

Fiche 1

Notions de cristallographie

Ressources utilisées

- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET

Introduction

Pédagogie Dans toute cette fiche, les notions de cours permettant la description simple d'un cristal sont en général de niveau L1 là où d'autres notions (diffraction de rayons X, indices de MILLER, espace réciproque...) sont plutôt attendues en L3 voire Master. Le cours est repris ici dans l'ordre de celui donné par T. LB. L'introduction et les aspects historiques sont tirés du FOSSET.

À l'état de phase condensée (liquide ou solide), la matière n'occupe pas tout le volume disponible. Pour différencier encore état liquide et solide, on considère la (non-)forme propre de la matière. En effet, à l'état liquide, la matière ne possède pas de forme propre, alors qu'à l'état solide, si. Dans les solides, on distingue alors les solides amorphes (non ordonnés...) et les solides cristallins/cristallisés (ordre important).

Histoire L'étude des cristaux d'eau : les flocons, par KEPLER en 1700, mène à considérer un arrangement régulier de « sphères ». La cristallographie commence véritablement à se constituer avec les travaux de BRAVAIS et son approche mathématique. L'essor de ce domaine doit attendre particulièrement les méthodes d'investigation et donc le XXème siècle avec la diffraction des rayons X.

1.1 Généralités

1.1.1 Vocabulaire

Cristal Il s'agit d'un motif (physique) répété périodiquement.

Motif Il s'agit de la réalité physique qui est répétée périodiquement (atome, molécule).

Réseau Le réseau est l'ensemble (mathématique) des points tels que :

$$\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \text{ où } n, m \text{ et } p \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (1.1)$$

Maille élémentaire On définit la maille élémentaire comme étant le jeu de vecteurs construisant le volume (ou la surface en 2D) le plus petit permettant de construire le réseau (elle ne contient qu'un nœud).

Maille multiple On parle de maille multiple lorsqu'une maille contient plusieurs nœuds du réseau.

Remarque L'intérêt de telles maille est en générale leur simplicité géométrique. Des exemples sont donnés p. 649 du FOSSET.

Structure cristalline Il s'agit de l'association d'un motif et d'un réseau.

Exemple Fig. 11.8 du FOSSET.

Exemple Penser par exemple aux solides moléculaires : le motif est la molécule (glucose) et le réseau seulement des points.

Voir http://www.epn-campus.eu/fileadmin/workshops_events/Symposium_Bragg2013/doc/IMBERTY_Arne_Conf28no
p. 15.

Enfin, l'association des différents éléments de symétrie* mène à l'établissement de sept systèmes cristallins fondamentaux (cubique, hexagonal, quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique et triclinique), pour lesquels les réseaux possibles (Primitif, In, Faces centrées, deux faces Centrée). Cela amène alors à l'ensemble réseaux de BRAVAIS.

Remarque Voir `systemes_cristallins_bonnardet`.

1.1.2 Les structures de base

Cubique face centrée

Exemple Quelques solides métalliques : Al, Cu, Ni, Ir, Pt...

Hexagonal compact

Exemple D'autres solides métalliques : Be, Mg, T, Re, Ru...

Structure NaCl ou structure du sel gemme.

Remarque En général, pour les solides ioniques, commencer par les anions. (exception pour le fluorite).

Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cfc ; les ions sodium occupent les sites octaédriques du réseau.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cfc.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 693.

Structure CsCl un sel d'halogène qui ne cristallise pas en sel gemme. Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cubique, les ions césium les centres.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cubique simple.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 692.

Structure ZnS ou structure de la blende. Les anions sulfures occupent les nœuds d'un réseau cfc, là où les ions zinc II occupent la moitié des sites tétraédriques.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 694.

Remarque Ressemblance avec le diamant : si même atome.

Péroskite et spinelles Voir cours Oxydes (métalliques).

Rutile, TiO₂ Voir cours Oxydes (métalliques).

1.1.3 Les sites intersticiels

Démonstrations à savoir faire avec les conditions de tangence...

1.2 Diffraction des rayons X

Histoire Généralités : voir FOSSET, p. 646.

1.2.1 Plans réticulaires

Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans parallèles nommés plans réticulaires. Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est :

$$hx + ky + lz = 0, \text{ où } h, k \text{ et } l \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (1.2)$$

(h, k, l) sont appelés indices de MILLER de la famille de plans considérée. On définit la normale caractérisant cette famille :

$$\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \text{ où } V \text{ est le volume de la maille.} \quad (1.3)$$

Remarque On peut introduire les vecteurs de l'espace réciproque \vec{a}^* et ainsi de suite...

On écrit alors que la différence entre deux plans est :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{N}_{hkl}\|}, \quad (1.4)$$

ou pour un système cubique ou tétragonal :

$$d_{hkl}^C = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (1.5a)$$

$$d_{hkl}^T = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}. \quad (1.5b)$$

1.2.2 Rayons X et production

Les rayons X sont compris entre 0.1 Å et 100 Å. Dans notre cas, seuls des plans d'atomes vont être à l'origine de la diffraction, il faut donc une longueur d'onde de l'ordre de 1 Å.

L'émission d'un tel photon repose sur un principe (en général) de fluorescence X : une source d'électron vient percuter un atome, lui faisant perdre à son tour un électron dans une couche interne (1_s) ; un électron d'une couche plus haute est alors désexcité, avec émission du photon.

Remarque Précisions sur le fonctionnement de l'appareil `diffraction_rayons_X_bonnardet`.

1.2.3 Loi de BRAGG et facteur de structure

Histoire Énoncée en 1915.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.6)$$

Conclusion