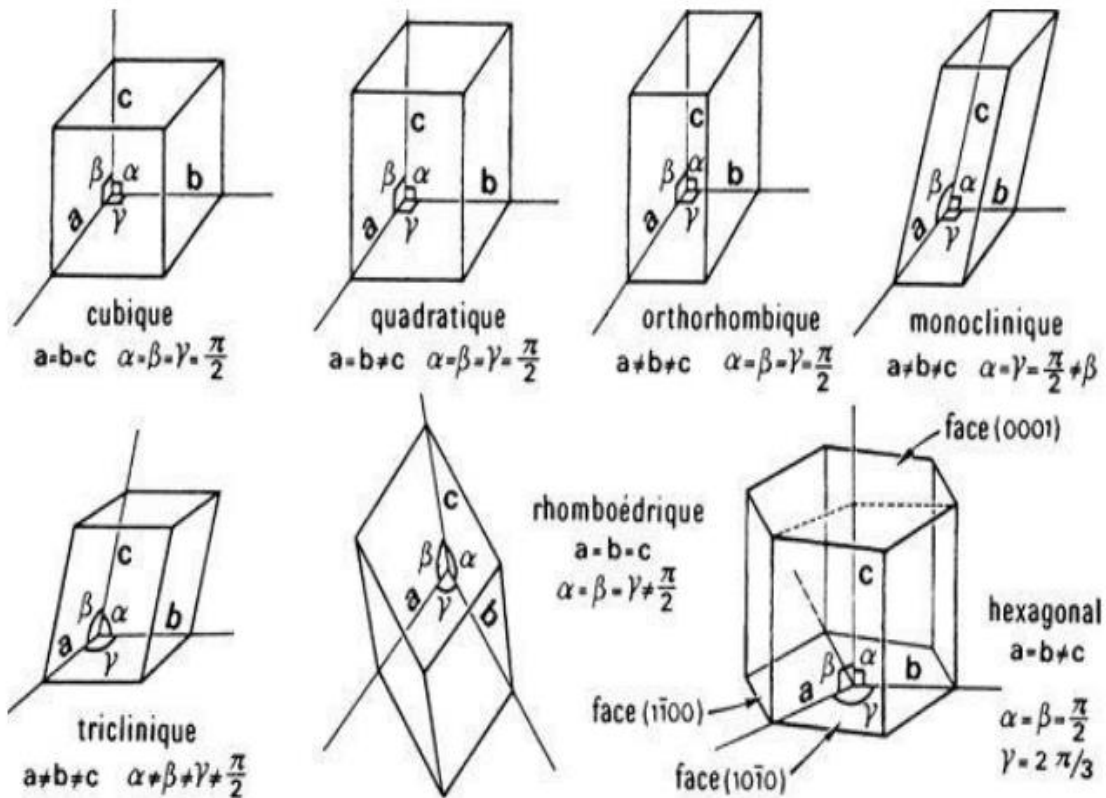
Un motif est un ensemble d'atomes (identiques ou différents; ion ou molécule), avec leur position relative, qui doit être reporté en chaque nœud du réseau cristallin pour reconstituer exactement la totalité des atomes du cristal, sans vide ni recouvrement. Pour connaître l'ensemble du cristal il suffit de connaître les trois vecteurs définissant le réseau et l'arrangement des atomes dans une des cellules constitutives. L'ensemble des atomes

d'une cellule constitue le motif. Une structure cristalline est la répétition périodique d'un motif par les translations du réseau.

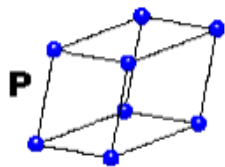


Remarque: Le réseau ne décrit que la périodicité de la structure et donc uniquement des propriétés de symétrie. Les nœuds du réseau ne correspondent à aucune entité physique et ne doivent pas être confondus avec les atomes. En particulier l'origine du réseau est totalement arbitraire et elle peut être choisie en un point quelconque du motif.

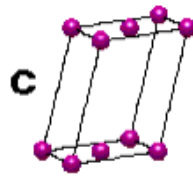
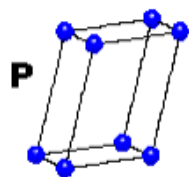
Il existe sept types de mailles différents, définissant les sept systèmes cristallins primitifs (maille simple). Dans certaines de ces mailles primitives, des nœuds supplémentaires peuvent être ajoutés au centre de la maille, aux centres de deux bases ou aux centres des six faces (maille multiple). On obtient ainsi quatorze réseaux de Bravais.



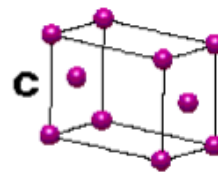
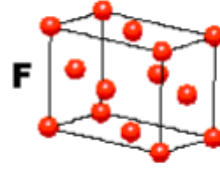
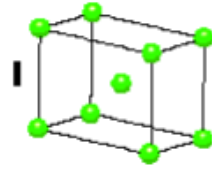
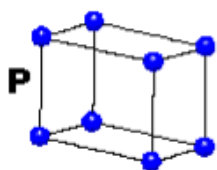
Sept systèmes cristallins primitifs (maille simple)



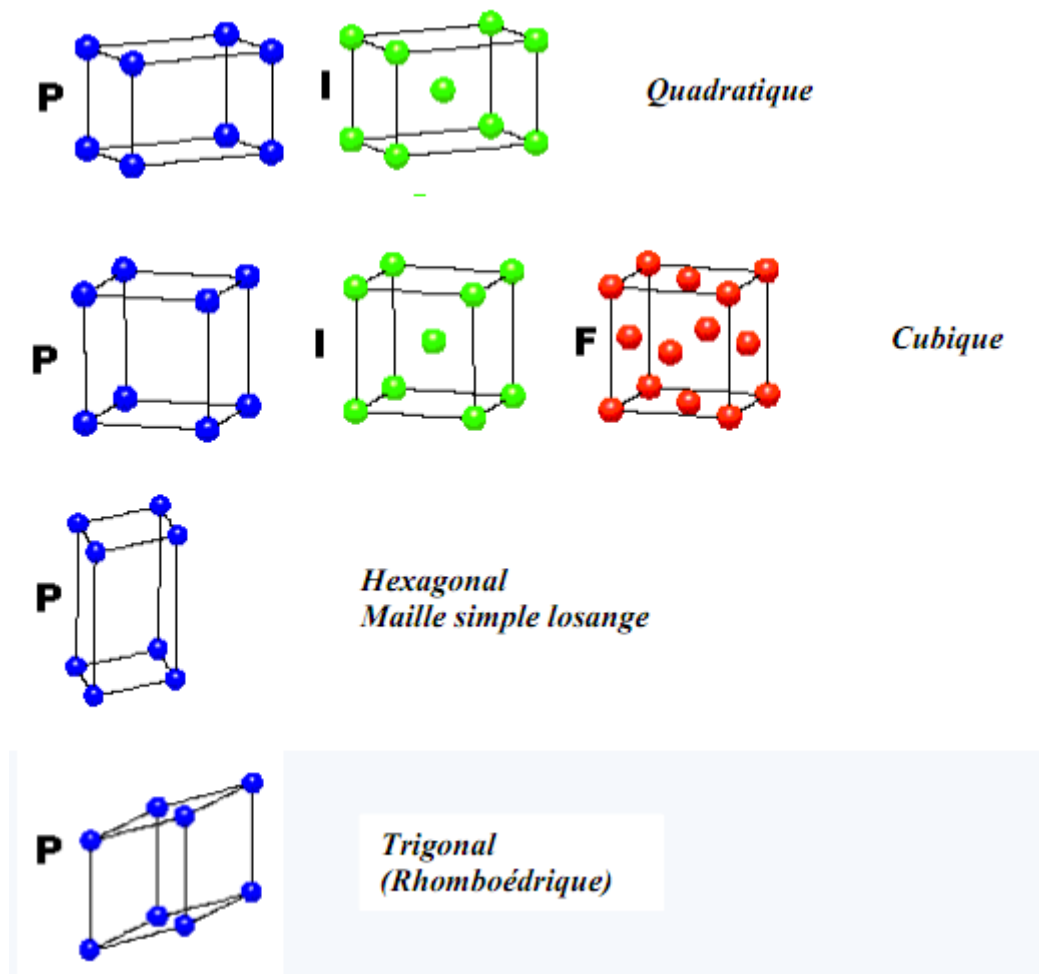
Triclinique



Monoclinique



Orthorhombique



Les quatorze réseaux de Bravais

2. Directions et plans cristallographiques

- La direction cristallographique est l'ensemble des rangées d'atomes parallèles et orientées dans une même direction.
- Les plans cristallographiques est l'ensemble des plans atomiques parallèles équidistants possédant une orientation donnée et une distance caractéristique donnée.
- Indices de Miller

Soit direction cristallographique du réseau cristallin d'équation:

$$\vec{R} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c} \quad u, v \text{ et } w \text{ sont des entiers.}$$

Cette direction cristallographique se note $[uvw]$ (indices entre des crochets, sans virgules de séparation). Les indices négatifs sont surlignés $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$.

Un plan réticulaire (plan cristallin, plan cristallographique) d'équation:

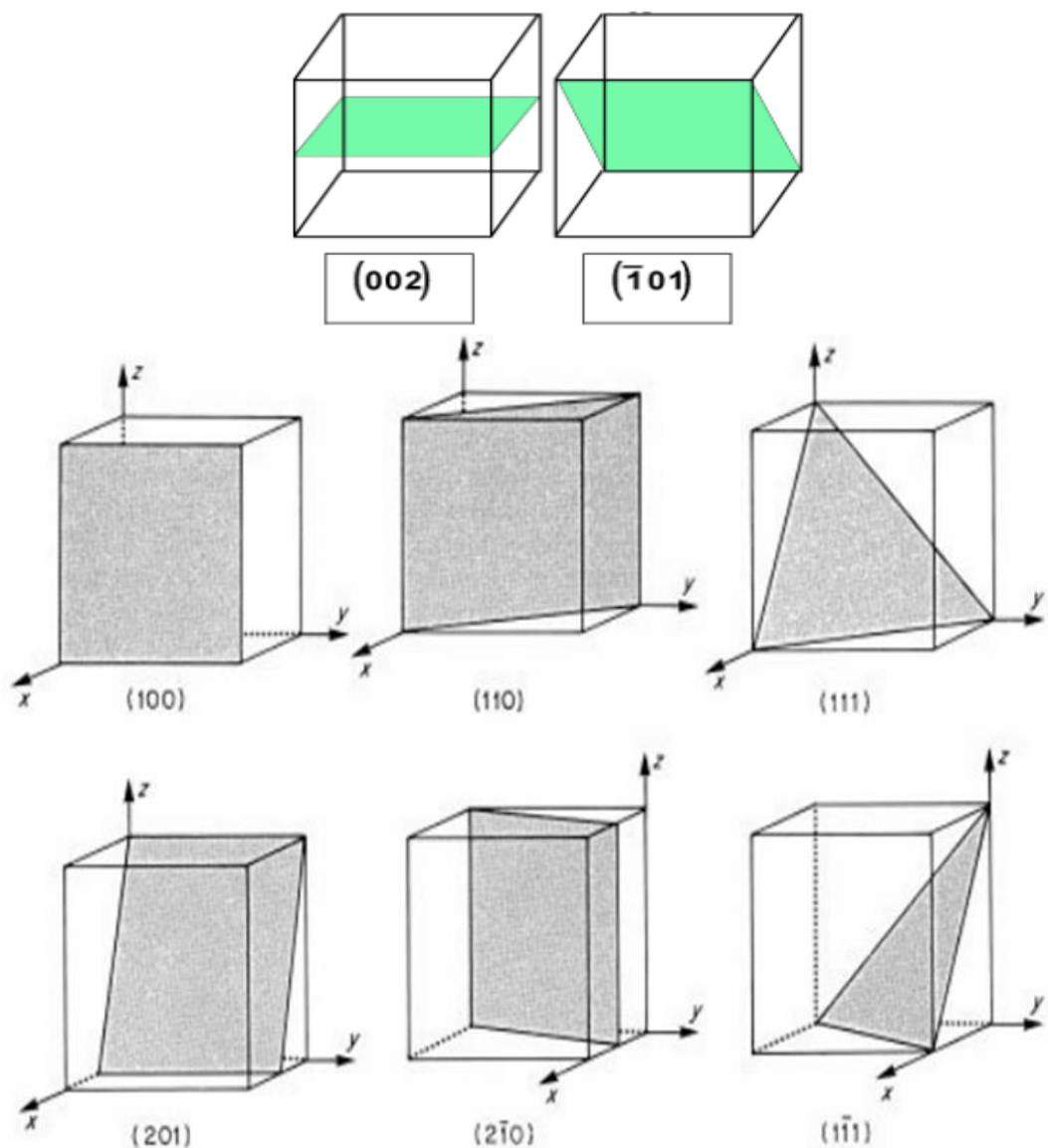
$$h \cdot x + k \cdot y + \ell \cdot z = m \quad m = (0, 1, 2, \dots) \text{ et } h, k, \ell \text{ sont des entiers.}$$

Ce plan se note (hkl) . (indices entre des parenthèses sans virgules de séparation).

Ces indices u, v, w pour les directions et h, k, ℓ pour les plans sont les indices de Miller.

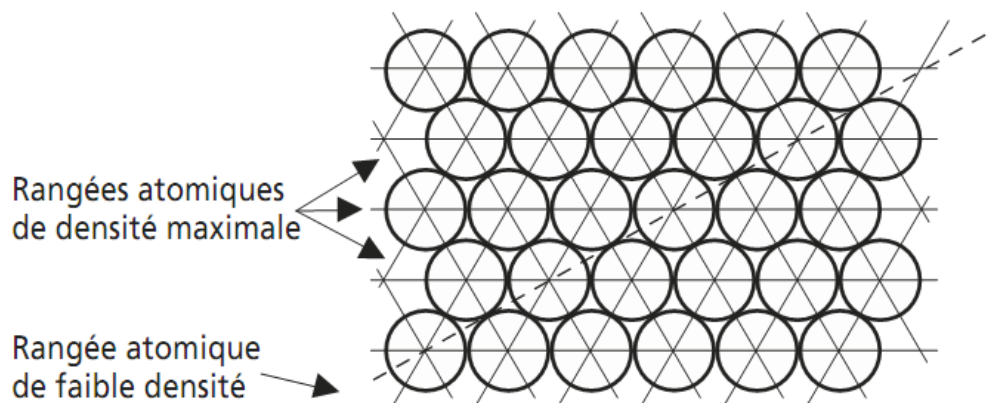
u, v et w sont les coordonnées d'un vecteur reliant l'origine $O(0,0,0)$ du repère $oxyz$ avec un autre point qui se trouve sur la surface de la maille (le cube pour le système cubique). Pour h, k et ℓ sont les inverses des longueurs découpées sur les axes ox, oy et oz respectivement par le plan noté (hkl) .

Exemple



3. Densité atomique

La densité atomique d'un plan ou d'une rangée cristallographique est le nombre d'atomes par unité de surface (respectivement de longueur) que contient ce plan (resp. cette rangée). Dans un cristal à atomes tous identiques, une rangée atteint la densité maximale lorsque les atomes qu'elle contient sont jointifs; un plan atteint la densité maximale lorsque les atomes y sont disposés selon un empilement hexagonal de triangles équilatéraux (plan compact, figure ci-dessous).



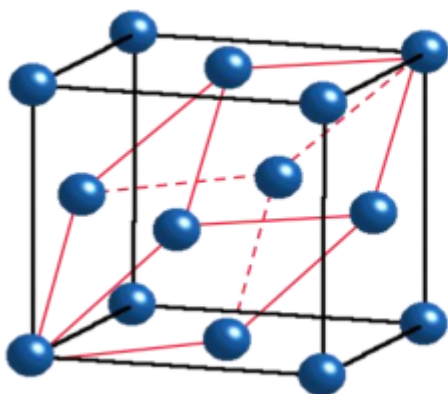
Empilement compact d'atomes identiques dans un plan cristallographique.

La densité d'empilement ou la compacité τ est définie par:

$$\tau = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

Exemple

Calculer la densité atomique de l'empilement cubique à faces centrées (cfc)



- Cubique à faces Centrées (cfc)**
Maille multiple
Nombre de nœuds : 4
- (1/8) à chaque sommet :
 $8 \times (1/8) = 1$
 - (1/2) sur chaque face :
 $6 \times (1/2) = 3$

Cette maille multiple possède 8 sommets partagés avec les 8 mailles voisines et les 6 au centre des faces partagés avec les deux mailles adjacentes. Le nombre de nœuds propres à la maille est alors

$$n = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) = 1 + 3 = 4$$

Considérons le plan (111) (une face du cube qui la plus dense); a est le paramètre de la maille et r est le rayon des atomes tel que

$$4r = \sqrt{a^2 + a^2} = a\sqrt{2}$$

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

Le nombre des atomes dans cette maille est 4 leurs volume est

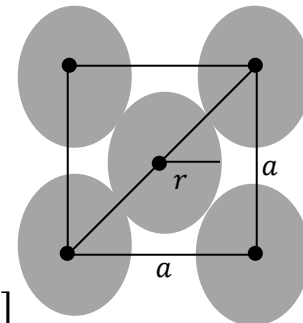
$$V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4 \cdot \left[\frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3\right]$$

$$V_{\text{atomes}} = \pi \frac{a^3}{3\sqrt{2}}$$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

$$\tau = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\pi \frac{a^3}{3\sqrt{2}}}{a^3}$$

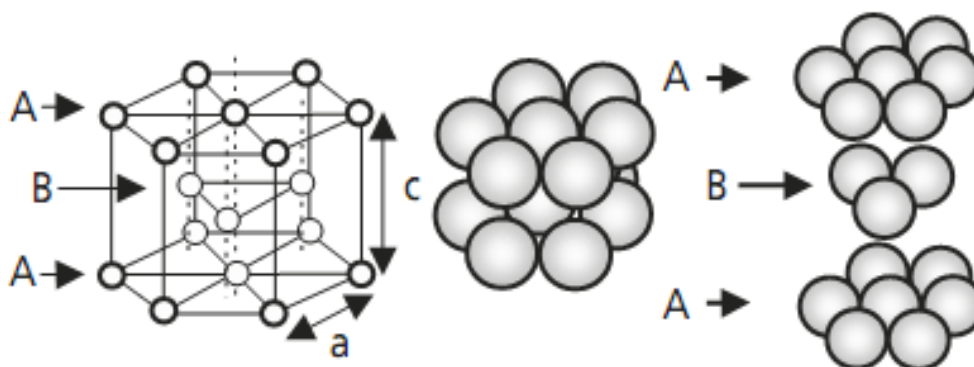
$$\tau = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 = 74\%$$



4. Structures cristallines courantes

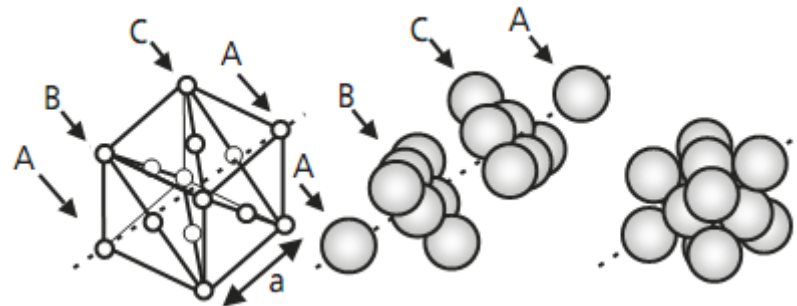
4.1. Structure hexagonale compacte (hc)

Empilement compact de plans compacts, selon une séquence binaire A-B-A-B-A-B... le long de l'axe du prisme hexagonal. Comme le Be, Mg, Zn et Cd



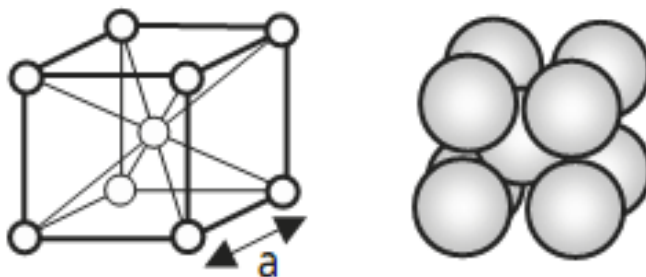
4.2. Structure cubique à faces centrées (cfc)

Empilement compact de plans compacts, selon une séquence ternaire A-B-C-A-B-C-A-B-C..., le long des directions $[111]$ du cristal. Les métaux nobles (Au, Ag, Cu, Al, Pb,.....) ainsi que le (Ni, Ir, Pt) et autres cristallisent dans le système cubique à faces centrées

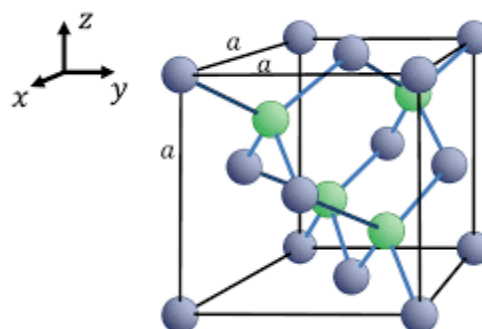


4.3. Structure cubique centrée (cc)

Cette structure ne comporte aucun plan compact. Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs.....) ainsi qu'une partie des métaux de transition (Fe, Cr, V) et autres cristallisent dans le système cubique centré

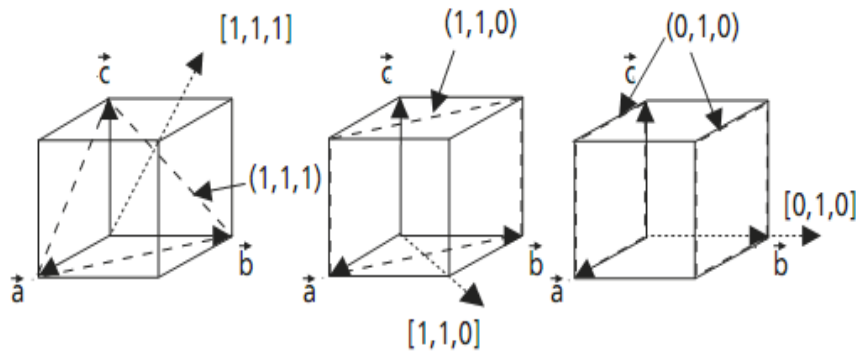


Un cas particulier de la structure cubique centrée (cfc) est celle du diamant, qui, en plus des atomes du (cc), comporte 4 atomes internes



5. Distance caractéristique (interréticulaire) dans les structures cubiques

Dans les cristaux à structure cubique, une direction $[hkl]$ est perpendiculaire aux plans (h, k, ℓ) (voir figure ci-dessous)



Quelques exemples de direction et plans cristallographiques simples en structure cubique.

La distance caractéristique ou interréticulaire d_{hkl} représente la distance entre les plans cristallins (une famille) notés $\{hkl\}$, elle est donnée en fonction du paramètre de la maille a par l'expression suivante:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$$