

Chapitre VI : Cristallographie

Plan :

II- Systèmes cristallins	2
1- Notions sur les réseaux de Bravais (complément de cours)	2
2- Définitions : <i>motif, réseau, maille élémentaire</i>	3
a- <i>Motif</i>	3
b- <i>Réseau</i>	3
c- <i>Maille conventionnelle</i>	4
3- Nombre de motifs par maille	4
4- Mailles de Bravais	5
a- <i>Mode simple ou primitif P</i>	5
b- <i>Mode centré, de symbole I</i>	5
c- <i>Mode à base centrée, de symbole S</i>	5
d- <i>Mode à faces centrées, de symbole F</i>	5
5- Autres définitions	5
a- <i>Famille cristalline</i>	5
b- <i>Coordinence</i>	6
c- <i>Compacité</i>	6
d- <i>Sites interstitiels cristallographiques</i>	6
III- Empilement compact, pseudo-compact et non compact	8
1- Empilements compacts	8
a- <i>Empilement de sphères jointives</i>	8
b- <i>Plan d'empilement de sphères jointives</i>	8
c- <i>Empilement ABAB ou ABCABC</i>	8
2- Structure cubique à faces centrées ou cfc : <i>empilement ABCABC</i>	9
a- <i>Maille conventionnelle cubique faces centrées</i>	9
b- <i>Caractéristiques de la structure cfc</i>	10
c- <i>Sites interstitiels octaédriques et tétraédriques de la structure cfc</i>	10
3- Structure hexagonale compacte ou hc	12
a- <i>Maille conventionnelle hc</i>	12
b- <i>Caractéristiques de la structure hc</i>	12
c- <i>Sites interstitiels octaédriques et tétraédriques de la structure hc (complément)</i>	13
4- Empilements pseudo-compact : <i>cubique centré</i>	14
a- <i>Maille conventionnelle cubique centrée ou cc</i>	14
b- <i>Caractéristiques de la structure cc</i>	14
5- Empilements non compacts : <i>carbone diamant et carbone graphite</i>	15
a- <i>Maille conventionnelle Carbone diamant</i>	15
b- <i>Maille conventionnelle Carbone graphite</i>	16

Chapitre VI : Cristallographie

L'objet de ce paragraphe de cours est de donner une description de l'empilement *compact*, *pseudo-compact* et *non compactes* pouvant être observés pour des solides métalliques, covalents ou moléculaires.

Les atomes ou les molécules constituant le solide cristallin métallique, covalents ou moléculaires supposé *parfait* seront supposés être des sphères *dures et indéformables*.

Différentes structures sont à connaître :

- Pour les structures *compactes* où l'empilement des sphères dans une portion de l'espace est maximale :
 - *cubique faces centrées ou cfc*
 - et *hexagonale compacte ou hc* ;
- Pour les structures *pseudo-compactes* :
 - *cubique centrée* ;
- Pour les structures *non compactes* :
 - *carbone diamant*
 - et *carbone graphite* ;

Les notions de *coordinence*, de *compacité*, de *nombre de motifs* et de *maille conventionnelle* sont à connaître....

II- Systèmes cristallins

1- Notions sur les réseaux de Bravais (complément de cours)

A l'échelle macroscopique, la symétrie des cristaux se ramène à celle des polyèdres dont les seuls éléments de symétrie sont des **axes A_n** , invariance par rotation autour de l'axe A_n de $2\pi/n$, des **miroirs m** et un **centre de symétrie C** .

L'association de ces divers éléments conduit à 7 combinaisons possibles, définissant *sept systèmes cristallins* :

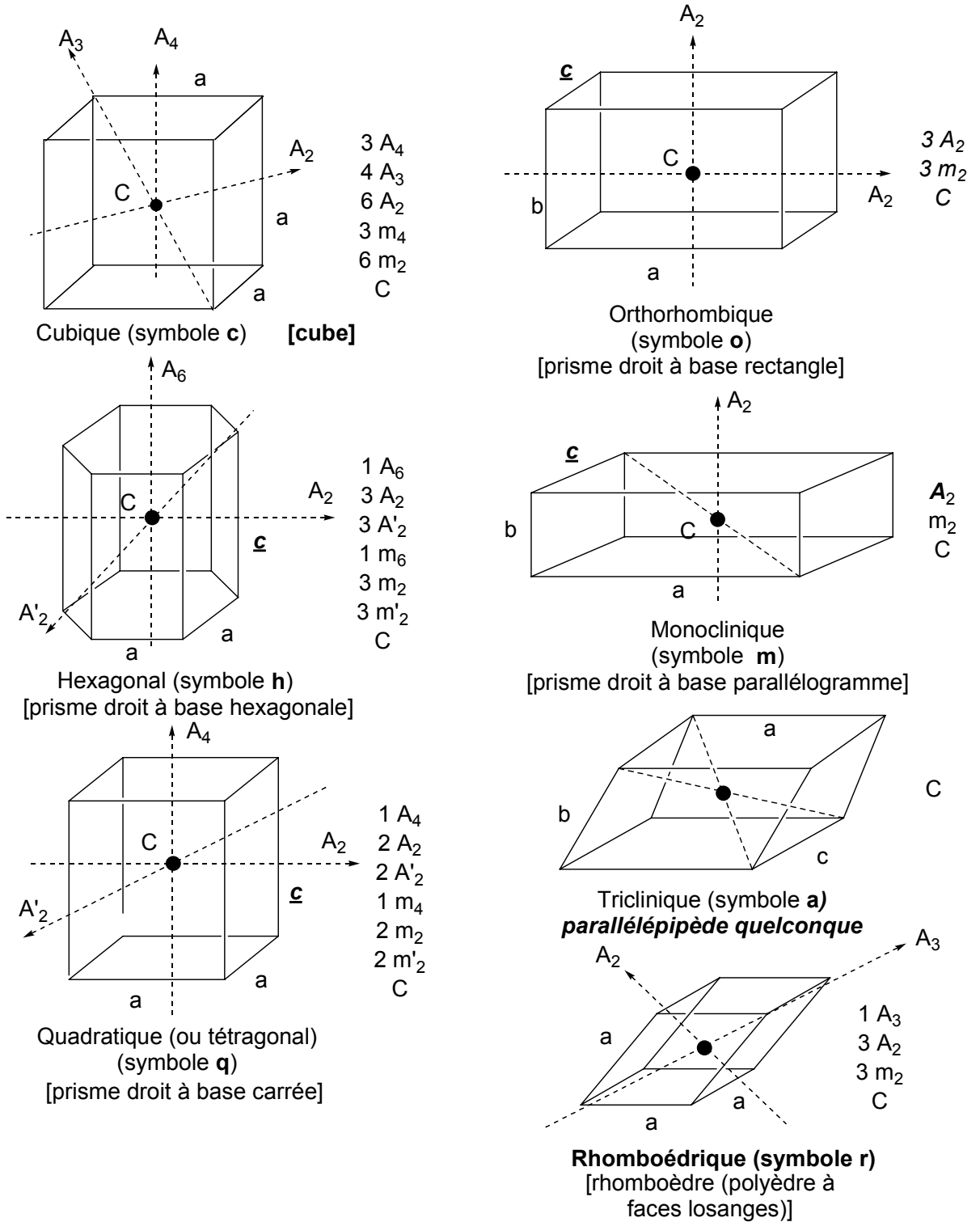


Figure : Systèmes cristallins

2- Définitions : motif, réseau, maille élémentaire

a- Motif

Entité volumique discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est une particule (atome, ion ou molécule).

b- Réseau

Toute translation de vecteur $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (avec m, n et p entiers) amène le système en coïncidence avec lui-même.

A partir d'un point O choisi arbitrairement comme origine, toute translation de vecteur \vec{t} définit un ensemble de points, appelés nœuds, qui constituent le réseau.

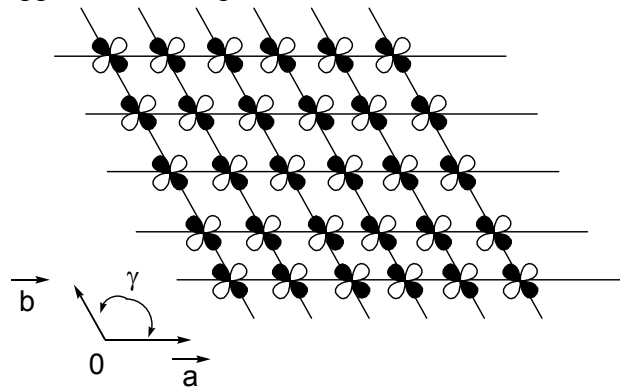


Figure : Structure périodique et réseau de Bravais constitué par l'élément

c- Maille conventionnelle

La **maille conventionnelle** correspond à une portion de l'espace telle que toute translation de vecteur \vec{t} permette d'assurer le pavage de l'espace et donne le cristal en faisant ressortir sa principale symétrie

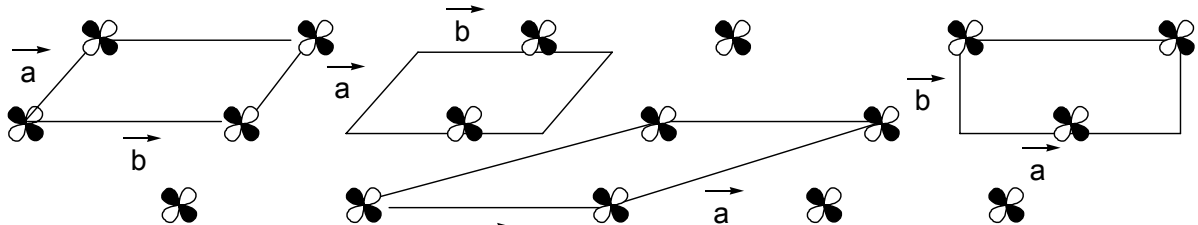


Figure : Maille d'un réseau plan

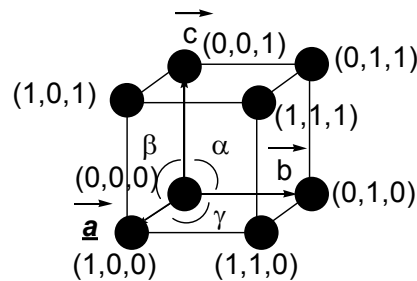


Figure : Maille élémentaire d'un réseau cubique et coordonnées des nœuds

Le **volume de la maille conventionnelle** est égal à la valeur numérique du produit vectoriel mixte :

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

3- Nombre de motifs par maille

Une maille est dite unitaire si elle ne comporte qu'un seul motif, multiple si elle en comporte plusieurs. On détermine alors le nombre Z de **motifs appartenant en propre à la maille**.

On peut faire le calcul suivant :

- un élément extérieur A à la maille compte pour 0 ;
- un élément à l'intérieur B de la maille compte pour 1 ;
- un élément au sommet C de la maille compte pour 1/8 ;
- un élément sur une arête D compte pour 1/4 ;
- un élément sur une face E compte pour 1/2.

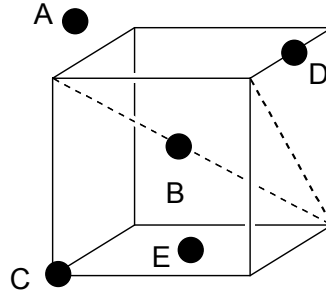


Figure : Positions caractéristiques d'un élément dans une maille

4- Mailles de Bravais

a- Mode simple ou primitif P

Maille élémentaire cubique décrite figure 4; 1 motif.

b- Mode centré, de symbole I

Maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de la maille; 2 motifs.

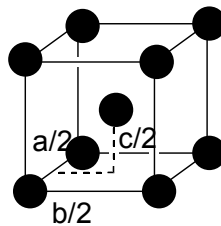


Figure : Maille centrée I

c- Mode à base centrée, de symbole S

Maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre d'une face. La face opposée est automatiquement centrée; 2 motifs.

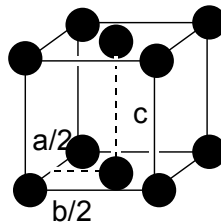


Figure : Maille à base centrée S

d- Mode à faces centrées, de symbole F

Maille élémentaire dans laquelle un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de toutes les faces du polyèdre; 4 motifs :

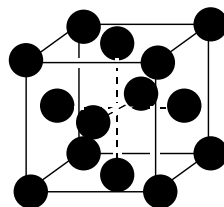


Figure : Maille à faces centrées F

5- Autres définitions

a- Famille cristalline

Une **famille cristalline** est constituée par l'ensemble des matériaux ayant même structure et présentant une forte analogie des propriétés chimiques et physiques (exemples : structure NaCl, CsCl, ReO₃...).

b- Coordinence

La **coordinence d'un atome A** : nombre x de ses premiers voisins; elle se note [x].

c- Compacité

La **compacité** : nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les atomes ou les ions assimilés à des sphères. Elle est toujours comprise entre 0 et 1 :

$$C = \frac{\text{volume des } n \text{ atomes d'une maille}}{\text{volume de cette maille}} \equiv \frac{\sum_{j=1}^n \frac{4\pi}{3} R_j^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

d- Sites interstitiels cristallographiques

Les **sites interstitiels cristallographiques** : un réseau comporte des sites non occupés et donc vides de matière (en raison de l'empilement dans l'espace de sphères), avec parmi ceux-ci des sites interstitiels qui coïncident avec le centre des polyèdres de coordination, réguliers ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin.

Une condition géométrique à vérifier est la suivante :

$$\boxed{R + r \leq d}$$

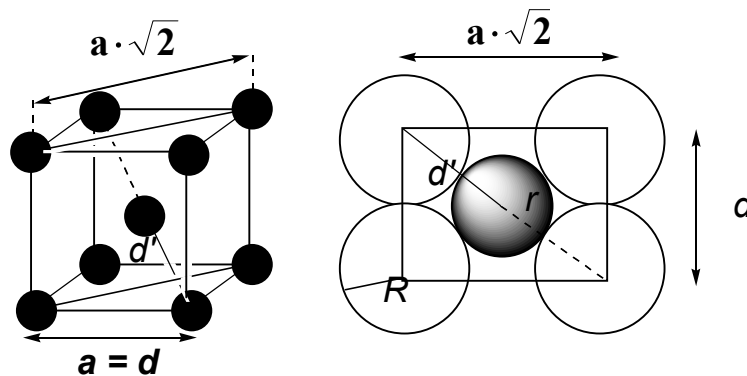
où R est le rayon des atomes sphériques tangents entre eux du réseau-hôte et donc distants de $d = 2R$,

r le rayon de l'atome sphérique introduit dans le site interstitiel et d' la distance entre le centre du polyèdre et l'un des sommets les plus proches.

Parmi ces sites, on trouve :

i- Site cubique C

- le polyèdre de coordination est un cube, d'arête $a = d$,
- aux sommets occupés par des **sphères identiques**
- et possède une **coordinence** = [8].



$$d' = a \sqrt{3} / 2 = 2R$$

$$\sqrt{3} / 2 = R \sqrt{3} \quad \text{avec} \quad R + r \leq d' \quad \text{on a :}$$

$$\boxed{r / R \leq \sqrt{3} - 1 \approx 0,732}$$

ii- Site octaédrique O

- le polyèdre de coordination est un octaèdre, à 6 sommets,
- et 8 faces
- et possède une **coordinence** = [6].