

CHAPITRE I-NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE

Introduction

La matière se présente sous trois états : Gaz, Liquide et Solide.

On distingue deux cas de l'état solide :

Le Solide amorphe est une répartition désordonnée des particules qui le constitue.

Le Solide cristallin est une répartition régulière et périodique des particules qui le constitue.

RESEAU DIRECT

I-1-Réseau ponctuel

Un réseau ponctuel est un ensemble infini de points, appelés **nœuds**, répartis de façon périodique et régulière. Le réseau ponctuel n'a pas de sens physique. On distingue les réseaux suivants :

- Réseau ponctuel à une dimension:

C'est un ensemble de points équidistants répartis sur une droite. On obtient tout point à partir de l'origine, qui est arbitraire, par la translation donnée par le vecteur :

$$\vec{T} = x\vec{a} ; x \text{ entier positif ou négatif.}$$

- Réseau à deux dimensions :

C'est une répartition de points selon deux directions de façon périodique et régulière. Les points du plan formé sont obtenus par la translation donnée par le vecteur:

$$\vec{T} = x\vec{a} + y\vec{b} ; x \text{ et } y \text{ sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.}$$

- Réseau à trois dimensions :

C'est un ensemble de points répartis périodiquement et régulièrement selon les trois directions de l'espace. L'ensemble des nœuds est obtenu à partir du nœud origine par les translations données par le vecteur \vec{T} tel que :

$$\vec{T} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}.$$

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont des vecteurs non coplanaires.

x , y et z sont les coordonnées du nœud. Ce sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Exemple : le nœud M (1 2 3) est obtenu à partir d'une origine arbitraire O par la translation :

$$\vec{T} = \overrightarrow{OM} = \vec{a} + 2\vec{b} + 3\vec{c}$$

I-2-Réseau cristallin

Lorsqu'on place des particules (atome, ion ou molécule) sur les positions des nœuds, on obtient ainsi un réseau cristallin. Ces particules sont appelées **motifs**.

Réseau ponctuel + motifs → réseau cristallin

Exemple : dans le cristal de glace, le motif est une molécule d'eau H₂O.

I-3-Maille

La maille est l'unité structurale qui représente le solide cristallin.

Dans le cas d'un réseau à deux dimensions, la maille est un parallélogramme défini par deux vecteurs \vec{a} , \vec{b} et un angle γ (\vec{a} , \vec{b}).

Il ya plusieurs manières de choisir les vecteurs générateurs du réseau et donc on peut choisir différentes mailles pour décrire le même réseau (fig. 1).

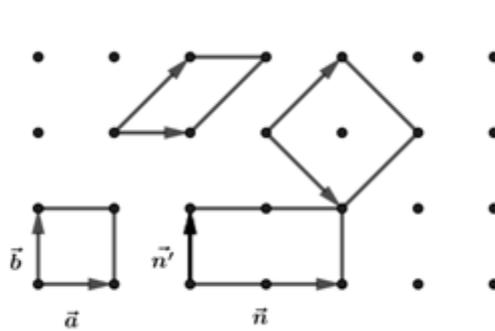


Figure 1 : Mailles à deux dimensions

L'aire S de la surface d'une maille construite sur deux vecteurs élémentaires \vec{a} et \vec{b} séparés par un angle γ est le module du vecteur \vec{s} tel que :

$$S = |\vec{s}| = |\vec{a} \wedge \vec{b}| = a \cdot b \sin \gamma$$

Pour une maille construite sur deux vecteurs \vec{n} et \vec{n}' donnés en fonction des deux vecteurs élémentaires \vec{a} et \vec{b} tel que :

$$\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

$$\vec{n}' = u'\vec{a} + v'\vec{b}$$

u, v, u', v' sont des entiers

$$\vec{s}' = \vec{n} \wedge \vec{n}' = \begin{vmatrix} u & v \\ u' & v' \end{vmatrix} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})$$

$$\vec{S}' = \det \vec{S} \text{ tel que } \det = \begin{vmatrix} u & v \\ u' & v' \end{vmatrix}$$

La valeur absolue du déterminant est égale à la multiplicité m de la maille.

A trois dimensions, la maille est un parallélépipède construit sur trois vecteurs générateurs du réseau \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} non coplanaires et issus d'une même origine (fig. 2). Le réseau cristallin est généré en appliquant à la maille des translations dans les trois directions de l'espace.

La maille est définie par trois paramètres linéaires a , b et c tel que $a = \|\vec{a}\|$, $b = \|\vec{b}\|$, $c = \|\vec{c}\|$ et trois paramètres angulaires α , β et γ tel que :

α : angle entre \vec{b} et \vec{c} , β : angle entre \vec{a} et \vec{c} et γ : angle entre \vec{a} et \vec{b} .

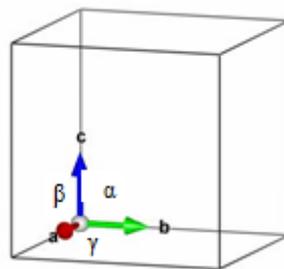


Figure 2 : Maille à trois dimensions

I-3-1-Maille primitive ou simple

C'est une maille qui contient un seul motif. Autrement dit, elle contient des motifs uniquement aux sommets du parallélépipède.

I-3-2-Maille multiple

C'est une maille qui contient en plus des motifs aux sommets, des motifs sur les faces ou à l'intérieur de la maille.

I-3-3-Maille conventionnelle

La maille conventionnelle est la maille qui présente la symétrie de la structure, elle peut être primitive comme elle peut être multiple.

Exemple :

La maille conventionnelle d'un réseau cubique centré est une maille double c'est-à-dire de multiplicité égale à deux, alors que ce même réseau peut être décrit par une maille primitive qui ne possède pas la symétrie du réseau centré.

I-3-4-Calcul de la multiplicité de la maille

La multiplicité m de la maille correspond au nombre de nœuds par maille.

On peut la calculer par la formule suivante :

$$m = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{4}y + z$$

Tel que : x est le nombre de nœuds sur les faces

y : nombre de nœuds sur les arêtes

z : nombre de nœuds à l'intérieur de la maille.

Un nœud au sommet est commun à huit mailles, d'où sa contribution dans une seule maille est le huitième.

Un nœud sur l'arête est commun à quatre mailles, sa contribution est le quart.

Un nœud sur la face est commun à deux mailles, sa contribution est la moitié.

Un nœud à l'intérieur de la maille appartient entièrement à cette maille.

I-4-Volume de la maille

I-4-1-Volume de la maille primitive

Le volume d'une maille construite sur les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} est égal à la valeur absolue du produit mixte : $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$

Si \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base d'une maille primitive, le volume de cette maille est un volume élémentaire V_e .

I-4-2-Volume de la maille multiple

Soit une maille multiple, de volume V' et de multiplicité m , dont les vecteurs de base \vec{n} , \vec{n}' et \vec{n}'' sont données en fonction de \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , vecteurs de base de la maille élémentaire, selon les relations suivantes :

$$\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$$\vec{n}' = u'\vec{a} + v'\vec{b} + w'\vec{c}$$

$$\vec{n}'' = u''\vec{a} + v''\vec{b} + w''\vec{c}$$

Le volume V' de la maille multiple est la valeur absolue du produit mixte des vecteurs \vec{n} , \vec{n}' et \vec{n}'' .

$$V' = |\vec{n} \cdot (\vec{n}' \wedge \vec{n}'')|$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{n}' \wedge \vec{n}'') = \begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix} \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \det.V_e$$

$$\text{Tel que } \det = \begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix}$$

La valeur absolue du déterminant $\begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix}$ est égale à la multiplicité m .

$$V' = m \cdot V_e$$

I-5-Coordonnées réduites

Soient (XYZ) les coordonnées géométriques d'un nœud dans un réseau tridimensionnel. En cristallographie, on utilise les coordonnées réduites (xyz) définies par :

$$x = \frac{X}{a}; y = \frac{Y}{b}; z = \frac{Z}{c} \quad \text{Tel que : } 0 \leq x < 1; 0 \leq y < 1; 0 \leq z < 1$$

Comme le choix de l'origine est arbitraire et vu la périodicité des nœuds, une coordonnée égale à un est identique à zéro.

Exemple : Tous les sommets d'un parallélépipède sont représentés par les coordonnées réduites (000) .

Les coordonnées réduites des nœuds au centre de la face (\vec{a}, \vec{b}) et aux centres des faces qui lui sont parallèles sont $(1/2 \ 1/2 \ 0)$.

Les coordonnées réduites des nœuds au milieu de l'arête \mathbf{a} et des arêtes qui lui sont parallèles sont $(1/2 \ 0 \ 0)$.

I-6-Rangée réticulaire

Une rangée réticulaire ou direction cristallographique est une droite contenant un ensemble de nœuds. Etant donné que l'origine est arbitraire, l'ensemble des droites parallèles et équidistantes sont équivalentes.

Une rangée est notée par les indices $[u \ v \ w]$, tel que $u \ v \ w$ sont des entiers premiers entre eux, positifs, négatifs ou nuls. Dans le cas d'un indice négatif on note \bar{u} , \bar{v} ou \bar{w} . La rangée réticulaire et toutes les droites qui lui sont parallèles sont représentées par le vecteur $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ et sont notées $[u \ v \ w]$.

Les indices $u \ v \ w$ d'une rangée sont calculés à partir des coordonnées $(x \ y \ z)$ et $(x' \ y' \ z')$ de deux nœuds successifs appartenant à cette rangée (fig. 3) selon les relations suivantes :

$$u = x - x', \quad v = y - y', \quad w = z - z'.$$

Les rangées $[u \ v \ w]$ et $[\bar{u} \ \bar{v} \ \bar{w}]$ sont identiques.

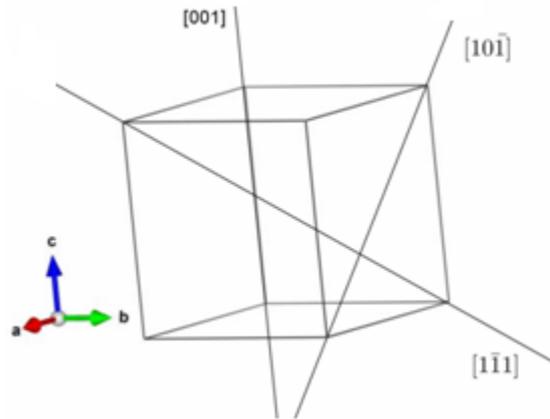


Figure 3: Exemples de quelques rangées réticulaires

La distance qui sépare deux nœuds successifs est appelée **période** de la rangée. La période R de la rangée définie par le vecteur $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ est égale au module du vecteur \vec{R} .

$$R = |\vec{R}| = |u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}|$$

Sur les rangées de base de la maille qui correspondent aux trois axes, \vec{OX} , \vec{OY} , \vec{OZ} , les périodes sont respectivement les paramètres linéaires de la maille a , b et c .

I-7-Plan réticulaire

Un plan réticulaire est un plan du réseau passant par trois nœuds non situés sur la même rangée. Un plan est noté par les **indices de Miller** (hkl) tel que h , k et l sont les inverses des intersections de ce plan avec les axes \vec{OX} , \vec{OY} et \vec{OZ} respectivement ramenés au plus petits entiers premiers entre eux.

L'ensemble des plans réticulaires parallèles les uns aux autres sont équivalents et sont notés (hkl) . Chaque plan est caractérisé par son ordre par rapport à l'origine.

Le plan (hkl) d'ordre n coupe les axes \vec{OX} , \vec{OY} et \vec{OZ} en na/h , nb/k et nc/l respectivement.

Exemple :

Le plan (342) d'ordre 1 coupe les axes \vec{OX} , \vec{OY} et \vec{OZ} en $a/3$, $b/4$ et $c/2$ respectivement. Alors que le plan (342) d'ordre 2 coupe les axes \vec{OX} , \vec{OY} et \vec{OZ} en $2a/3$, $b/2$ et c respectivement (fig. 4).

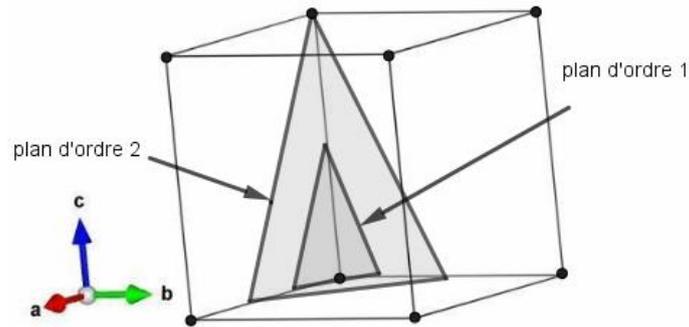


Figure 4: Plans (342) d'ordre 1 et d'ordre 2

La distance qui sépare deux plans parallèles et successifs est appelée **distance inter-réticulaire** et notée d_{hkl} .

Remarques:

1-Un indice négatif est noté \bar{h} , \bar{k} ou \bar{l} .

2-Un indice nul désigne un plan parallèle à l'axe correspondant du réseau de telle manière que l'intersection de ce plan avec cet axe soit reportée à l'infini.

Exemple : le plan (100) est un plan parallèle aux axes \overrightarrow{OY} et \overrightarrow{OZ} .

I-8-Notation des indices de plans dans le système hexagonal

Dans ce système, la notation d'un plan est donné par quatre indices $(hkil)$, tel que l'indice i est donné par la relation $i = -(h + k)$.

I-9-Equation du plan

Tout plan (hkl) admet l'équation : $hx + ky + lz = n$ tel que :

x, y et z sont les coordonnées d'un nœud appartenant au plan (hkl)

n : Entier désignant l'ordre du plan par rapport à l'origine.

I-10-Systèmes cristallins

A trois dimensions, les corps cristallins sont regroupés selon leurs symétries en sept systèmes. Chaque système est défini par trois paramètres linéaires a, b, c et trois paramètres angulaires α, β, γ (tableau 1).

Tableau 1 : Systèmes cristallins

Système	Paramètres linéaires	Paramètres angulaires
1-cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2-Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
3-Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4-Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
5-Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
6-Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
7-Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

I-11-Modes de réseau

A trois dimensions, on distingue quatre modes de réseaux :

1-Mode simple ou primitif noté p : les nœuds occupent les sommets de la maille (fig. 5); d'où $m = \frac{1}{8} * 8 = 1$

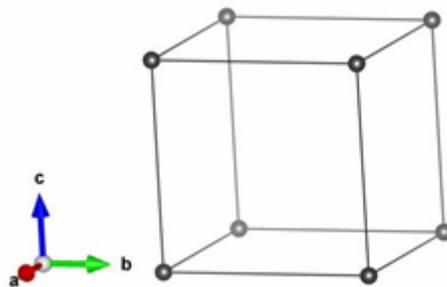


Figure 5 : Maille primitive

2-Mode centré noté I : les nœuds occupent les sommets et le centre de la maille (fig. 6) d'où $m = \frac{1}{8} * 8 + 1 = 2$.

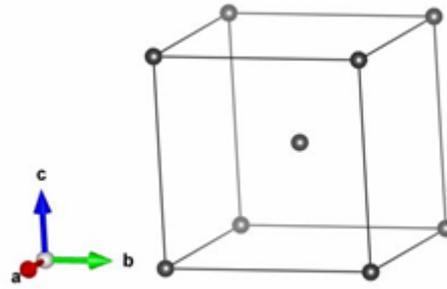


Figure 6 : Maille centrée

3-Mode à bases centrées noté A, B ou C : les nœuds occupent les sommets et le centre des bases de la maille (fig. 7) d'où $m = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 2 = 2$.

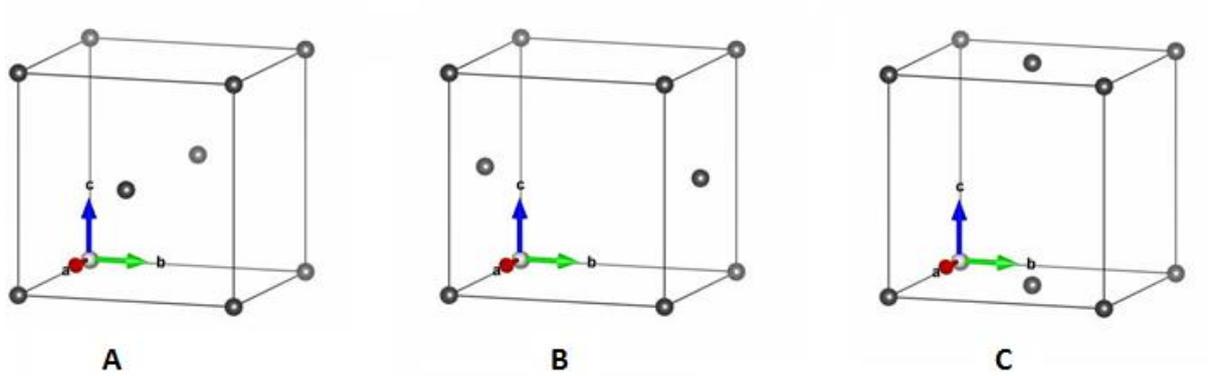


Figure 7 : Maille à bases centrées

4-Mode à faces centrées noté F : les nœuds occupent les sommets et les centres des faces de la maille (fig. 8) d'où $m = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4$.

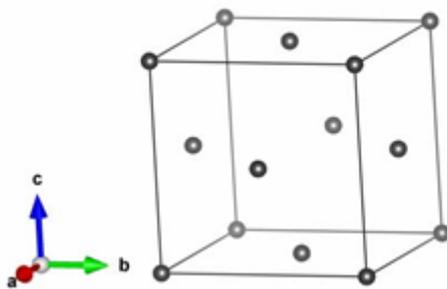


Figure 8 : Maille à faces centrées

I-12-Les quatorze réseaux de Bravais

En combinant les sept systèmes cristallins aux quatre modes de réseau, on distingue quatorze réseaux de Bravais (tableau 2).

Tableau 2 : Réseaux de Bravais

Système	Modes de réseau
1-cubique	P, I, F
2-Quadratique	P, I
3-Orthorhombique	P, I, C, F
4-Rhomboédrique (ou trigonal)	P (R)
5-Hexagonal	P
6-Monoclinique	P, C
7-Triclinique	P

Remarques :

1-Un réseau défini par une maille rhomboédrique P peut être décrit par une maille trigonale R.

2-L'absence de certaines combinaisons entre modes et systèmes cristallins peut s'expliquer, ou bien par l'incompatibilité d'un mode de réseau avec la symétrie d'un système ou bien par l'identité avec un réseau de Bravais qui existe déjà.

Exemples :

1-l'inexistence du réseau cubique C (A ou B) est dû au fait que la symétrie du réseau cubique fait que toutes les faces sont identiques, or si deux bases sont centrées, les quatre autres doivent être également centrées par symétrie ce qui conduit au réseau cubique F.

2-Le réseau monoclinique I peut se transformer en un réseau monoclinique C d'où son inexistence.

3-Le réseau quadratique C peut se transformer en quadratique P (fig. 9).

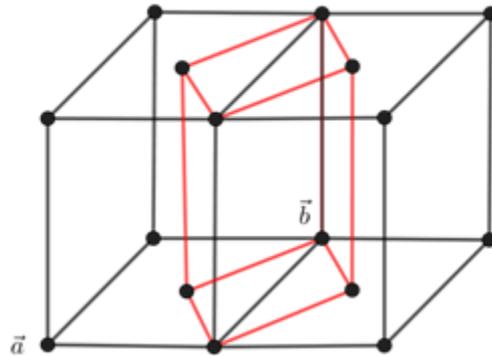


Figure 9: Projection de la maille quadratique sur le plan (001)

4-Le réseau quadratique F peut se transformer en quadratique I.

I-13-Changement de base (de repère)

Pour définir un réseau cristallin, on peut choisir diverses mailles (fig. 10). Ainsi si on définit un réseau par une maille formée à partir des vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , ce même réseau peut être décrit par une autre maille formée à partir des vecteurs de base \vec{a}' , \vec{b}' et \vec{c}' définis par:

$$\vec{a}' = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$$\vec{b}' = u'\vec{a} + v'\vec{b} + w'\vec{c}$$

$$\vec{c}' = u''\vec{a} + v''\vec{b} + w''\vec{c}$$

On peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$$

$$\text{Avec } M = \begin{pmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{pmatrix}$$

M est la matrice de passage entre les deux bases $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$. Elle permet la transformation des indices de Miller d'un plan ou les indices d'une rangée par exemple. la matrice inverse M^{-1} permet de transformer la base $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ vers la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

Dans l'exemple suivant la matrice de passage de la maille cubique à faces centrées dont les vecteurs de base sont $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ vers une maille rhomboédrique de vecteurs $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ est la suivante :

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

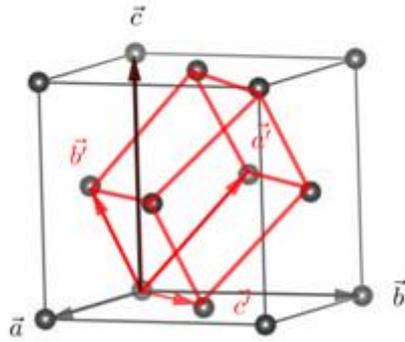


Figure 10: Réseau défini par deux bases différentes