

LA CRISTALLOGRAPHIE

Partie 1 : La cristallographie géométrique

Introduction

Les matériaux solides qui sont autour de nous comme les métaux, les minéraux, les semi-conducteurs ou les isolants possèdent une structure cristalline où les atomes occupent leur position d'équilibre et sont réparties dans l'espace d'une façon particulière.

1 1 La cristallographie

La cristallographie est la science qui s'intéresse 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. Elle s'intéresse aussi à la croissance et aux propriétés physiques des cristaux Elle joue un rôle interdisciplinaire entre physique, chimie, biologie moléculaire, sciences des matériaux et minéralogie-pétrographie.

La cristallographie permet de représenter la structure cristalline d'un minéral suivant un arrangement en trois dimensions de ses atomes et elle classe les cristaux selon des règles géométriques.

1 2 Un cristal

Un cristal est un solide à structure, microscopique, régulière et périodique, formé d'un empilement ordonné d'un grand nombre d'atomes, de molécules ou d'ions

1-3 Définition des états géométriques de la matière

La matière est constituée d'atomes, d'ion ou de molécules. Cette matière se trouve dans la nature sous trois formes distinctes, solide, liquide et gazeuse. L'état sous lequel se trouve la matière dépend de deux paramètres : la température et la pression. Selon la variation de ces deux paramètres, la matière peut être passée d'un état un autre. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle la **fusion**, celui de l'état liquide à l'état gazeux **l'évaporation** et celui de l'état gazeux à l'état solide **la condensation**. Dans le sens contraire, nous avons la **liquéfaction** qui ramène un corps de l'état gazeux à l'état liquide, la **solidification** qui le fait passer de l'état liquide à l'état solide, puis **la sublimation** qui le fait passer de l'état solide à l'état gazeux.

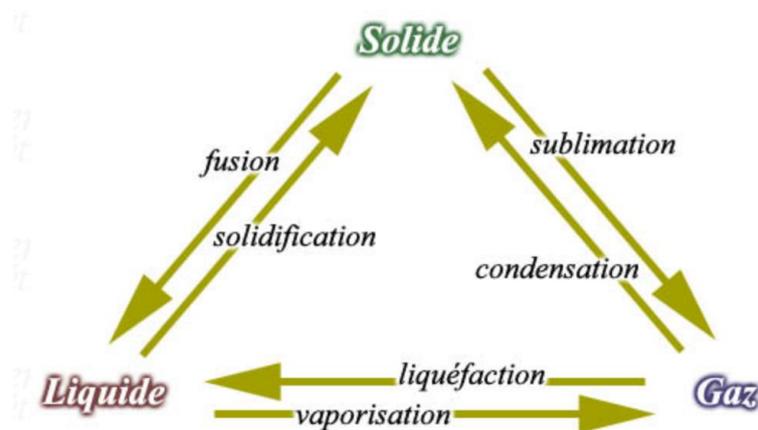


Fig 1 Etats géométriques de la matière

Selon la nature de la matière et son état, les atomes à l'intérieur de cette matière peuvent être disposés en arrangement ordonné ou désordonnés (Fig. 2) :

- Etat ordonné comme celle des métaux et des minéraux ;

- Etat désordonné comme celle des liquides et des gaz et pour certains corps solides (les plastiques, les verres),.

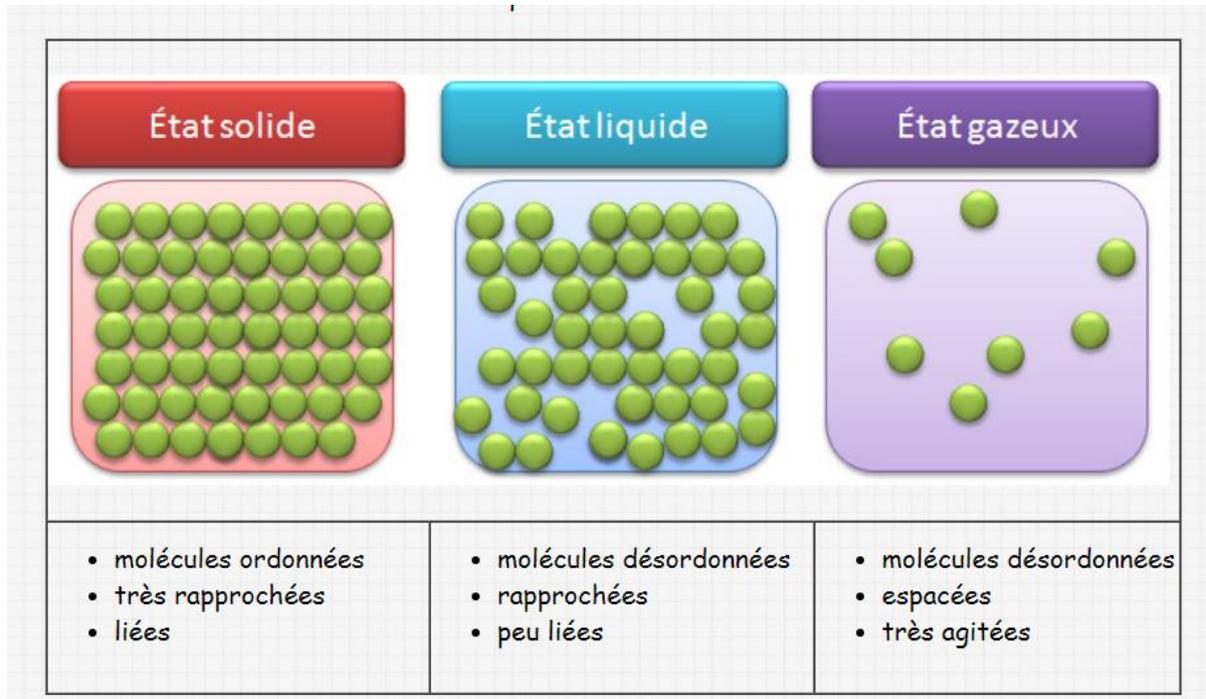


Fig 2 Model de la matière et de ses caractéristique

1.3.1 L'état gazeux

L'état gazeux est désordonné. Les atomes ou molécules sont espacées les uns des autres et sont très agitées, ils se déplacent continuellement. Le gaz est compressible, il n'a pas de forme géométrique propre et leurs particules occupent tout l'espace disponible.

1.3.2 L'état liquide

L'état liquide est compact et désordonné. Les atomes ou molécules sont rapprochées les uns contre les autres, ils sont peu liés et peuvent se glisser les uns sur les autres. Le liquide est incompressible, il n'a pas de forme géométrique propre et leurs particules occupent la forme de leur contenant

1.3.3 L'état solide

L'état solide est compact et ordonné. Les atomes ou molécules sont collées les uns aux autres. Le solide est incompressible, il a une forme géométrique propre et leurs particules possèdent un volume défini. Le solide ; quant à lui, peut se trouver en deux états: État cristallin et l'état amorphe (figure 3).

1.3.4 État cristallin et l'état amorphe

L'état ordonné de la matière solide s'appelle *l'état cristallin*. La plupart des substances minérales à l'état solide sont cristallisées. L'état cristallin est l'état normal du règne minéral. Certains corps font exception et les atomes qui les constituent sont disposés en désordre, c'est

l'état amorphe qui caractérise aussi les verres et certains plastiques. Cet état de matière est dû à une consolidation rapide qui n'a pas laissé aux atomes le temps de s'arranger de manière ordonnée.

Un cristal présente d'une manière microscopique, un arrangement atomique régulier et tridimensionnel. Il est homogène, c'est-à-dire constitué d'éléments ou de composés chimiques (ions) qui sont distribués d'une manière homogène dans l'espace, et présente généralement des faces planes et des formes de symétries géométriques. Cet arrangement régulier d'atomes ou d'ions dans un cristal est appelé *structure cristalline*.

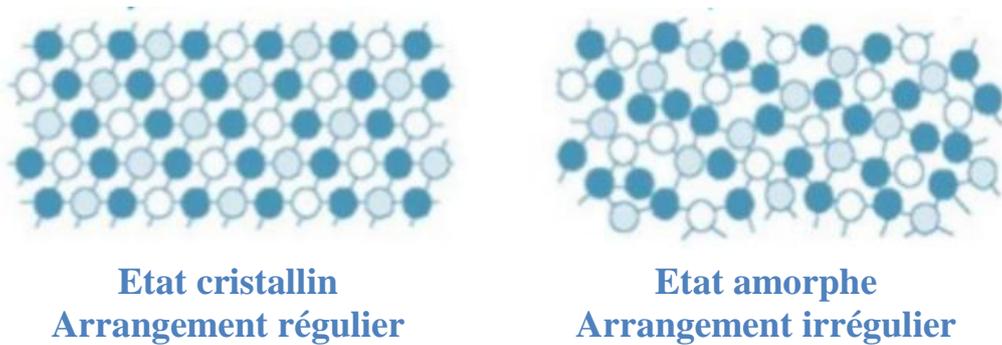


Figure 3 : état cristallin et amorph

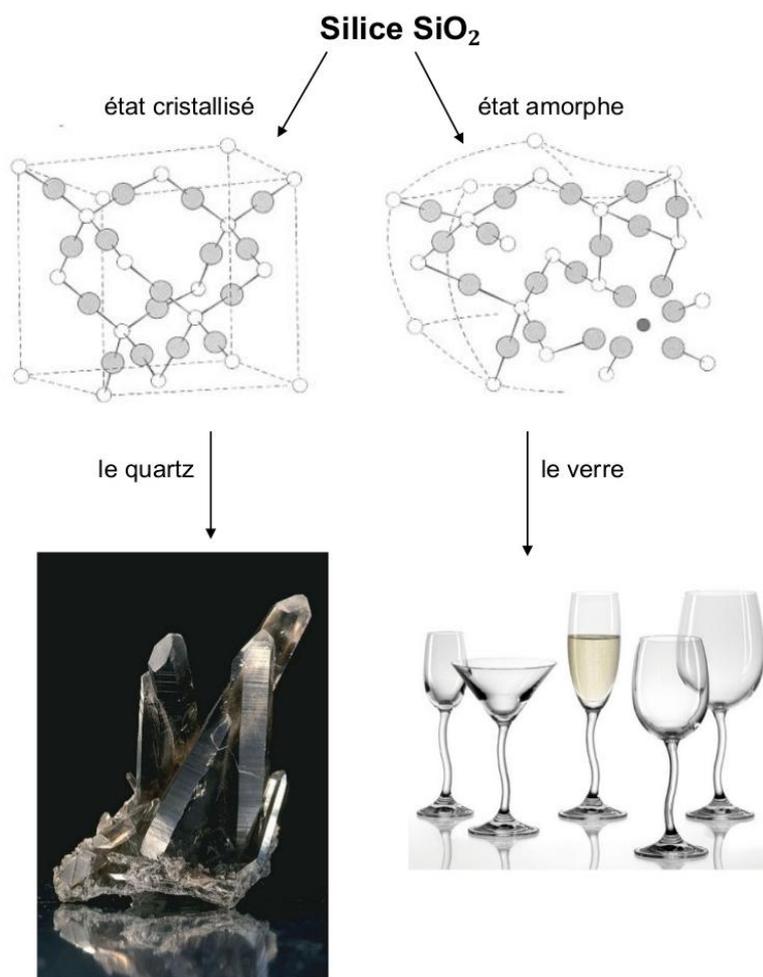


FIG : solide cristallin et solide amorphe

I-5 Étude géométrique des réseaux de points

I.5.1. Réseau, motif et maille

A Réseau cristallin

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les 3 dimensions de l'espace d'un **motif atomique** ou **moléculaire**, contenu dans une unité de répétition périodique appelé **maille** ; de la même façon qu'un papier peint est constitué de la répétition d'un même motif. La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de **points** régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé **réseau cristallin** et les **points** le constituant sont appelés nœuds du **réseau**.

Un réseau est un ensemble de points, ou "noeuds", en 3 dimensions

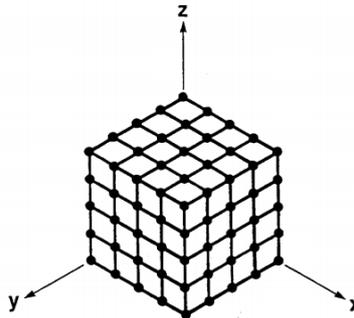


Fig 4 schema à 3D du réseau

Lorsque l'on se translate dans l'espace selon certains vecteurs, on retrouve exactement le même environnement. Il y a donc une périodicité spatiale. (l'Invariance par translation)

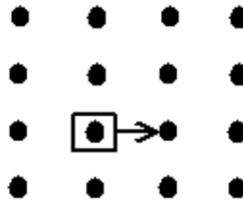


Fig 5 l'Invariance par translation

Le réseau est donc un objet mathématique descriptif.

A chaque nœud de ce réseau se trouve un "motif", c'est à dire un objet physique, souvent un atome.

Le motif peut être une molécule simple ou complexe

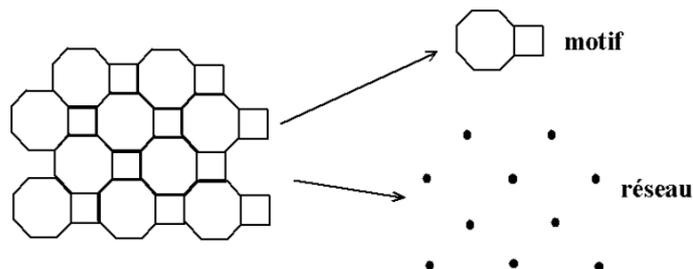


Fig 6 Illustration de la notion de motif et de réseau dans un carrelage

La structure interne d'un cristal est représentée suivant ses motifs chimiques (atomes) et ses maquettes géométriques (réseaux cristallins). Une structure cristalline et un réseau cristallin sont deux notions différentes. Une structure cristalline est composée d'atomes, d'ions ou de molécules alors qu'un réseau cristallin est un modèle mathématique infini de points qui ont la même orientation et qui sont occupés par un groupe d'atomes reproduit périodiquement dans l'espace

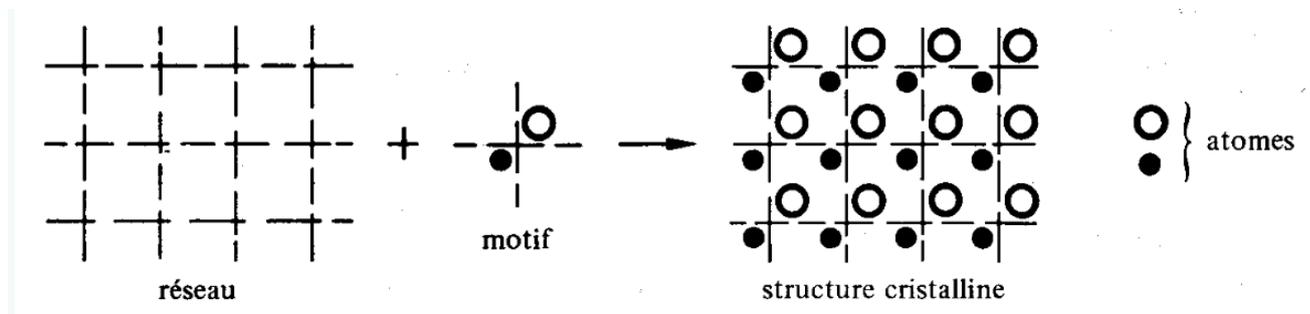


FIG 7 :Exemple de structure cristalline à deux démentions

La position du noeud par rapport au motif peut être choisie arbitrairement. Au lieu d'être placé approximativement au milieu de 2 atomes (fig. 1.7) le noeud pourrait par exemple se trouver sur l'un ou l'autre des atomes.

B. Motif

Un cristal idéal est constitué par un arrangement régulier et répétitif tri périodique d'*un motif* dans les trois directions de l'espace. *Un motif* est la plus petite entité chimique qui est constitué par un atome ou un ensemble d'atomes (ions, molécule). Le motif correspond à la formule chimique du composé.

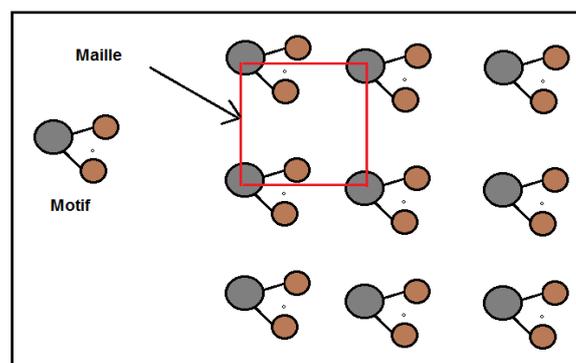


Fig 8 - Exemple d'un motif et d'une maille en 2 dimensions

C. Maille

On appelle maille tout parallélogramme dont les quatre sommets sont des nœuds du réseau. C'est le plus petit élément qui se répète par translation selon un réseau régulier pour former le cristal. Il peut s'agir d'atome, de molécule ou d'ion.

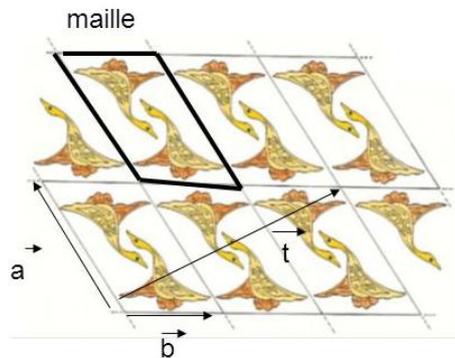


Fig : Maille dans un réseau cristallin

Soit un trièdre de référence ($OXYZ$) défini par ses trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} non coplanaires. Le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs unitaire constitue la **maille élémentaire**.

Une maille élémentaire est définie par:

- La longueur des arêtes (a , b et c);
- Les angles qui font les vecteurs les uns par rapport aux autres (α , β et γ) :
 - α : l'angle entre le vecteur unitaire \vec{b} et le vecteur unitaire \vec{c} ;
 - β : l'angle entre le vecteur unitaire \vec{a} et le vecteur unitaire \vec{c} ;
 - γ : l'angle entre le vecteur unitaire \vec{a} et le vecteur unitaire \vec{b}

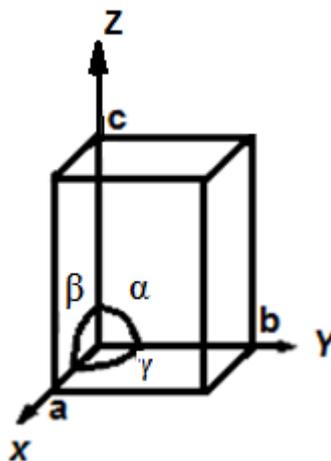
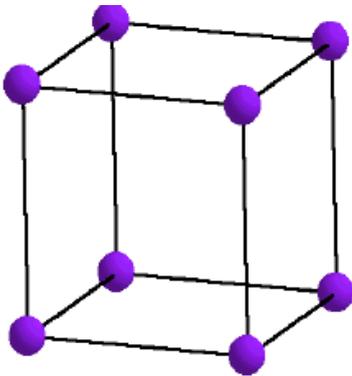


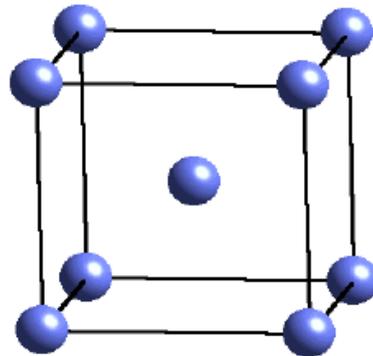
Fig 9- Maille élémentaire

D. Les différents types de la maille

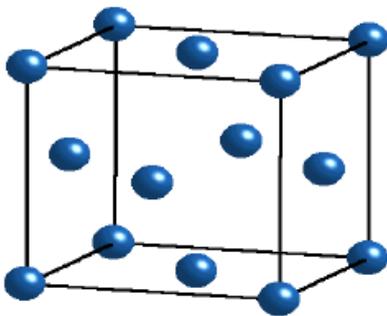
Selon la position et le nombre de noeuds dans une maille, on distingue deux types de mailles : maille simple et maille multiple (centrée, à faces centrées et à bases centrée).



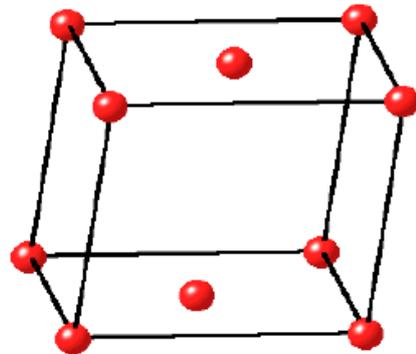
Maille simple (primitive) : P



Maille centrée : I



Maille à faces centrées : F



Maile à bases centrées : C

Fig 10– Différents types de maille

- type simple ou primitif
notation P (primitive),
il y a 8 atomes aux 8 sommets de la maille.
- type centré :
notation I (de l'allemand Innenzentriert)
 $I = P + 1$ atome au centre de la maille.
- type toutes faces centrées :
notation F (face)
 $F = P + 1$ atome au centre de chaque face de la maille.
- type deux faces centrées :
notation C (centrées)
 $C = P + 1$ atome au centre de 2 faces opposées de la maille.

La lettre C désigne les faces perpendiculaires à l'axe des z, puisque le paramètre c est la dimension de la maille selon cet axe, on peut donc avoir le type deux faces centrées A, B ou C.

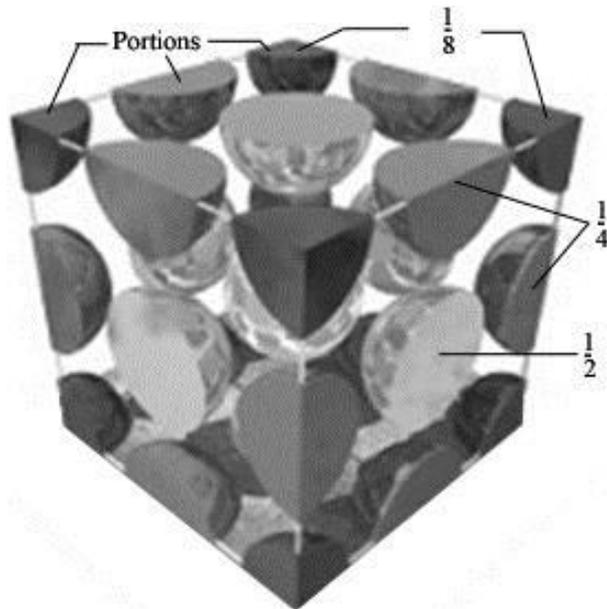
E. La multiplicité de la maille

La multiplicité de la maille désigne le nombre de noeuds d'une maille :

F. Nombre de noeuds :

Les règles suivantes sont valables quelle que soit la forme de la maille :

- sur les sommets : le noeud sur un sommet est compté $1/8$, car il est partagé entre 8 mailles.
Sur les sommets d'un cube on a : $8 \times 1/8 = 1$ noeud ;
- sur les faces : le noeud sur une face compté $1/2$, car il est partagé entre 2 mailles
Sur les faces d'un cube on a : $6 \times 1/2 = 3$ noeuds ;
- sur les arêtes : le noeud est compté $1/4$, car il est partagé entre 4 mailles
- à l'intérieur d'une maille : le noeud est compté 1. car il n'est pas partagé



Structure schématique d'un cristal

La multiplicité d'une maille (M) est déterminée par la formule :

$$M = W + X.1/2 + Y.1/4 + Z.1/8$$

- Où :
- M : le nombre de noeuds par maille
 - W : le nombre de noeuds à l'intérieur de la maille ;
 - X : le nombre de noeuds sur les faces de la maille ;
 - Y : le nombre de noeuds sur les arêtes de la maille.
 - Z : le nombre de noeuds sur les sommets de la maille

Ou bien :

$$M = NS.1/8 + NA.1/4 + NF.1/2 + NI.1$$

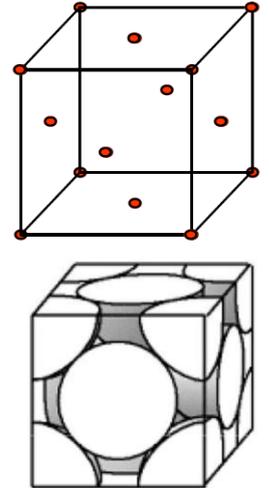
- Où :
- NS : le nombre d'atomes sur les sommets d'une maille ;
 - NA : le nombre d'atomes sur les arêtes d'une maille.
 - NF : le nombre d'atomes sur les faces d'une maille ;
 - NI : le nombre d'atomes à l'intérieur d'une maille ;

Exemple : maille cubique à face centrée :

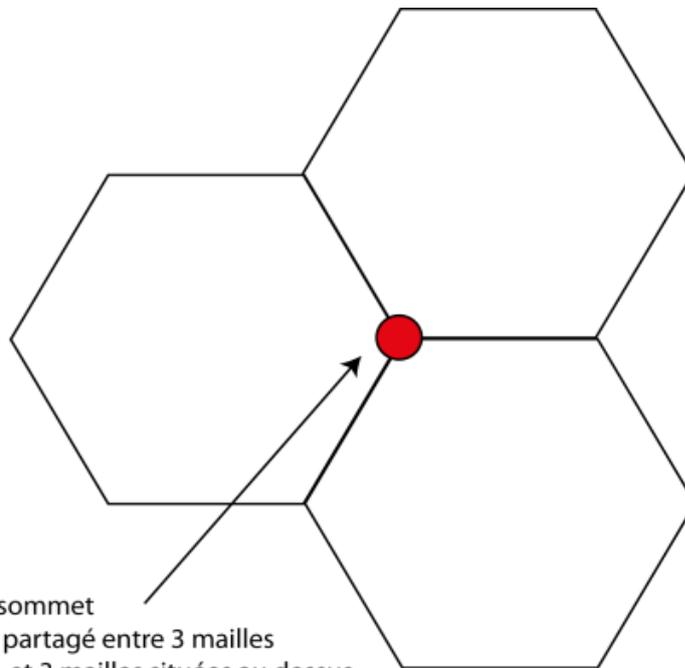
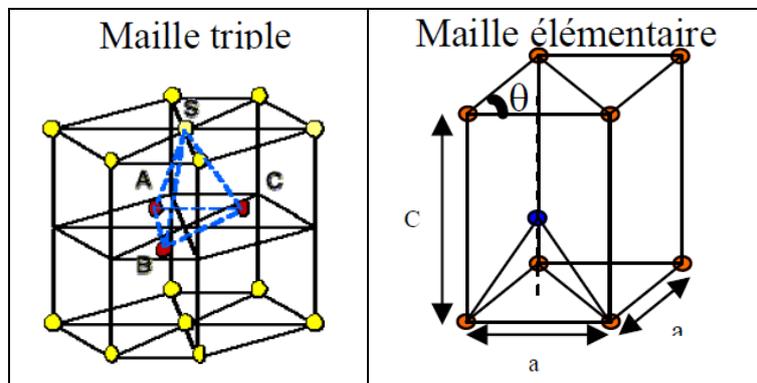
Multiplicité : nombre d'atome par maille cristalline.

Chaque atome de sommet (il y en a 8) appartient à 8 mailles et contribue donc pour 1/8 dans la maille et chaque atome de face (il y en a 6) appartient à 2 mailles et contribue donc pour 1/2 dans la maille, soit au total :

$M = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2)$ donc $M = 4$ atomes par maille.



Exemple: maille hexagonale: Multiplicité: nombre d'atome par maille cristalline

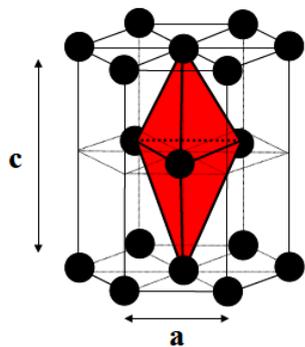


un atome situé au sommet d'un hexagone est partagé entre 3 mailles situées en dessous, et 3 mailles situées au dessus

FIG : Partage d'atomes dans une structure hexagonale compacte

- Chaque atome situé au sommet appartient à 6 prismes adjacents =>12 sommets qui appartiennent à 6 mailles, soit $12 \times 1/6 = 2$
- Chaque atome situé au centre d'une face hexagonale appartient à deux mailles adjacentes : $2 \times 1/2 = 1$
- Les 3 atomes situés dans le plan central appartiennent entièrement à la maille
- Le nombre total d'atome contenu dans la maille vaut donc : $2+1+3=6$

Autrement dit :(figure des plans) :



Plan A

$M = 3$ (atomes du plan B)

Plan B

+ $2 \times 1/2$ (les centres des faces des deux plans A sont partagés avec les mailles au dessus et au dessous de celle qui est dessinée)

Plan A

+ $12 \times 1/6$ (la moitié inférieure de l'atome individualisé sur la figure est partagée entre 3 mailles).

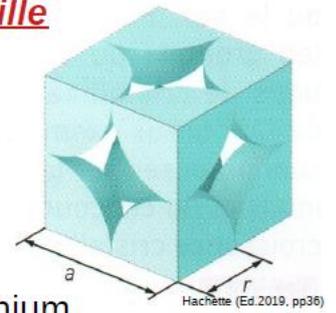
Donc $M = 3+1+2=6$ atomes par maille triple (2 pour la maille élémentaire)

EXEMPLE 3

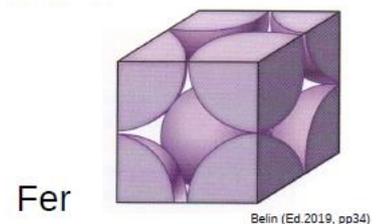
La multiplicité (Z) = nombre total d'atomes par maille

Tableau de contribution d'un atome à la maille en fonction de sa position		
Place d'un atome dans la maille	Nombre de mailles qui se partagent l'atome	Contribution de l'atome à la maille
Centre		1
Face		$\frac{1}{2}$
Arête		$\frac{1}{4}$
Sommet		$\frac{1}{8}$

$Z = 1 =$ maille primitive



$Z = 8 \times (1/8) + 1 = 2$



$Z = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$



G. Rangée réticulaire en 2D

Une *rangée réticulaire* correspond à toute droite passant par deux nœuds quelconques à l'intérieur du réseau cristallin, elle contient une infinité de nœuds (Fig. 11). Chaque rangée possède une rangée qui lui est parallèle et passant par n'importe quel nœud du réseau.

Une rangée, pour $\vec{N} = u\vec{a} + v\vec{b}$ avec u et v premiers entre eux, s'écrit $[uv]$ avec des indices entre crochets et sans virgules de séparation.

Chaque rangée est déterminée par sa direction. Une direction réticulaire est désignée par des indices, appelés *les indices de direction* qui sont déterminés comme suite :

- Tracer dans la maille élémentaire un vecteur parallèle à la direction et passant par l'origine ;
- Projeter le vecteur sur les axes et exprimer ses coordonnées dans la base (a, b) ;
- Ramener ces coordonnées à des valeurs entières, les plus petites possibles ;
- Noter la direction de la façon suivante : $[uv]$.

Les valeurs négatives sont surlignées : $-u \rightarrow \bar{u}$ et $-v \rightarrow \bar{v}$.

Ainsi, pour la droite passant par l'origine O de coordonnées $(-1,-1)$ et $(3,3)$ est une rangée $[\bar{1}\bar{1}]$.

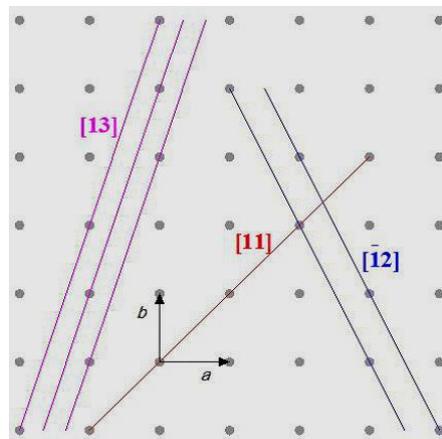
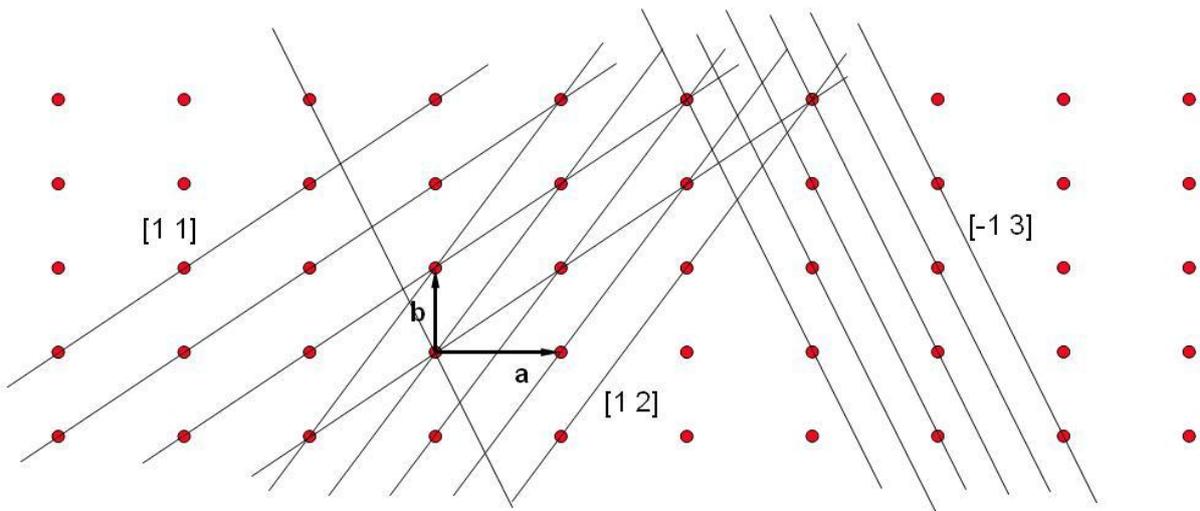


Figure. 11 : Notation des rangées en 2D

H . Notation des rangées réticulaires en 3D

La notation d'une rangée $[uvw]$ est définie comme pour un réseau à deux dimensions, La rangée est représentée par deux points des deux noeuds consécutifs (Fig. 12).

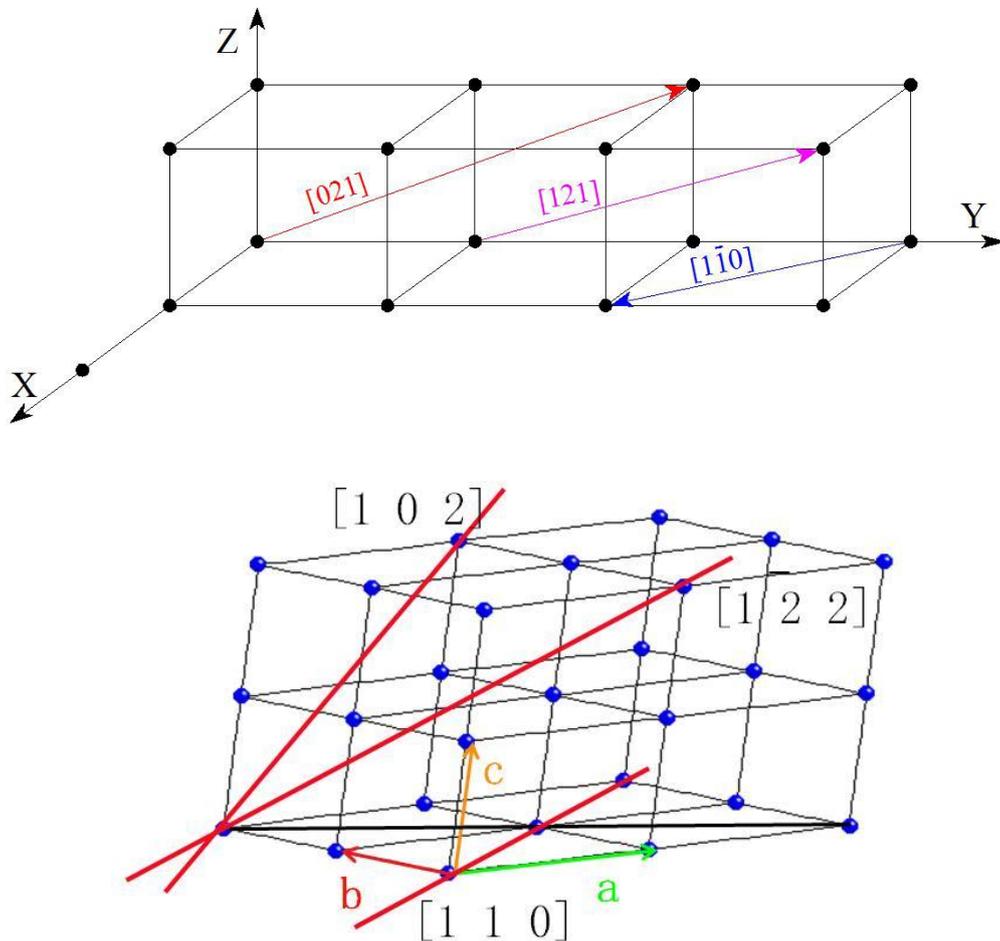


Figure. 12 : Notation des rangées en 3D

Les coordonnées de la première noeud u_1, v_1, w_1 et de la deuxième noeud u_2, v_2, w_2 . Les coordonnées d'une rangée $[uvw]$, où :

$$u = u_2 - u_1$$

$$v = v_2 - v_1$$

$$w = w_2 - w_1$$

Les valeurs négatifs d'une rangée sont surlignés $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ par exemple.

B. Plan réticulaire:

Notation des plans réticulaires (Indices de Miller) :

Par trois noeuds non alignés passe *un plan réticulaire*, il est parallèle à grands nombres d'autres équidistants qui forme ainsi une famille de plans identiques. L'équidistance est appelé *distance réticulaire* (ou plus précisément *distance interréticulaire*). Il existe une infinité de plans réticulaires. Cette infinité de plans contient l'ensemble des nœuds du réseau. On désigne cette famille par (hkl) . Les trois entiers h , k et l sont les indices de Miller de la famille de plans réticulaires.

La première notation qui a été utilisée en cristallographie est celui de *Weiss*, qui a utilisé les coordonnées (x,y,z) d'intersection des faces avec les axes du trièdre de référence. La notation de *Miller* est déduite à partir de cette dernière selon la démarche suivante :

- Déterminer les coordonnées d'intersection (x,y,z) de la face (plan) avec les axes Figure a;
- Prendre l'inverse des coordonnées : $1/x$; $1/y$; $1/z$
- Ramener les inverses à des nombres entiers les plus petits possibles en utilisant un multiplicateur commun ;
- Noter le plan de la façon suivante : (hkl) .

Cette notation qui perturbe beaucoup les débutants en cristallographie (pourquoi prendre les inverses et pas les longueurs) trouve sa justification quand on utilise le [réseau réciproque](#). En cristallographie géométrique l'introduction du réseau réciproque est assez artificielle et son usage n'est pas indispensable (mais il simplifie beaucoup les calculs). Par contre ce réseau apparaît naturellement quand on étudie la diffraction des rayons X par un cristal.

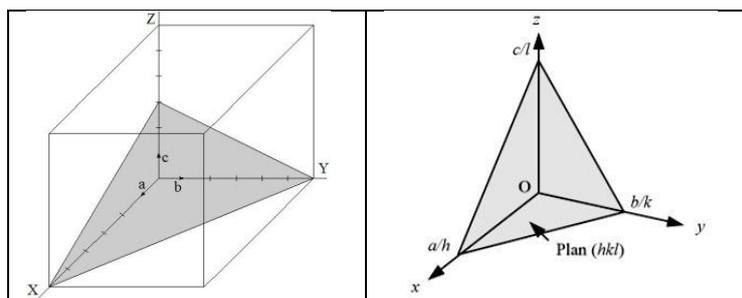


Figure 10- Les indices (hkl) d'un plan

La coordonnée d'une face (plan) parallèle à la direction d'un axe est notée " ∞ " par rapport à cet axe, l'indice de Miller qui lui correspond est " 0 ".

Les valeurs négatives sont notées avec un tiret au dessus de la valeur (comme : -1 est noté $\bar{1}$).

Exemple : Un plan coupe les axes aux coordonnées (x, y, z)

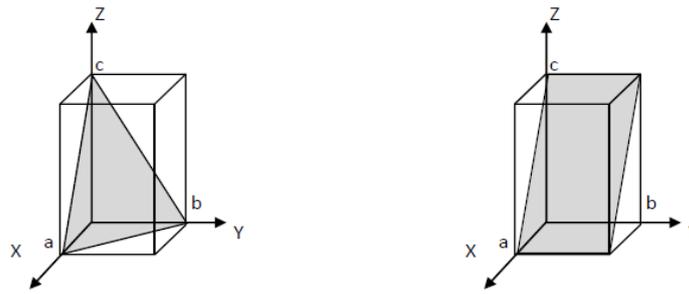


Figure 11 - Intersection des faces avec les axes

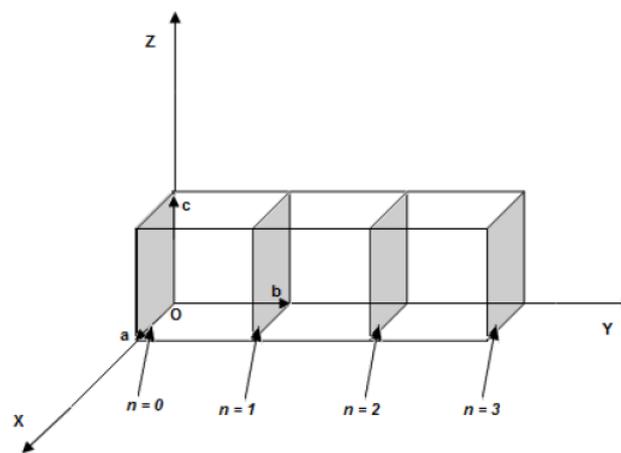
* Exemple :

Indices de Weiss	Inverses	Indices de Miller (<i>hkl</i>)
(1, 1/2, 1)	1, 2, 1	(1 2 1)
(1, 1, ∞)	1, 1, 1/∞	(1 1 0)
($\bar{1}$, 0, 1)	$\bar{1}/1, 1/\infty, 1/1$	($\bar{1}01$)

- Il est à noter que les indices (*hkl*) ne désignent pas un seul plan mais toute une famille des plans qui sont parallèle au plan déterminé. Ces plans sont équidistants et chaque plan possède un numéro (*n*).

- **Le numéro d'un plan de la famille (*hkl*)** : soit un point $t(x, y, z)$ d'un plan P de la famille (*hkl*). Le numéro n de ce plan est déterminé par la relation :

$$n = xh + yk + zl$$



La famille de plans (010)

Figure 12- La famille de plans (*hkl*) = (010)

- la distance inter-réticulaire (d_{hkl}): c'est la distance entre deux plans successifs de la famille (hkl) . Elle est calculée par la relation :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) - \frac{2hl}{ac} (\cos \beta - \cos \alpha \cos \gamma) - \frac{2hk}{ab} (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Pour un trièdre de référence orthorhombique :

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$

$$1/d^2_{hkl} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Les indices de Miller-Bravais

Les systèmes hexagonal et rhomboédrique possèdent trois axes « a_1, a_2, a_3 » perpendiculaires à un quatrième axe qui est l'axe C (Fig.). Les indices Miller d'une face doivent être modifiés en tenant compte l'existence d'un axe supplémentaire. Cette notation modifiée est connue sous le nom d'indices de Miller-Bravais, avec la notation général $(hkil)$. **Les indices de Miller-Bravais**

Les systèmes hexagonal et rhomboédrique possèdent trois axes « a_1, a_2, a_3 » perpendiculaires à un quatrième axe qui est l'axe C (Fig.). Les indices Miller d'une face doivent être modifiés en tenant compte l'existence d'un axe supplémentaire. Cette notation modifiée est connue sous le nom d'indices de Miller-Bravais, avec la notation général $(hkil)$.

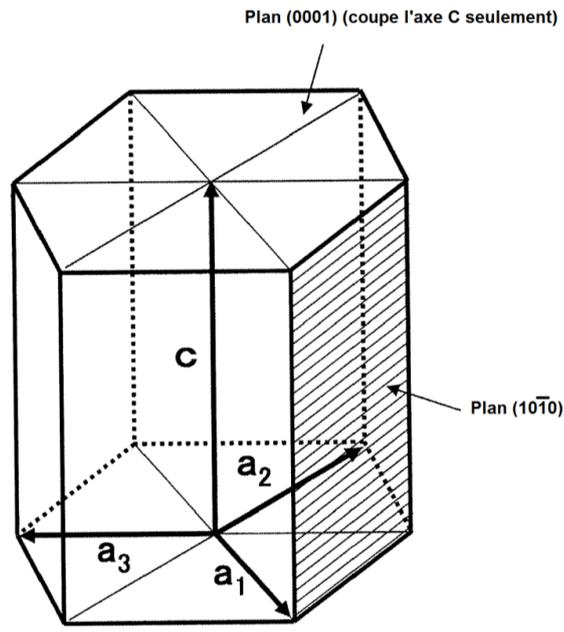


Figure - Représentation des axes cristallographiques du système hexagonal

*** Détermination des indices de Miller-Bravais**

Soit (x, y, z, c) les coordonnées d'intersection d'une face avec les axes a_1, a_2, a_3 et C respectivement. Les indices de Miller-Bravais sont déterminés selon la même méthode que celui des indices de Miller (hkl) :

- Prendre l'inverse des coordonnées ;
- Ramener les inverses à des nombres entiers les plus petits possibles en utilisant un multiplicateur commun ;
- Noter le plan de la façon suivante : $(hkil)$.

- Lors de l'utilisation de cette notation dans le système hexagonal, et quelque soit les indices h, k et i déterminés, la règle suivante doit être vérifiée :

$$h+k+i = 0$$

Miller-Bravais Indices of Planes

Introduce a fourth axis in the basal plane

Prismatic planes:
 $\{1\bar{1}00\} = (10\bar{1}0) \quad (01\bar{1}0) \quad (\bar{1}100)$

$(hkl) \Rightarrow (hkil)$ with $i = -(h+k)$