

Chapitre IV : Notion de cristallographie

I.Introduction

La cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physicochimiques de la matière cristallisée. Après avoir fait partie de la minéralogie (qui est la description et l'étude des espèces constituant les roches naturelles), la cristallographie est devenue, depuis la fin du dix-neuvième siècle, une science indépendante. C'est maintenant une branche importante des sciences physico-chimiques, destinées à pouvoir mener l'étude de la structure des cristaux (qui est la description de l'empilement des atomes, des ions ou des molécules) constituant le cristal. La cristallographie est également l'étude des relations étroites qui relient les formes des cristaux et leurs propriétés physiques et la façon dont les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

II.Définition de la Cristallographie :

Le terme Cristallographie du latin **crystallus** cristal (objet de cristal, glace, ...), dérivé du grec ancien **krystallos** glace ; et de **graphie** écriture. La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire.

Cristallographe (n. m. ou f.) : Celui ou celle qui s'adonne à l'étude de la cristallographie. **Cristallographique** (adj.) : Qui se rapporte à la cristallographie.

Cristallogenèse (n.f.) c'est la formation d'un cristal, soit en milieu naturel, soit de façon expérimentale.

Cristal (n.m.) c'est un solide polyédrique. **Cristalliser** (verbe) se former en cristal.

Cristallisé (s) (adj.) qui est sous forme de cristal (aux). **Cristallisation** (n. f.) action de cristalliser. **Cristallin (e)** (adj) relatif au cristal. **Cristallier** (n. m.) chercheur de cristaux

II.1.Définition d'un cristal :

Un cristal est un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes de molécules ou d'ions. Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

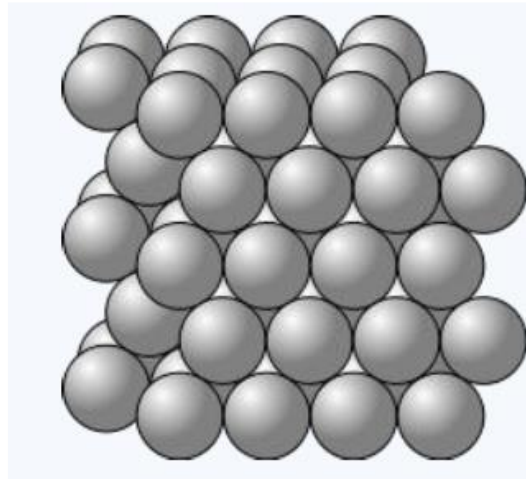


Figure 1. Arrangement des atomes dans un cristal

Il existe deux types de solides cristallisés :

- les cristaux moléculaires
- les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules ; c'est le cas par exemple du diode I_2 , du dioxyde de carbone CO_2 , de l'eau H_2O

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

- les cristaux ioniques ($NaCl$, $CsCl$, CaF_2).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si , Ge).
- les cristaux métalliques (Na , Fe , Cu).

II.2. Définition d'un polyèdre :

un polyèdre (du grec **polus**, nombreux, indiquant la pluralité, et **hedra**, face - base) est une forme géométrique à trois dimensions ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites

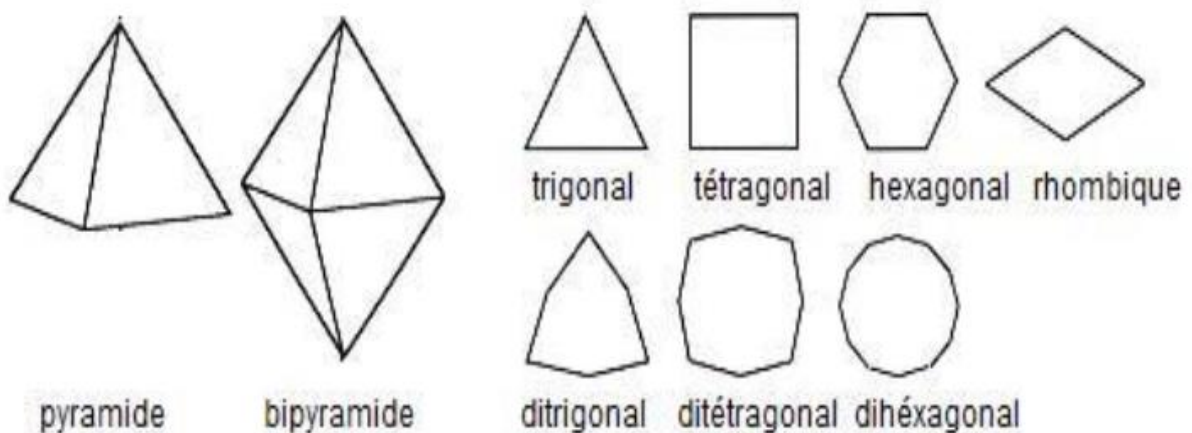


Figure 2. Les différentes formes polyédriques

III. Maille, motif, réseau et structure cristalline :

III.1. Définition de la maille :

Du point de vue géométrique, à deux dimension, 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 **a** et **b** et l'angle compris entre ces deux vecteurs.

A trois dimensions, la maille est la plus petite entité (le plus petit volume) correspondant à un parallélépipède, elle est définie par trois vecteurs **a**, **b** et **c** (les périodes suivant les axes ox, oy et oz, respectivement) non coplanaires et trois angles α , β et γ . Avec cette maille on peut remplir tout l'espace du cristal sans laisser des lacunes.

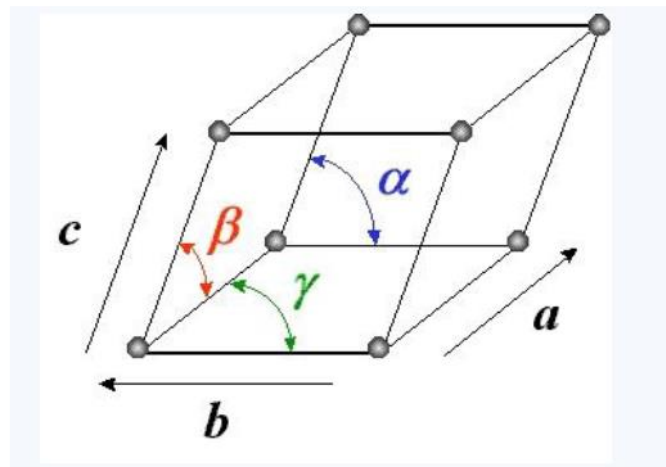


Figure 3. Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ)

Du point de vue physique, une maille est le plus petit groupement de constituants (atomes, ions ou molécules) suffisant pour décrire tout le cristal.

Une maille cristalline quelconque (triclinique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) est définie par six paramètres cristallographiques, à savoir les paramètres linéaires (trois vecteurs **a**, **b** et **c**) et les paramètres angulaires (trois angles α , β et γ), tels que :

$$\alpha = \{\vec{b}, \vec{c}\}, \quad \beta = \{\vec{a}, \vec{c}\} \text{ et } \gamma = \{\vec{a}, \vec{b}\}$$

Le volume de cette maille est le module du produit mixte suivant :

$$V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})$$

Qui donne la l'expression de V comme suit:

$$V = a \cdot b \cdot c [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}.$$

La position occupée par un atome dans la maille s'appelle un **nœud**.

On distingue deux types de mailles, simple et multiple:

a- Une maille simple contient seulement des nœuds aux sommets de la maille.

b- Une maille multiple en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre du volume, soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées.

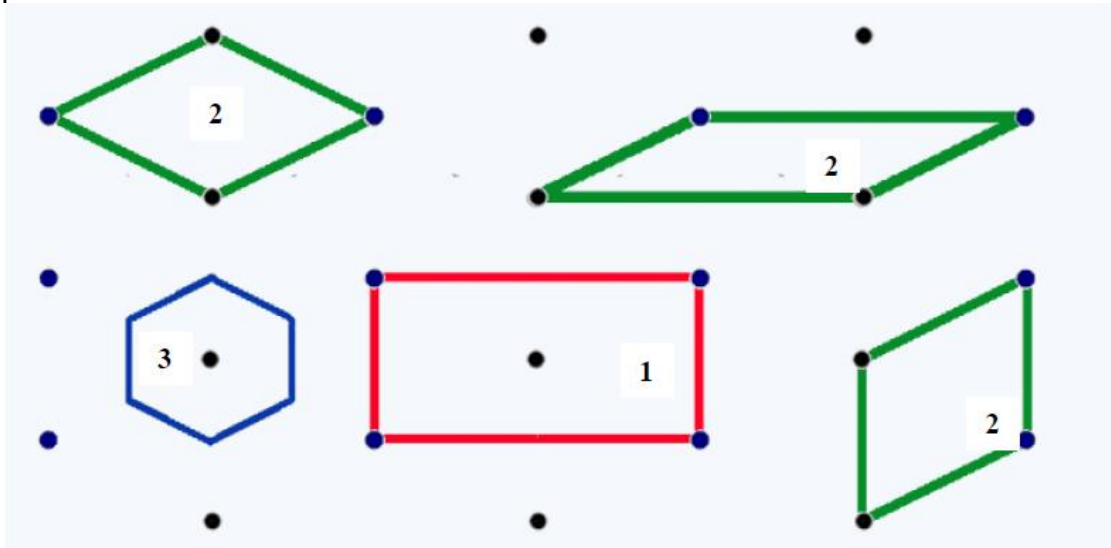
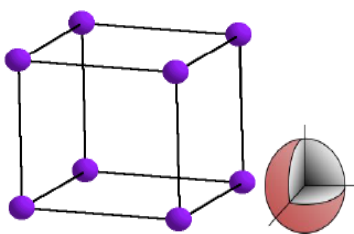
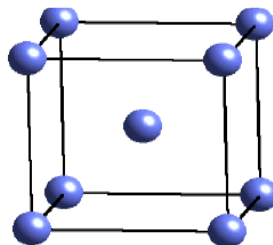


Figure 4. Différents types de mailles dans un réseau rectangulaire centré en 2 dimensions.

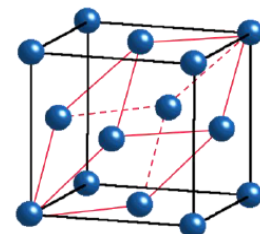
A trois dimensions pour le système cubique on distingue trois structures qui sont : cubique simple (cs), cubique centrée (cc), cubique a faces centrées



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



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



Cubique F
 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 :
 $6 \times (1/2) = 3$

Figure 5. Les trois structures du système cubique avec le nombre d'atome par maille

III.2. Définition du réseau cristallin :

Le réseau est engendré par la translation de la maille par les vecteurs de base ; tous les noeuds du réseau sont définis par cette translation. Ou autrement dit, le réseau cristallin est une notion purement géométrique, il est constitué de l'ensemble de points, extrémités de tous les vecteurs de translations possibles.

Vecteur de Translation s'écrit : $T = u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c$

Tel que : u, v et w trois entiers. A, b et c les trois périodes suivant les trois directions de l'espace ox, oy et oz, respectivement.

III.3. Définition du motif :

Un motif est un atome (ion ou molécule) ou un groupement d'atomes de même nature ou de nature différente qui se répète, périodiquement, suivant les trois directions de l'espaces pour décrire le cristal.

Définition de la structure cristalline :

D'une façon plus simple on peut mettre:

Structure cristalline = Réseau + Motif

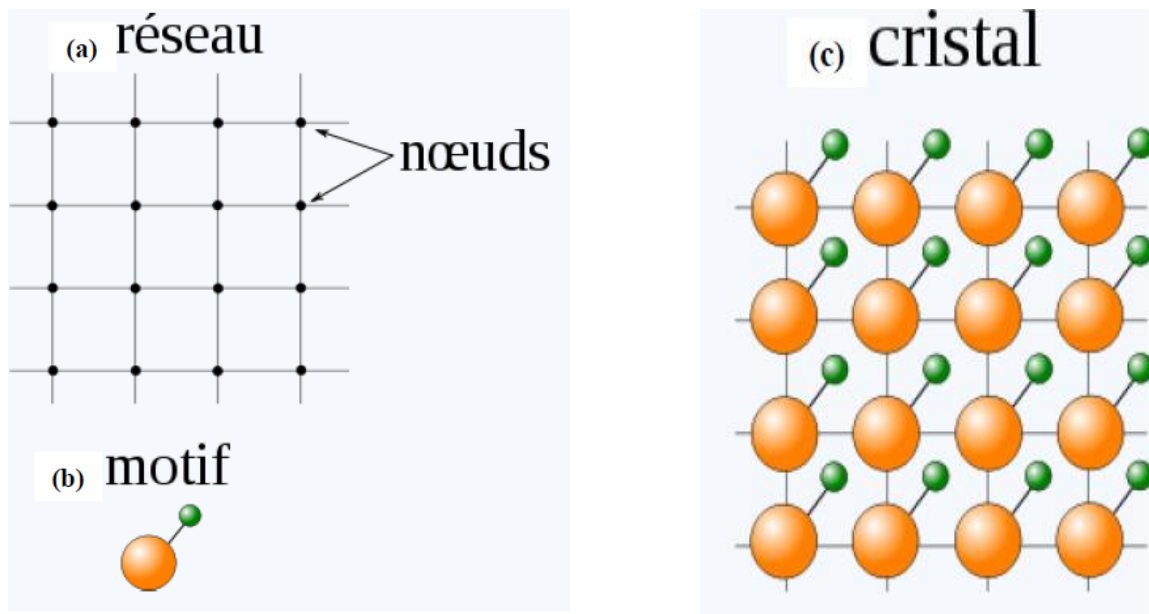


Figure 6. Représentation à 2 dimensions : (a) réseau (b) motif (c) structure cristalline (cristal)

IV. Réseaux à trois dimensions (7 Systèmes cristallins et 14 réseaux de Bravais)

:

Bien avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, **Auguste Bravais (1848)** a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié **14 types de réseaux** qui sont des variantes de seulement **7 systèmes cristallins**.

Les 7 systèmes cristallins sont engendrés par les différentes combinaisons possibles d'un côté entre les paramètres linéaires (a, b et c) et de l'autre côté entre les paramètres angulaires (α , β et γ). Ainsi dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de base, **7 briques élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux**. Toutefois, si leurs formes sont semblables d'un minéral à

l'autre, elles varient par leurs **dimensions**. Longueur, largeur, hauteur d'une maille sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline.

La maille est parfois primitive (**P**) avec un seul site par maille. Si un deuxième site existe au centre de la maille, c'est une maille centrée (**I**, de l'allemand *Innenzentriertes*). Lorsque chacune des 6 faces comportent un site (**F**, de l'allemand *Flächenzentriertes*), ce site étant commun à deux mailles contiguës, cela fait 4 sites par maille. On rencontre parfois aussi des mailles avec seulement deux faces centrées (**C** : plan (a,b) centré ; **B** : plan (a,c) centré et **A** : plan (b,c) centré), soit 2 sites par maille. Pour ce dernier type on compte seulement un seul type C, B ou A, parce que sont identique du de vu symétrique. Donc en fin, on compte 4 mode de réseau (P, I, F et C). Toutes les combinaisons possibles entre les 7 systèmes cristallins (c'est-à-dire les 7 formes géométriques des mailles sans tenir compte de la présence des atomes) avec les 4 modes de réseaux (présence des atomes) aboutissant aux 14 réseaux de Bravais. Voici ces 14 types de réseaux

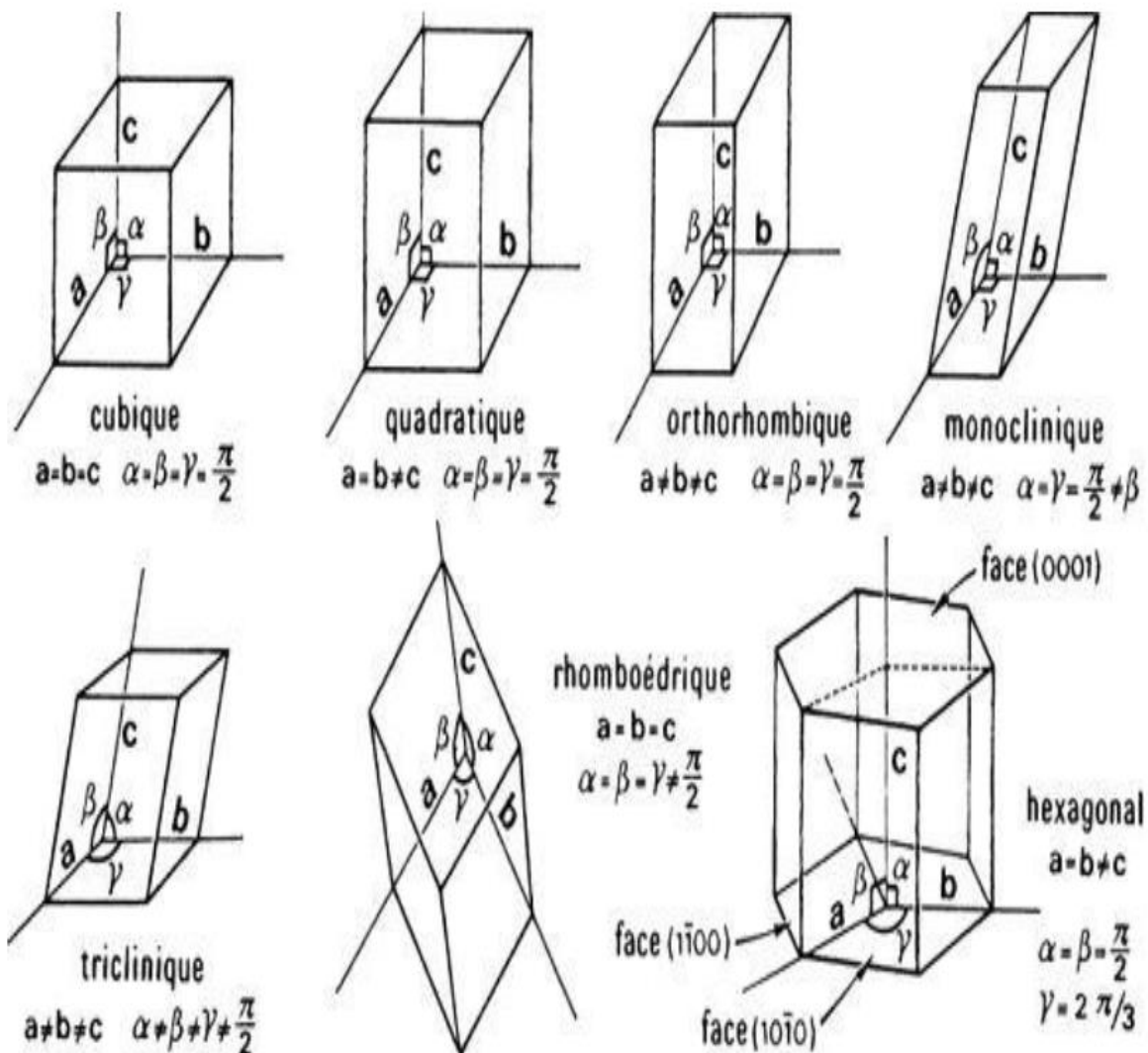


Figure 7. Les 7 systèmes cristallins

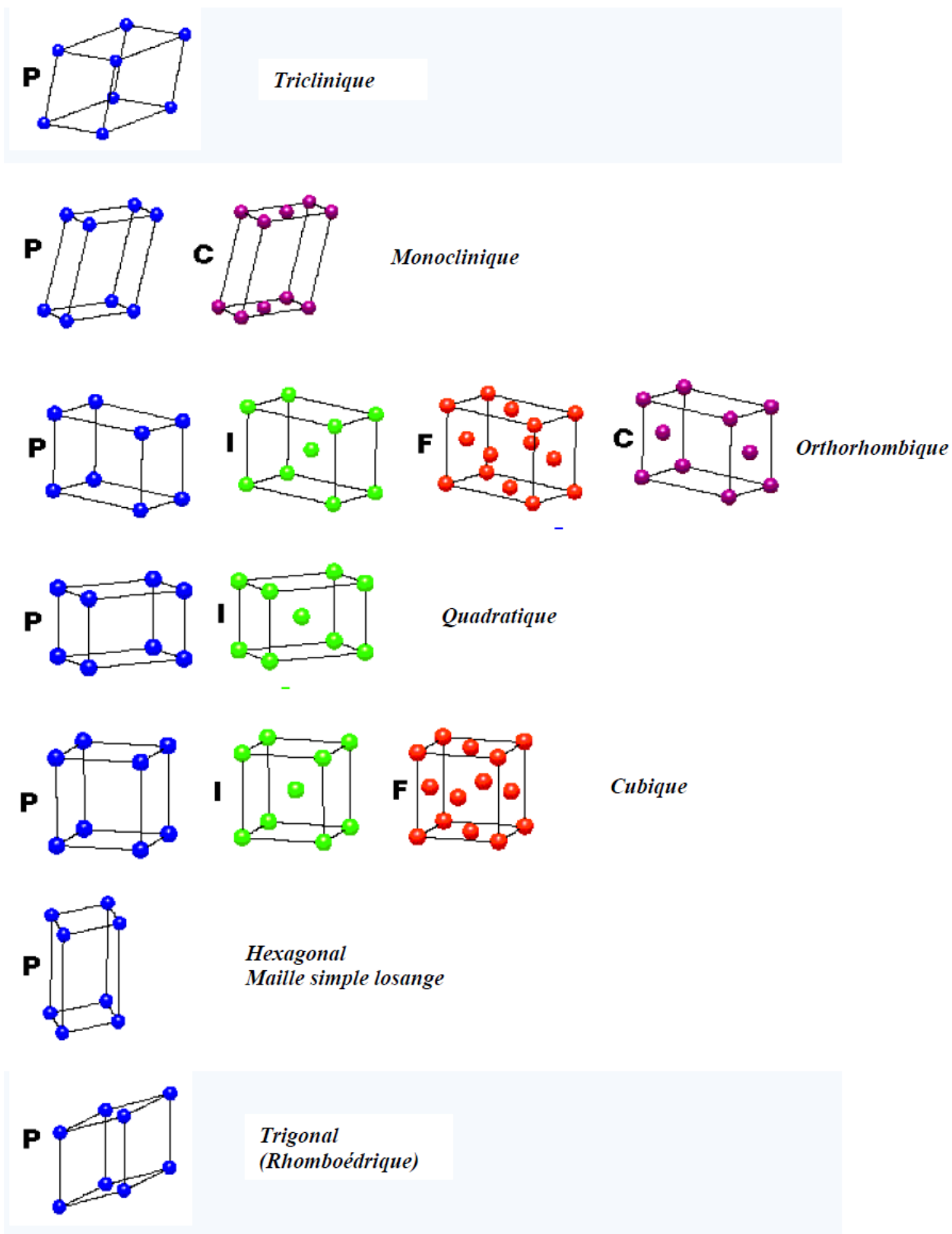


Figure 8. Les 14 réseaux de **Bravais**

V.Indices de Miller (Directions-rangées- et plans dans un cristal) :

Suivant les conventions internationales, une direction-rangée- du réseau cristallin d'équation :

$$R = u.a + v.b + w.c ; \quad u, v \text{ et } w \text{ entiers.}$$

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) d'équation :

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

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. Pour u, v et w sont tout simplement 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).

Exemples :

Pour la direction cristallographique noté [101] et représentée dans la figure ci-dessous Cette direction représente le vecteur qui relié l'origine O (0,0,0) au point A de coordonnées (1,0,1). Le paramètre de maille a est considéré égal à 1.

Par exemple le plan le plan noté (110) :

- il découpe l'axe ox en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $h=1$
- il découpe l'axe oy en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $k=1$
- il est parallèle à oz (donc il découpe oz dans l'infini) : l'inverse de l'infini est égal à 0 donc $l = 0$.

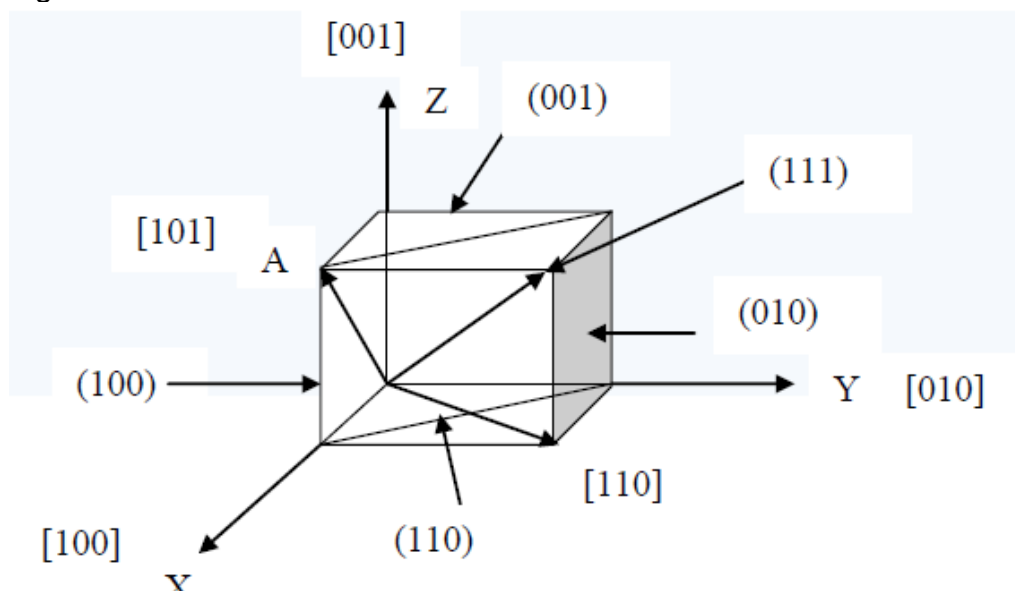


Figure 9. Exemples des indices de **Miller** pour les directions

VI.Densité d'empilement ou compacité:

En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des « sphères dures rigides et indéformables ». La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ?

En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

Donc la densité d'empilement τ est définie comme suit :

$$\tau = (\text{volume occupé par les atomes} / \text{volume de la maille})$$

Exemple :

On calcul la densité d'empilement de la structure cubique à faces centrées (cfc). L'empilement cubique à faces centrées (cfc) est caractérisé par les nœuds de son réseau qui sont situés :

- aux 8 sommets d'un cube ;
- au centre des faces de ce cube.

La maille possède 14 nœuds, mais certains de ces nœuds sont partagés avec les mailles voisines : les huit sommets sont partagés chacun avec huit mailles, les 6 nœuds au centre des faces sont partagés entre deux mailles. Le nombre de nœuds **propres à la maille** est donc :

$$n = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 1 + 3 = 4$$

Plus concrètement, cela veut dire que 4 atomes (du point de vu volumique) appartiennent en propre à la maille (si on ne considère que ce qu'il y a à l'intérieur du cube formé par la maille, nous avons 4 atomes).

Notons r le rayon des atomes constituant le cristal étudié. On peut alors chercher la paramètre de maille a , c'est-à-dire le côté du cube en fonction de r , pour ce là nous traçons le plan (111) (le plan le plus dense). En effet, puisque les sphères ne s'interpénètrent pas, sur une face, trois atomes sont mitoyens : sur une diagonale, on a :

- La moitié de l'atome du sommet ;
- L'atome au centre ;
- La moitié de l'atome à l'autre sommet

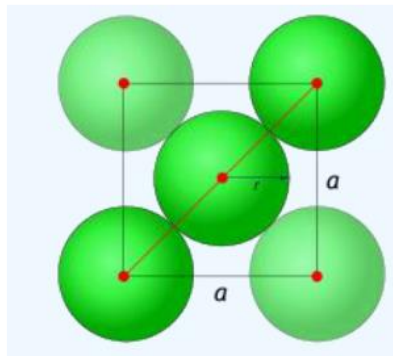


Figure 10. La diagonale de la face (111) (la face la plus dense dans la structure cfc). Ainsi, la diagonale de la face est de longueur : $r + 2r + r = 4r$. D'un autre côté, elle est de longueur $a\sqrt{2}$ comme diagonale d'un carré de côté a . Par conséquent: $a\sqrt{2}=4r$
 Calculons maintenant la compacité de ce cristal :

- Volume de la maille : $V_{\text{maille}} = a^3 = r^3 16\sqrt{2}$;
- Volume occupé par les atomes : $V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ 4 étant le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille et $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ étant le volume de la sphère de rayon r , autrement dit le volume d'un atome.

La compacité (densité d'empilement) est :

$$\tau = (V_{\text{atomes}} / V_{\text{maille}}) = 0,74 \text{ c'est-à-dire la maille est remplie à } 74\%.$$

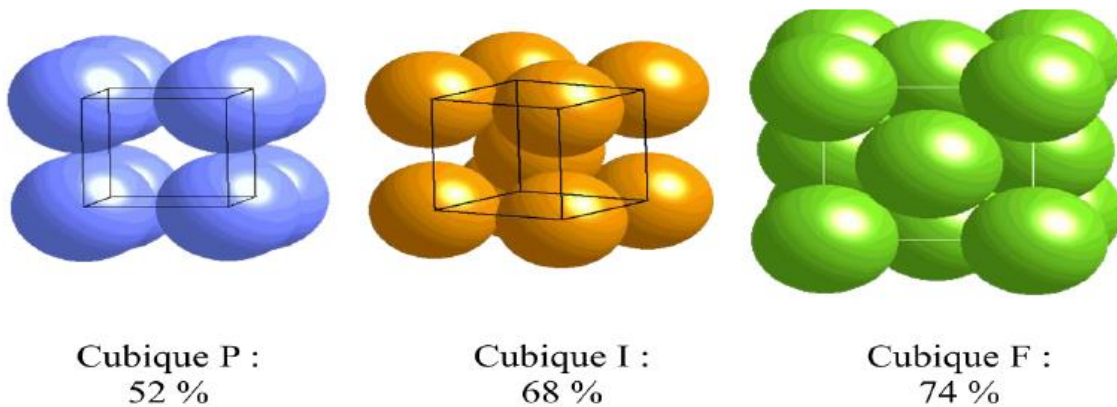


Figure 11. Illustration de la compacité (densité d'empilement τ) pour les trois structures du système cubique.

VII.Exemples de structures cristallines célèbres :

Une étude précise des éléments qui se trouve dans la nature montre que la plus part des cristaux minéraux appartiennent aux réseaux cubiques ou hexagonals.

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs.....), quelques éléments d'équivalence binaire (Ba), ainsi qu'une partie des métaux de transition (Fe, Cr, V) et autres cristallisent dans le système cubique centré (cc en anglais bcc).

Les métaux nobles (Au, Ag, Cu, Al, Pb,.....) ainsi que le (Ni, Ir, Pt) et autres cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc en français et fcc en anglais).

Les éléments (Be, Mg, Zn, Cd) et autres cristallisent dans le système hexagonal. Il faut citer ici l'existence de deux types du système hexagonal; le premier type est l'hexagonal compact (hc) (en anglais hcp : Hexagonal close-packed) (séquence des couches **ABAB**.....

Le deuxième type est l'hexagonal simple : la séquence des couches est **AAA** (Absence de la couche **B**)

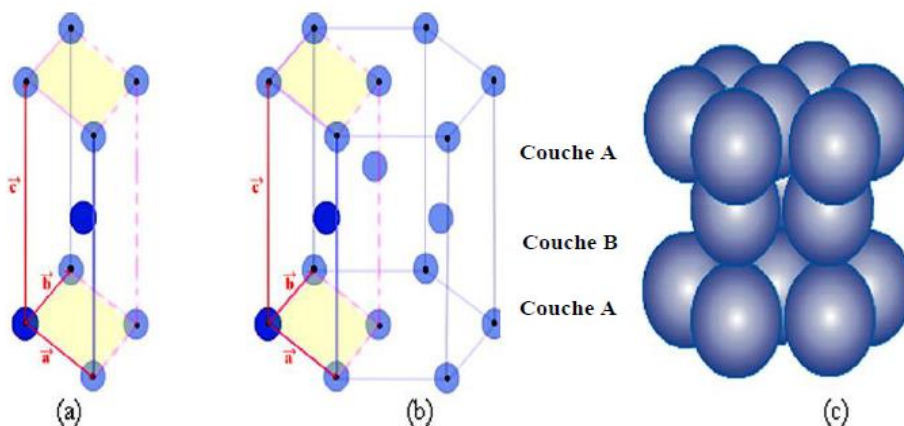


Figure 12. La structure hexagonale compacte : (a) maille élémentaire : prisme à base losangique. Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille hexagonale = atomes ($n = 2$) ;(b) maille de la structure hexagonale compacte (hc) (c) Représentation des atomes.

VII.1. Structure des halogénures alcalins :

Les halogénures alcalins comme (NaCl, LiF, NaI, KCl) et les oxydes (SrO, MgO, BaO, CaO.....) cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées (cfc). On prend la structure de NaCl (Chlorure de Sodium) comme exemple de ces structures : cette structure appartient à la famille des cristaux ioniques (Na^+ , Cl^-) elle est observée quand $0.414 < (R^+/R^-) < 0.732$. Dans la structure de NaCl, les ions du Cl^- occupent les sommets du cube et les centres de ses faces, par contre les ions Na^+ se positionnent dans les milieux des arêtes et le centre du cube. On peut imaginer que la structure du NaCl est composée de deux sous-réseau de type (cfc) (réseau cfc Na^+ et réseau cfc Cl^-). Dans la structure de NaCl chaque ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+ , et inversement.

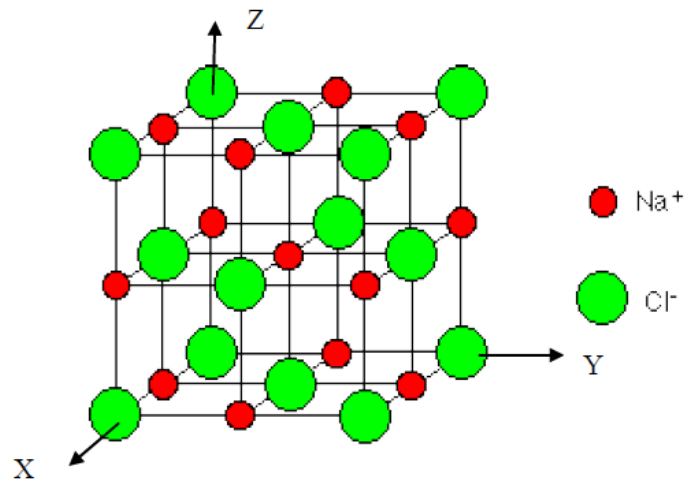


Figure 13. La structure NaCl.

Cette maille contient 8 atomes :

- 4 atomes Sodium de coordonnées :

L'atome au centre du cube : $(1/2, 1/2, 1/2, 1/2)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oX : $(1/2, 0, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oY : $(0, 1/2, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe oZ : $(0, 0, 1/2)$

- 4 atomes de Chlore de coordonnées :

L'atome de l'origine : $(0, 0, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoY : $(1/2, 1/2, 0)$

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoZ : $(1/2, 0, 1/2)$

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan YoZ : $(0, 1/2, 1/2)$

VII.2. Structure du diamant :

On parle de cristal type « *diamant* » lorsque tous les atomes qui composent la maille sont identiques. Les semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium ont une structure de type « *diamant* ». C'est aussi le cas pour le zinc type- α , de l'étain gris (forme α , qui n'est plus métallique mais semi-conductrice), et bien entendu pour le carbone diamant. Le motif est formé d'atomes en $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ + cubique faces centrées. Le paramètre de maille est $a = 3,5668 \text{ \AA}$. Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre régulier de carbones.

La structure cristalline de type « *diamant* » comporte donc :

- 8 atomes aux coins, partagés par 8 mailles et qui comptent donc pour $(1/8) \times 8 =$ **1 atome** pour la maille ; on prend l'atome de l'origine (0,0,0).
- 6 atomes au centre des 6 faces, partagés par 2 mailles et qui comptent pour $(1/2) \times 6 =$ **3 atomes** pour la maille ; de coordonnées : L'atome le plus proche à l'origine dans le plan xoy : $(1/2, 1/2, 0)$ L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoZ : $(1/2, 0, 1/2)$ et L'atome le plus proche à l'origine dans le plan yoz : $(0, 1/2, 1/2)$.
- 4 atomes à l'intérieur du cube et donc de la maille, dans 4 des 8 sites tétraédriques qui comptent pour $1 \times 4 =$ **4 atomes** pour la maille. De coordonnées : $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ et $(1/4, 3/4, 3/4)$.

La structure de type diamant compte donc **8 atomes par maille = 1+3+4**. (contre 4 pour une structure de type cubique faces centrées classique).

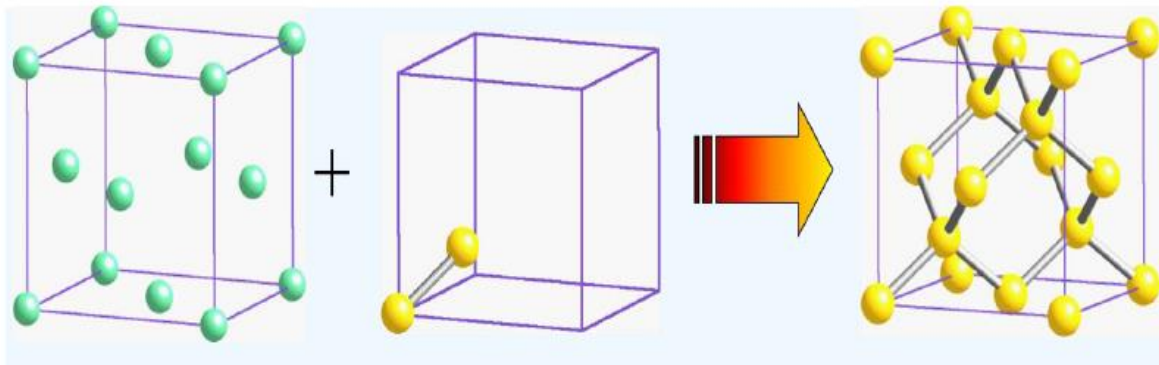
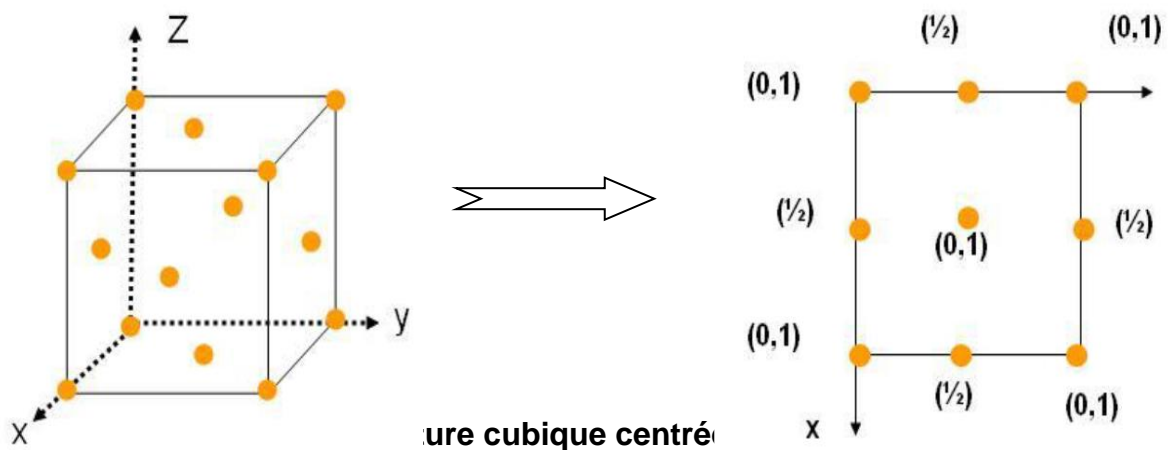


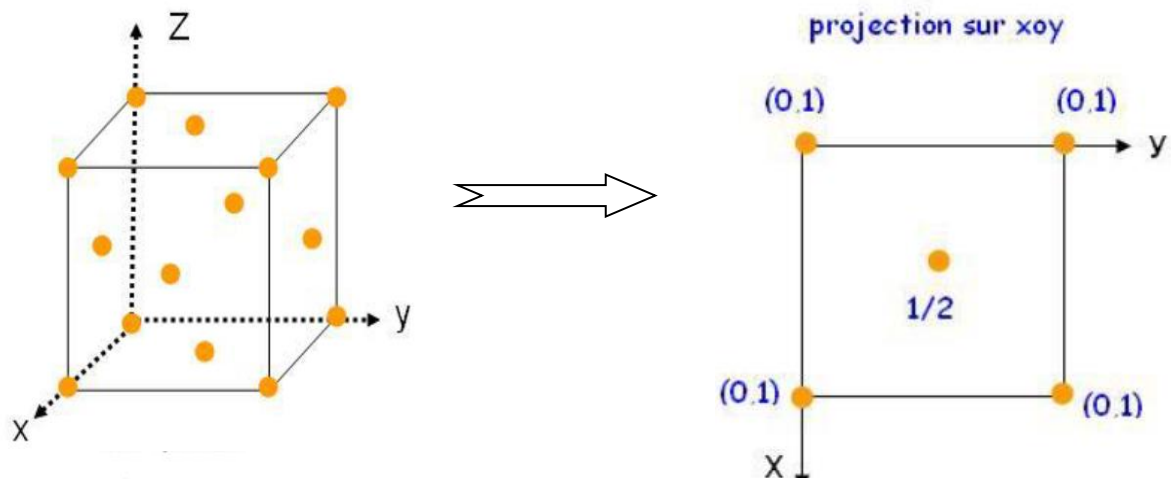
Figure 14. La structure diamant.

Projection de quelques structures dans le plan :

La projection se fait dans le plan xoy suivant l'axe z (c'est-à-dire en précisant les coordonnées de Z).

- ✓ **Projection de La structure cubique à faces centrées (cfc) dans le plan xoy**





✓ Projection de la structure hexagonale compacte (hc) dans le plan xoy.

