

## Retour sur quelques notions fondamentales de cristallographie

**!/! : Ce document constitue un rappel/complément et ne peut en aucun cas remplacer votre cours !!**

On peut ainsi définir un cristal comme :

« *Solide constitué d'entités chimiques (atomes, molécules, ions...) réparties régulièrement dans l'espace, pour former un assemblage périodique* »

### **Notion de motif :**

Un cristal est formé par la répétition, dans les trois directions de l'espace, d'un **motif cristallographique**.

On peut définir le motif cristallographique comme suit :

« *Assemblage d'atomes, ions, molécules ou autres entités chimiques qui se répète dans le cristal de manière périodique* »

### **-notion de réseau, de translation élémentaire et de nœud du réseau :**

La reproduction du motif cristallographique dans l'espace forme un **réseau tridimensionnel** caractérisé par trois **translations élémentaires**  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

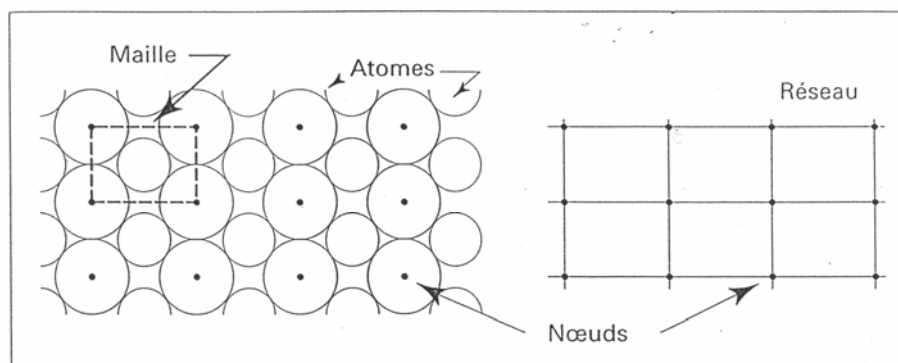
Toute **translation élémentaire** associée à un point du cristal un **point équivalent** (*i.e.* même nature chimique, même environnement...)

En remplaçant le motif cristallographique par un point on définit un **réseau ponctuel**. Chaque point est un **nœud du réseau** tel que :

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

Où  $\vec{r}$  représente le vecteur reliant le point « origine » au nœud considéré ;  $u, v, w$  étant des entiers. (Tracez un réseau bidimensionnel pour visualiser)

**!/! : les entités chimiques qui constituent le motif cristallographique peuvent se situer sur les nœuds du réseau ou en dehors de ceux-ci.**



Réseau, maille et nœud.

**Notion de maille de réseau:**

Nous avons défini les *translations du réseau*, qui relient entre eux des *points équivalents*.

Cela nous permet de donner une nouvelle définition du motif cristallographique :

« *Le motif cristallographique est une portion de l'espace au sein de laquelle il n'existe pas deux points équivalents par une translation élémentaire du réseau* »

*Ou encore* : tout vecteur entre 2 points du motif cristallographique ne doit pas être équivalent à une **translation du réseau**

Par conséquent, un parallélépipède défini à partir des trois **translations élémentaires**  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , puisqu'il ne peut pas contenir 2 points reliés par une **translation élémentaire** du réseau, contient le motif.

Ce parallélépipède définit la **maille de réseau**, que l'on caractérise par 6 **paramètres de maille** :

- 3 métriques **a,b,c** qui sont les normes des **translations élémentaires**  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
- 3 angles  $\alpha, \beta, \gamma$  qui sont les angles  $(\vec{b}, \vec{c}), (\vec{c}, \vec{a}), (\vec{a}, \vec{b})$ , respectivement.

Parce qu'elle est construite à partir des **translations élémentaires** du réseau, la **maille de réseau** possède 8 nœuds à ses sommets.

Lorsque la **maille de réseau** ne possède que ces 8 nœuds, elle est dite **primitive** (ou simple)

**Notions de multiplicité de la maille de réseau:**

- *la multiplicité de la maille de réseau*

Si la **maille de réseau** possède des nœuds supplémentaires (sur les arêtes, les faces, ou dans son volume), elle est dite **multiple**, et sa **multiplicité** est égale au nombre de nœuds qu'elle contient.

La **multiplicité** d'une maille **primitive** est égale à 1. En effet, puisque la **maille de réseau** est reproduite dans les trois directions de l'espace, chaque sommet de la maille considérée est commun à 8 mailles. Par conséquent les nœuds du réseau situés au sommet de la maille sont eux aussi communs à 8 mailles et contribuent pour  $1/8^{\text{ème}}$  dans la maille considérée. On a donc 8 nœuds aux sommets contribuant chacun pour  $1/8^{\text{ème}}$  soit  $8 * 1/8 = 1$  nœud par maille.

Par le même type de raisonnement, on peut établir qu'un nœud du réseau situé sur une arête a une contribution de  $1/4$  dans la maille considérée. Pour un nœud situé sur une face, la contribution est de  $1/2$ . Un nœud situé dans le volume de la maille aura une contribution de 1 dans la maille considérée.

**Z : nombre d'unités formulaires par maille**

La multiplicité de la maille de réseau a été définie précédemment comme étant égale au nombre de nœuds du réseau que contient la maille. Cependant un cristal est constitué d'atomes ou d'ions (ou...). Nous devons donc évaluer le **contenu de la maille**, et mettre ce contenu **en relation avec la formule chimique du cristal**.

Le décompte des atomes contenus dans la maille repose sur le même principe que le décompte des nœuds du réseau, soit :

Atomes aux **sommets** : partagés entre 8 mailles, contribution d' $1/8^{\text{ème}}$

Atomes sur les **arêtes** : partagés entre 4 mailles, contribution d' $1/4$

Atomes sur les **faces** : partagés entre 2 mailles : contribution d' $1/2$

Atomes dans la **maille** : contribution de **1**.

Une fois ce décompte réalisé, on connaît le **contenu de la maille**, que l'on peut réduire à **une formule chimique simple** (coefficients stoechiométrique entiers et premiers entre eux) : l'unité formulaire.

**Z, nombre d'unités formulaires par maille, est égal au rapport entre le contenu de la maille et l'unité formulaire.**

NB : le **nombre d'unités formulaires par maille Z**, dit aussi *nombre de motifs par maille*. Il est important de comprendre que le « motif » dont il est question dans ce cas n'est pas le motif cristallographique mais, en quelques sortes, le « motif chimique », c'est-à-dire la formule chimique du cristal. C'est pourquoi il est plus rigoureux d'appeler Z « **le nombre d'unités formulaires par maille** »

**Illustration : BaTiO<sub>3</sub>**

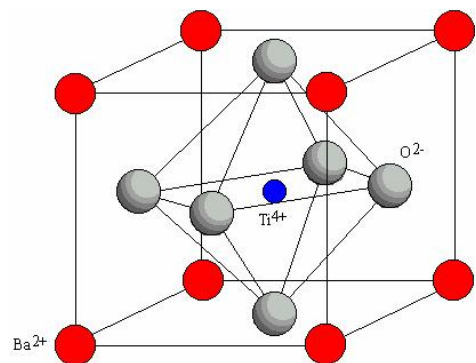
- Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  occupent les sommets de la maille (8 sommets  $\times 1/8 = 1 \text{ Ba/maille}$ )

- les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent le centre des faces de la maille (6 faces  $\times 1/2 = 3 \text{ O/maille}$ )

- un ion  $\text{Ti}^{4+}$  occupe le centre de la maille ( $1 \times 1 = 1 \text{ Ti/maille}$ )

Le contenu de la maille est donc  $\text{Ba}_1\text{Ti}_1\text{O}_3$ .  $\text{BaTiO}_3$  est une formule chimique simple que l'on ne peut pas simplifier : la maille contient une unité formulaire «  $\text{BaTiO}_3$  »

Z le nombre d'unités formulaires par maille est donc égal à 1 unité formulaire  $\text{BaTiO}_3$ /maille



Autre exemple : Dans l'alumine, on trouve 4 atomes d'aluminium dans la maille ( $4 \times 1 = 4 \text{ Al/maille}$ ), ainsi que 8 atomes d'oxygène aux sommets ( $8 \times 1/8 = 1 \text{ O/maille}$ ) 8 O sur des arêtes ( $8 \times 1/4 = 2 \text{ O/maille}$ ) et 3 O dans la maille ( $3 \times 1 = 3 \text{ O/maille}$ ). Le contenu de la maille est donc  $\text{Al}_4\text{O}_6$ , la formule chimique élémentaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et on a  $Z=2$  unités formulaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par maille.

**Notion de mode de réseau et de translation supplémentaire:**

Une **maille multiple** contient des **nœuds supplémentaires** situés sur ses faces, ses arêtes, ou dans son volume. Dans certains cas, la répartition de ces nœuds permet de définir des **translations supplémentaires** reliant entre eux les **nœuds du réseau**. On parle de **translations supplémentaires du mode de réseau**. On rencontre 4 **modes de réseau** :

- **P** (Primitif) : aucune translation supplémentaire du mode de réseau
- **I** (Centré) : translation supplémentaire  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
- **C** (Bases centrées) : translation supplémentaire  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$
- **F** (Faces centrées) : translations supplémentaires  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$   $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$   $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

Il existe pour le **mode de réseau C** (Bases centrées) deux **modes de réseau** équivalents A (translation  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ) et B (translation  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ). Un changement d'axes permet de passer de l'un à l'autre de ces **modes de réseau**, et la convention est d'utiliser le **mode de réseau C**.

Comme pour les **translations élémentaires** du réseau, les **translations supplémentaires du mode de réseau** associent à un point du cristal un **point équivalent**.

Par conséquent si l'application d'une **translation supplémentaire du mode de réseau** fait correspondre à un atome un autre atome chimiquement différent (ou un atome identique mais dont l'environnement est différent), le **mode de réseau** n'est pas respecté !

**Notion de système cristallin :**

Les **paramètres de maille**, métriques ou angles, peuvent être corrélés entre eux (métriques égales ou non, angles prenant des valeurs particulières, angles égaux ou non...). Chaque corrélation limite les libertés dont on dispose pour définir ces paramètres, et augmente la **symétrie** de la **maille** (on acceptera cette dernière affirmation). On peut ainsi définir sept **systèmes cristallins** qui sont la traduction des relations qui peuvent exister entre les **paramètres de maille** :

- Le système **cubique** :  $\mathbf{a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ}$   
(liberté concernant la métrique  $a$ )
- Le système **hexagonal** :  $\mathbf{a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ}$   
(liberté concernant  $a$  et  $c$ , valeur spécifique de  $\gamma$ )
- Le système **quadratique** :  $\mathbf{a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ}$   
(libertés concernant les métriques  $a$  et  $c$ )
- Le système **rhomboédrique** :  $\mathbf{a = b = c, \alpha = \beta = \gamma}$   
(liberté concernant  $a$  et  $\alpha$ )
- Le système **orthorhombique** :  $\mathbf{a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ}$   
(liberté concernant  $a$ ,  $b$  et  $c$ )
- Le système **monoclinique** :  $\mathbf{a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \text{ quelconque}}$   
(liberté concernant  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et l'angle  $\beta$ )
- Le système **triclinique** :  $\mathbf{a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma}$   
(liberté concernant tous les paramètres de maille)

*Cette liste fait apparaître les systèmes cristallins du plus symétrique (Cubique, l'unique système cristallin isotrope) au moins symétrique (Triclinique)*

**Notion de réseaux de Bravais :**

On dispose, pour décrire le réseau, des notions de mode de réseau et de système cristallin. Cependant, lorsque l'on combine les contraintes liées à la symétrie (système cristallin) et au respect des translations supplémentaires (mode de réseau), toutes les combinaisons ne sont pas permises (ou utiles). Les combinaisons valides d'un système cristallin et d'un mode de réseau permettent de définir 14 réseaux de Bravais :

Système cristallin	Mode(s) de réseau permis
Cubique	<b>P, I, F</b>
Hexagonal	<b>P</b>
Quadratique	<b>P, I</b>
Rhomboédrique	<b>P (aussi noté R)</b>
Orthorhombique	<b>P, I, F, C</b>
Monoclinique	<b>P, C</b>
Triclinique	<b>P</b>

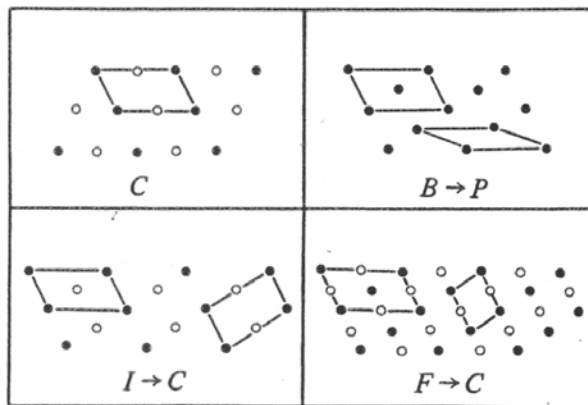


Fig. 1.39. Dans le système monoclinique, les modes I et F peuvent être transformés en C moyennant un autre choix des axes.

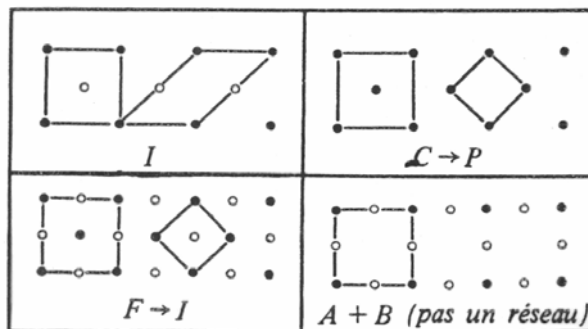


Fig. 1.44. Projections des noeuds des réseaux quadratiques.

**Notion d'élément de symétrie :**

**! cette notion est un supplément !**

Comme les translations, les **éléments de symétrie** permettent de relier des points équivalents. Il existe trois types de symétrie :

**translation, rotation, réflexion**

Certains **éléments de symétrie** résultent de la combinaison de ces symétries. Les **éléments de symétrie** basé uniquement sur la rotation (axes de rotation) ou la réflexion (plan de symétrie / miroir) sont des éléments de symétrie propres (car ils ne résultent pas d'une combinaison).

- **plan de symétrie ou miroir (noté m)** : à un point A, situé à une distance d du miroir, correspond un **point équivalent** B situé sur la normale au miroir passant par A, à une distance d du miroir et 2d de A
- **axe de rotation (noté C<sub>n</sub>)** : on définit l'ordre n de l'axe, qui engendre des rotations de  $2\pi/n$  et génère n **points équivalents**.
- **centre d'inversion ou centre de symétrie (noté i ou  $\bar{1}$ )** : fait correspondre à un point de coordonnées (x,y,z) un **point équivalent** de coordonnées (-x,-y,-z) (notation cristallographique :  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ ).

N.B. : un centre d'inversion est équivalent à la combinaison d'un axe de rotation d'ordre 2 avec un miroir perpendiculaire à cet axe (*réaliser un schéma, et appliquer successivement les symétries de rotation et de réflexion, puis comparer à la symétrie d'inversion*)

On utilise parfois la notion de l'**ordre d'un élément de symétrie**. L'ordre d'un élément de symétrie est égal au **nombre de points équivalents** qu'il relie. Ainsi un axe C<sub>4</sub> correspond à une rotation de  $2\pi/4$  et relie entre eux 4 points équivalents, c'est un axe de symétrie d'ordre 4. Par conséquent, un miroir et un centre d'inversion sont des éléments de symétrie d'ordre 2.



**Notion de coordonnées réduites :**

Les **coordonnées réduites** (x,y,z) d'un atome sont des **nombre, compris entre 0 et 1**, qui permettent de définir les **fractions de translations élémentaires** du réseau à appliquer à partir de l'origine de la maille pour retrouver la position de l'atome.

Ainsi un atome qui a pour coordonnées (0,23 1/2 0,43) sera situé dans la maille à l'extrémité d'un **vecteur  $\vec{r}$  reliant cet atome à l'origine** et défini par :

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

Avec  $x = 0.23$ ,  $y = 1/2$ ,  $z = 0.43$

NB : lorsque **x, y ou z** prennent une **valeur remarquable** (généralement pour des raisons de symétrie) telle que 0,25 ou 0.33 ou 0.5 ou 0.66 ou 0.75, **on note** pour cette coordonnées la **fraction correspondante** 1/4, 1/3, 1/2 , 2/3 ou 3/4.

Ainsi pour un atome situé en (0.75, 0.5, 0.25), on notera ses coordonnées de la façon suivante : (3/4, 1/2, 1/4).

**Notion d'atome cristallographiquement indépendant :**

Dans une **structure cristalline**, plusieurs atomes dans la maille peuvent être reliés par des **combinaisons linéaires des translations élémentaires du réseau** (et des éventuelles **translations supplémentaires du mode de réseau**).

Pour simplifier la description de la **structure cristalline** on indique seulement une position pour tous ces **atomes équivalents**, l'atome dont la position est donnée étant dénommé « **atome cristallographiquement indépendant** » (souvent abrégé en « **atome indépendant** »)

Pour saisir ce concept, tracez une maille cubique, placez un **atome cristallographiquement indépendant** à l'origine (0 0 0), puis en appliquant toutes les combinaisons possibles de **translations élémentaires** et de **translations supplémentaires** associées à un mode de réseau F, positionnez tous les atomes équivalents.

Vous pourrez en déduire que la description d'un empilement « CFC » (voir chap. 2) ne nécessite qu'un seul atome indépendant.

De même vous pouvez vérifier que la description d'un empilement « HC » nécessite 2 atomes indépendants

---

*Toutes les notions précédentes sont les outils nécessaires à la description rationnelle et efficace d'une structure cristalline. Cependant quelques notions supplémentaires sont extrêmement utiles lorsque l'on cherche à « comprendre » un cristal et éventuellement à corrélérer ses propriétés physiques à sa structure cristalline.*

---

### Notion de coordinence

Un élément de symétrie, quel qu'il soit, nous sert à relier un atome du cristal, à un autre atome, de même nature et de même **environnement**.

L'environnement d'un atome est décrit à l'aide de deux informations :

- la **coordinence** : c'est le **nombre de premiers voisins**, c'est-à-dire le nombre d'atomes à proximité immédiate de l'atome dont on évalue la coordinence.
- Le **polyèdre de coordination** : il s'agit de la figure géométrique formée par les premiers voisins de l'atome considéré (tétraèdre, octaèdre, cube...)

On peut distinguer **deux cas** :

- le matériau n'est formé que d'**un seul élément chimique** (cristaux métalliques, certains cristaux covalents). Les premiers voisins d'un atome sont donc des atomes de même nature chimique. On définit alors la **coordinence** de cet élément **par rapport à lui-même**.

*La coordinence et le polyèdre de coordination associé d'un atome peuvent avoir une influence très importante sur ses propriétés électroniques en particulier. Par ailleurs, étudier la manière dont s'enchaînent les polyèdres de coordination (mise en commun de sommets, d'arêtes...) permet souvent de mieux « comprendre » la structure cristalline d'un matériau et son influence sur ses propriétés.*

**Notion de masse volumique :**

La **masse volumique** (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) est le rapport entre la masse d'un corps et le volume qu'occupe ce corps. La masse volumique est mesurée expérimentalement par pycnométrie, mais la connaissance de la structure cristalline d'un matériau permet d'évaluer sa masse volumique théorique.

En effet, connaissant la structure, on connaît :

- Les paramètres de maille, donc le volume de la maille  $V$
- Le contenu de la maille, donc la formule chimique du matériau et  $Z$  (**nombre d'unités formulaire par maille / nombre de motifs par maille**)
- La masse molaire du matériau  $M$  (connaissant la formule chimique)

Il s'ensuit :

- Une mole du matériau considéré contient  $\mathcal{N}$  unités formulaires.
- La masse d'une unité formulaire est donc  $M/\mathcal{N}$
- La masse du contenu de la maille est donc  $ZM/\mathcal{N}$
- La masse volumique du matériau est donc la masse du contenu de la maille divisé par son volume soit :

$$\rho = \frac{ZM}{NV}$$

*La comparaison de la masse volumique théorique calculée à partir de la formule précédente, et de la masse volumique mesurée expérimentalement, peut permettre de vérifier que la structure cristalline envisagée est la bonne (si le cristal est exempt de défauts) ou au contraire d'évaluer la présence de certains défauts dans le cristal (si la structure cristalline a été confirmée par d'autres moyens). De faibles écarts entre masse volumique théorique et expérimentales peuvent aussi traduire des distorsions de la structure cristalline.*

**La cristallographie, un outil pour décrire la structure de la matière :**

Pour décrire une structure cristalline on aura besoin de connaître :

- la maille élémentaire (6 paramètres de maille)
- les positions atomiques (3 coordonnées par atomes)

Pour décrire une structure CFC, dont la maille contient 14 positions atomiques, il est donc nécessaire d'utiliser  $6+3*14 = 48$  paramètres !

En utilisant les notions présentées en cours on aura besoin de connaître :

- le système cristallin (cubique)
- les paramètres de maille (1 seul pour le système cubique : a)
- le mode de réseau (F, soit trois translations supplémentaires)
- les positions des atomes cristallographiquement indépendants (un seul en (0 0 0))

Soit 4 paramètres (a et les 3 coordonnées de l'atome indépendant)

Par conséquent, avec deux informations (système cristallin et mode de réseau = réseau de Bravais et la position de l'atome indépendant), et connaissant les notions de réseau, de translation et d'atome indépendant, le nombre de paramètres nécessaire pour décrire la structure a été divisé par 12 !

La structure CFC est cependant extrêmement simple. Il existe des matériaux dont la maille élémentaire contient plus d'une centaine d'atomes. Les concepts de la cristallographie deviennent alors cruciaux pour pouvoir décrire les structures cristallines.

*N.B. : la connaissance des éléments de symétrie présents dans la maille (concepts abordés ultérieurement) permet une diminution supplémentaire du nombre d'atomes cristallographiquement indépendant et facilite la description des structures cristallines et la compréhension des propriétés des matériaux.*