

CHAPITRE II : CRISTALLOGRAPHIE (TD)

L. NAZÉ

1 : SYMETRIES, SYSTEME CRISTALLIN, MAILLE.

1.1 MODE D'EMPLOI

La cristallographie repose sur les deux concepts de périodicité et de symétrie des édifices cristallins. Dans bien des applications de la cristallographie à la science des matériaux on se limite à l'emploi d'une maille cristalline pour décrire un cristal et l'on se contente d'utiliser les dimensions de cette maille, les sites atomiques qu'elle présente et les sites interstitiels que l'on peut y trouver. On ignore bien souvent les symétries présentées par l'agencement des atomes dans l'édifice cristallin. C'est cependant le groupe constitué par ces symétries qui détermine les caractéristiques de nombreuses propriétés macroscopiques du cristal. En particulier c'est ce groupe de symétrie qui est à l'origine de l'anisotropie de nombreux phénomènes physiques comme par exemples l'élasticité ou la piézoélectricité.

La classification des édifices cristallins en systèmes cristallins est donc basée sur les différentes combinaisons d'axes de symétrie qui peuvent exister dans les structures cristallines. (Un axe de symétrie d'ordre n est un axe autour duquel une rotation de $2\pi/n$ laisse l'édifice invariant) :

- *pas d'axe de symétrie* : *système triclinique*
- *un axe avec rotation d'ordre 2 (ou une symétrie / plan)* : *système monoclinique*
- *trois axes (\perp) avec rotation d'ordre 2 (ou symétries / plans)* : *système orthorhombique*
- *un axe avec rotation d'ordre 3* : *système trigonal*
- *un axe avec rotation d'ordre 4* : *système quadratique (tétraogonal)*
- *un axe avec rotation d'ordre 6* : *système hexagonal*
- *quatre axes d'ordre 3* : *système cubique*

La périodicité des édifices cristallins est, quant à elle, à l'origine du concept de réseau. Une origine étant choisie arbitrairement dans l'édifice cristallin (par exemple au centre d'un atome), le réseau est constitué des points (au sens géométrique du terme) qui sont homologues à l'origine, c'est-à-dire des points autour desquels l'environnement est identique à l'environnement de l'origine (y compris en termes d'orientation). Le "segment" de cristal inclus entre deux de ces points homologues (que l'on appelle "nœuds du réseau") constitue donc la période du cristal dans la direction définie par ces deux points. En choisissant trois directions non coplanaires, chacune de ces directions étant définie par l'origine et un nœud, on peut construire un parallélépipède dont les sommets sont des nœuds. On construit alors le cristal par répétition de ce parallélépipède, appelé maille, dans les trois directions qui correspondent à ses arêtes.

Pour représenter un cristal, on peut donc a priori choisir n'importe quel parallélépipède dont les sommets sont des points homologues à une origine choisie arbitrairement. Cependant, pour que la représentation d'un édifice cristallin à l'aide de sa maille soit facile à "manipuler" et mette en évidence un maximum d'informations, il a été conventionnellement convenu de choisir la maille la moins volumineuse qui révèle les symétries caractéristiques du système cristallin auquel l'édifice appartient.

On obtient donc pour chaque système cristallin une géométrie de maille particulière. La maille étant définie par les paramètres a , b , c et les angles α (angle de b à c), β (angle de c à a) et γ angle de a à b), on obtient pour un système cristallin donné une géométrie de maille définie comme suit :

- *triclinique* : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ quelconques
- *monoclinique* : a, b, c, γ quelconques, $\alpha = \beta = \pi/2$
- *orthorhombique* : a, b, c quelconques, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- *quadratique* : $a = b, c$ quelconque, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- *cubique* : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- *trigonal et hexagonal* : $a = b, c$ quelconque, $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$

(Attention les réseaux et les mailles relevant des systèmes cristallins trigonaux et hexagonaux présentent quelques subtilités que l'on ne peut pas présenter ici.)

On retiendra donc que ce sont les symétries de l'arrangement des atomes qui définissent le système cristallin. Ces mêmes symétries imposeront les caractéristiques de la maille conventionnelle. Il ne faut pas, à l'inverse, déduire le système des seules caractéristiques géométriques de la maille !

1.2 APPLICATION

La figure 4 présente la structure cristalline du composé intermétallique ordonné TiAl (qui fut largement étudié dans l'objectif d'applications aéronautiques).

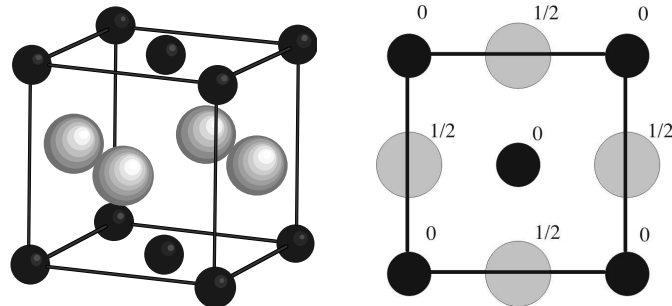


Figure 1 : Structure de TiAl : perspective et projection cotée. Ti en noir, Al en gris ; $a = 4,07\text{\AA}$

Énoncer les caractéristiques géométriques de la maille représentée figure 1.

À quel système cristallin doit-on rattacher cette structure ?

Dessiner une autre maille qui mette en évidence le système cristallin trouvé, sans qu'il puisse y avoir d'ambiguïté sur le choix de ce système.

1.3 QUELQUES AUTRES EXEMPLES

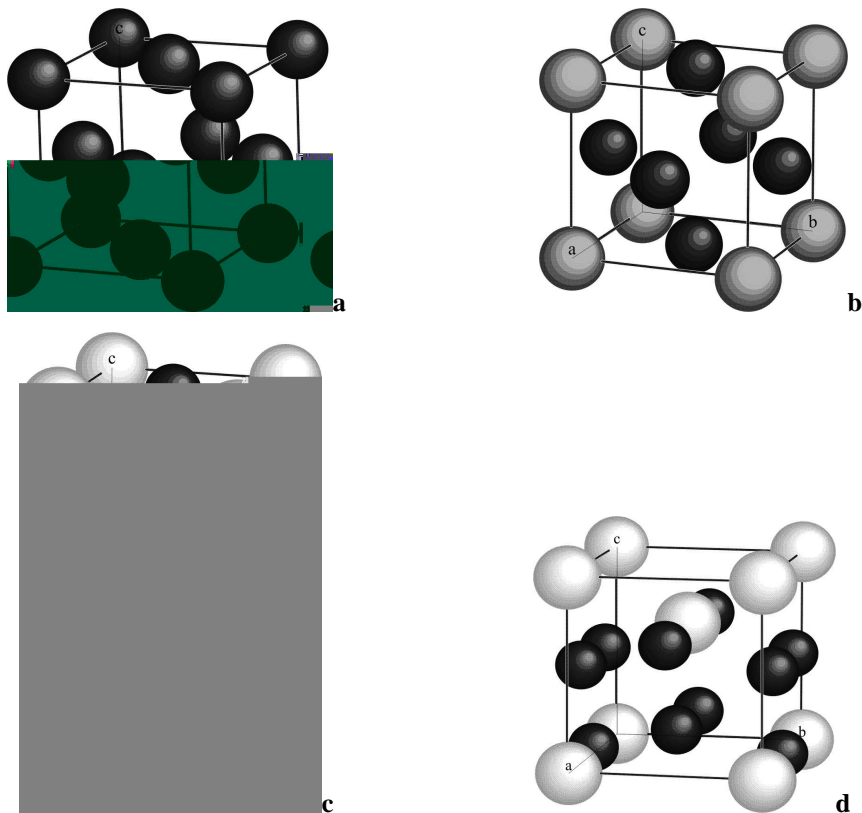


Figure 2 : Mailles de quatre structures différentes. Ni en noir, Al en gris, Nb en blanc.

Les paramètres de ces mailles ne sont pas précisés. Donner, en justifiant la réponse, le système de chacun de ces édifices cristallins.

Donner la formule chimique de chacun des édifices cristallins présentés figure 2. Pour l'édifice cristallin présenté figure 2d, on s'aidera de la projection de la maille orthogonalement à la direction **b** présentée figure 3.

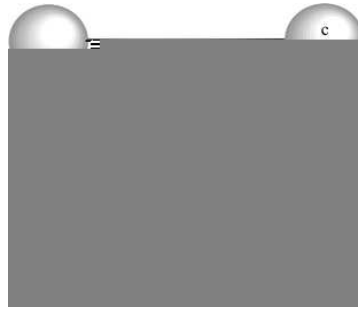


Figure 3 : projection, orthogonalement à **b**, de l'édifice cristallin présenté figure 2d.

Calculer la masse volumique des phases dont les mailles sont présentées figures 2c et 2d.

On donne pour la maille de la figure 2c : **a** = 3,62 Å, **c** = 7,41 Å.

Pour la maille de la figure 2d : **a** = 5,11 Å, **b** = 4,24 Å, **c** = 4,54 Å

Les masses atomiques de Ni et Nb sont respectivement $M_{Ni} = 58,71\text{g}$ et $M_{Nb} = 92,91\text{g}$

2 RESEAU, RANGEES RETICULAIRES, PLANS RETICULAIRES

La structure considérée dans cet exercice est la structure cubique à faces centrées (cfc) qui est la structure de l'édifice cristallin du nickel, présentée figure 2a. D'une manière plus générale, la structure cubique à faces centrées correspond à un édifice cristallin défini par une maille cubique dans laquelle les atomes - tous de même nature - sont placés aux sommets de la maille ainsi qu'au centre de chacune de ses faces.

2.1 RESEAU

Par définition les sommets de la maille sont tous homologues les uns aux autres. Dans la structure cfc, les centres des faces sont-ils homologues aux sommets ?

Même question pour la structure de l'édifice cristallin dont la maille est donnée figure 2b.

2.2 RANGEES RETICULAIRES

Dans cette partie de l'exercice (ainsi que dans la suivante) on ne s'intéressera qu'au réseau CFC sans faire intervenir les atomes. Dans le cas de la structure cfc, cette façon de faire est facile à admettre puisque la structure cfc consiste en un réseau CFC avec un atome sur chaque nœud.

Une rangée réticulaire est une rangée de nœuds. Les indices $[uvw]$, avec u, v, w entiers premiers entre eux, d'une rangée correspondent aux coordonnées d'un vecteur directeur de la rangée exprimé dans la base définie par les arêtes de la maille.

Donner les indices des rangées dont les directions correspondent aux arêtes de la maille, aux diagonales des faces de la maille et aux grandes diagonales de la maille.

2.3 PLANS RETICULAIRES

Un plan réticulaire passe par trois nœuds. L'équation d'un plan réticulaire passant par l'origine du réseau a la forme :

$$hx + ky + lz = 0 \quad [1]$$

Un nœud de coordonnées (p, q, r) appartient donc à ce plan si :

$$hp + kq + lr = 0 \quad [2]$$

Les entiers h, k et l sont appelés indices de Miller de la famille de plans, et sont notés (hkl) .

Vectoriellement, on peut considérer que le triplet (p, q, r) définit la rangée $[pqr]$ passant par l'origine et le nœud de coordonnées (p, q, r) . Dans le réseau CFC (et d'ailleurs dans tout réseau cubique) un triplet (hkl) correspond alors aux coordonnées de la normale au plan vectoriel considéré. Attention cette remarque n'est valable que dans un réseau cubique !

En fait on considère l'ensemble que forment tous les plans réticulaires parallèles à ce plan vectoriel. Pour trouver les indices de Miller de cette famille de plans réticulaires, on s'intéresse en particulier à l'un des deux plans premiers voisins de celui qui passe par l'origine (celui dont l'équation est donnée par [1]).

Son équation s'écrit

$$hp + kq + lr = 1 \quad (h, k \text{ et } l \text{ étant entiers}) \quad [3]$$

Les indices de Miller (hkl) de la famille de plans sont les coefficients de cette équation.

Dans le réseau donner les indices de Miller des familles de plans réticulaires parallèles aux faces de la maille

2.4 PLANS DENSES

On peut montrer que la structure cfc est constituée par l'empilement de plans denses. Ces plans denses sont formés par la juxtaposition des sphères atomiques, chacune d'entre elles étant exactement entourée par six autres sphères accolées chacune à ses voisines. La figure 4 montre deux vues de la structure cfc dans laquelle les plans denses empilés les uns contre les autres ont été colorés successivement en noir, blanc et gris.

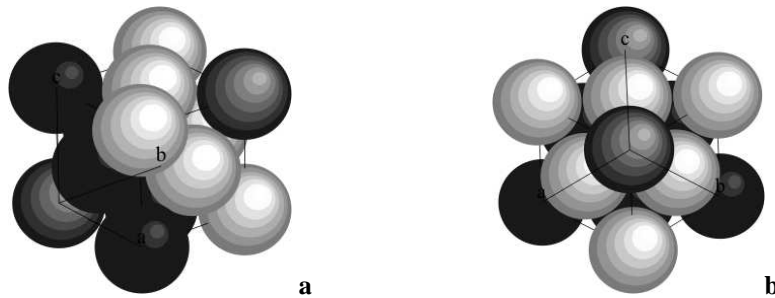


Figure 4 : **a** : Perspective de la maille de la structure cfc mettant en évidence l'empilement des plans denses. **b** vue dans la direction normale à ces plans denses.

Donner, en justifiant, les indices de Miller des familles de plans réticulaires parallèles aux plans denses de la structure cfc.

3 SITES INTERSTITIELS DANS LA STRUCTURE cfc.

Dessiner sur la figure 5 qui présente une maille de la structure cfc, le polyèdre limitant un site interstitiel octaédrique de cette structure.

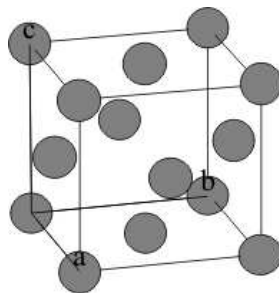


Figure 4 : Structure cfc.

En assimilant les atomes à des sphères qui "se touchent" dans les directions des diagonales des faces, calculer, par rapport au rayon atomique de l'atome constituant le cristal de structure cfc considéré, le rayon maximal d'un atome placé dans ce site interstitiel octaédrique.

Sur la même figure, représenter le polyèdre limitant un site interstitiel tétraédrique.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

K.D. Phan : Cours de Minéralogie, École des Mines de Paris (1990)

K.D. Phan, P.Podvin : Cristallographie Géométrique, Travaux dirigés, et travaux pratiques, École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1995-1999)

D. Fargue, J.P. Hénon, K.D. Phan : Cours de Cristallographie, Diffraction des rayonnements par les cristaux, École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1996)

CHAPITRE II : CRISTALLOGRAPHIE (CORRIGE)

L. NAZÉ

1 : SYMETRIES, SYSTEME CRISTALLIN, MAILLE.

1.2 APPLICATION

La figure 1 de l'énoncé et sa légende, qui ne donne qu'une seule valeur de paramètre permettent de d'affirmer que la maille de TiAl a la géométrie d'un cube : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

La classification en systèmes est basée sur les éléments de symétrie que l'on peut identifier dans l'édifice cristallin. La maille de TiAl met en évidence un axe d'ordre 4 : l'axe passe par les centres des atomes de Ti qui se trouvent au centre de chacune des deux faces supérieures et inférieures de la maille. Une rotation de $\pi/2$ autour de cet axe laisse la structure invariante. Par contre, bien que la maille présente une géométrie cubique, l'agencement des atomes dans l'édifice cristallin ne présente, lui, aucune symétrie d'ordre 3. Le système de TiAl est donc le système quadratique (ou tétragonal). L'axe d'ordre 4 de TiAl est son axe de symétrie principal. La direction de cet axe est également une direction d'axe de symétrie pour les propriétés physiques des monocristaux de TiAl.

La figure 1, qui est la projection (suivant l'arête verticale de la maille en perspective) de quatre mailles adjacentes les unes au autres, permet de vérifier que les centres des atomes de Ti sont tous homologues.

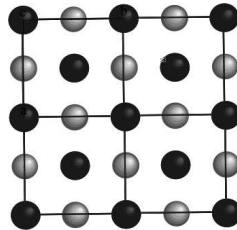


Figure 1 : Assemblage de quatre mailles projeté sur le plan de base de la maille.

On en déduit que l'on peut choisir comme maille le parallélépipède tracé figure 2 dans l'assemblage de deux mailles accolées l'une à l'autre.

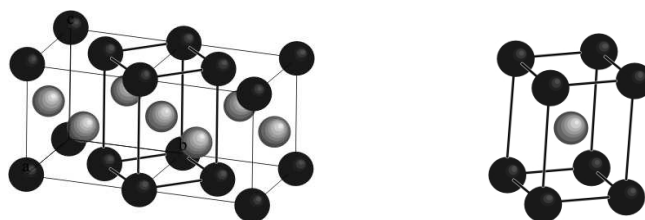


Figure 2 : Assemblage de deux mailles et maille conventionnelle de TiAl

Cette maille met bien en évidence l'axe de symétrie d'ordre 4 et ne présente plus la trompeuse géométrie cubique de la maille proposée dans l'énoncé. Il est à noter d'ailleurs que cette géométrie cubique de la maille n'existe qu'à une température précise : l'anisotropie de la structure se traduit par des coefficients de dilatation thermique différents selon la direction de l'axe d'ordre 4 et selon les directions perpendiculaires à celui-ci.

Enfin, on peut décider de prendre l'origine du réseau au centre d'un atome d'Al et construire la maille présentée sur la figure 3.

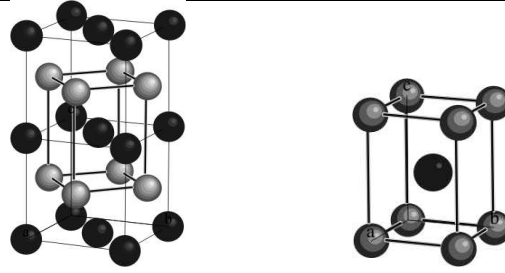


Figure 3 : Assemblage de deux mailles et maille conventionnelle de TiAl

1.3 QUELQUES AUTRES EXEMPLES

La figure 2a de l'énoncé ressemble à la figure 1 (de ce même énoncé) mais cette fois, tous les atomes sont de même nature. Il apparaît alors quatre axes d'ordre 3 qui ont pour directions les grandes diagonales du cube : une rotation de $2\pi/3$ autour de l'un de ces axes laisse invariant l'édifice cristallin. Le système de l'édifice présenté figure 2a de l'énoncé est donc le système cubique.

La structure de la figure 2b de l'énoncé utilise les mêmes sites atomiques que celle de la figure 2a mais la nature des atomes aux centres des faces est différente de celle des atomes aux sommets de la maille. Cependant cet édifice cristallin possède également les 4 axes d'ordre 3 correspondant aux grandes diagonales du cube. Le système de l'édifice présenté figure 2b de l'énoncé est le système cubique.

La structure de la figure 2c de l'énoncé utilise les mêmes sites atomiques que celles des figures 2a et 2b mais il faut cette fois presque deux fois plus de ces sites pour construire la maille. On ne peut plus identifier d'axe d'ordre 3 mais on trouve facilement une direction d'axe d'ordre 4 parallèle à la direction des arêtes verticales de cette maille. Le système est donc quadratique (tétragonal).

La structure de la figure 2d de l'énoncé ne révèle ni axe d'ordre 3, ni axe d'ordre 4. On peut identifier une direction d'axe d'ordre 2 parallèle à la direction **c**, ainsi que deux plans de symétrie dont les normales sont respectivement parallèles à **a** et à **b**. Ces trois directions d'éléments de symétrie binaires permettent de classer cet édifice cristallin dans le système orthorhombique.

L'édifice de la figure 2a correspond à du Nickel pur. Le Nickel adopte la structure cubique à faces centrées (cfc) comme de nombreux métaux purs (Fe γ , Al, Cu, Pb, Au, Ag, Pt).

La maille présentée figure 2b compte :

- 8 atomes d'Aluminium aux sommets de la maille, qui, chacun, se partagent entre les 8 mailles possédant ce sommet en commun.
- 6 atomes de Nickel qui, chacun, se partagent entre les 2 mailles ayant cette face en commun.

Donc $(8 \times 1/8) \text{ Al} + (6 \times 1/2) \text{ Ni} = \text{Ni}_3\text{Al}$

Le décompte des atomes de la maille de la figure 2c s'établit comme suit :

$$[(8 \times 1/8) + 1] \text{ Nb} + [(8 \times 1/2) + (4 \times 1/4)] \text{ Ni} = \text{Ni}_6\text{Nb}_2 \text{ ou } \text{Ni}_3\text{Nb}$$

Le décompte des atomes de la maille de la figure 2d est :

$$[(8 \times 1/8) + 1] \text{ Nb} + [(4 \times 1/2) + (2 \times 1/2) + 2] \text{ Ni} = \text{Ni}_6\text{Nb}_2 \text{ ou } \text{Ni}_3\text{Nb}$$

En effet, les centres des deux atomes de Nickel proches de la base de la maille ne se trouvent pas sur les arêtes parallèles à **a** car si c'était le cas, à cause de la périodicité dans la direction **c**, deux autres atomes de Ni apparaîtraient également sur les arêtes parallèles à **a** de la face supérieure. La figure 3 montre d'ailleurs bien que le centre de ces atomes de Ni ne se trouve pas sur l'arête de direction **a**. Ces deux atomes sont donc comptés comme étant placés sur des faces de la maille et sont donc partagés entre deux mailles.

Les deux édifices cristallins des figures 2c et 2d ont la même composition chimique mais des structures différentes. Ces deux polymorphes de Ni_3Nb s'appellent respectivement γ' - Ni_3Nb et δ - Ni_3Nb .

La masse volumique de γ' - Ni_3Nb s'écrit :

$$\rho_{\gamma'-\text{Ni}_3\text{Nb}} = 2 \cdot [(3 \times M_{\text{Ni}}) + M_{\text{Nb}}] / \mathcal{N}(\mathbf{a}^2 \cdot \mathbf{c}) = 2 \cdot [(3 \times 58,71) + 92,91] / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot [(3,62 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (7,41 \cdot 10^{-8})]$$

$$\rho_{\gamma\text{-Ni}_3\text{Nb}} = 2 \cdot (4,47 \cdot 10^{-22}) / [(3,62 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (7,41 \cdot 10^{-8})] = 2 \cdot (4,47 \cdot 10^{-22}) / 97,10 \cdot 10^{-24} = 9,20 \text{ g.cm}^{-3}$$

et celle de $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$:

$$\rho_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}} = 2 \cdot [(3 \times M_{\text{Ni}}) + M_{\text{Nb}}] / \mathcal{N}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) = 2 \cdot [(3 \times 58,71) + 92,91] / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot [(5,11 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,24 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,54 \cdot 10^{-8})]$$

$$\rho_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}} = 2 \cdot (4,47 \cdot 10^{-22}) / [(5,11 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,24 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,54 \cdot 10^{-8})] = 2 \cdot (4,47 \cdot 10^{-22}) / 98,36 \cdot 10^{-24} = 9,09 \text{ g.cm}^{-3}$$

La phase $\gamma\text{-Ni}_3\text{Nb}$ est plus dense que la phase $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

2 RESEAU, RANGEES RETICULAIRES, PLANS RETICULAIRES

2.1 RESEAU

L'examen d'un assemblage de plusieurs mailles cfc (figure 4) permet de vérifier que l'environnement orienté du centre d'un atome placé au centre d'une face d'une maille est identique à celui du centre d'un atome placé à un sommet d'une maille. Le centre des faces est donc homologue aux sommets de la maille. Le réseau est un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC). Noter que des structures plus "riches" que la structure cfc possèdent un réseau CFC : c'est le cas du Silicium dont la structure, qui est celle du diamant, n'est pas cfc mais dont le réseau est, lui, CFC.

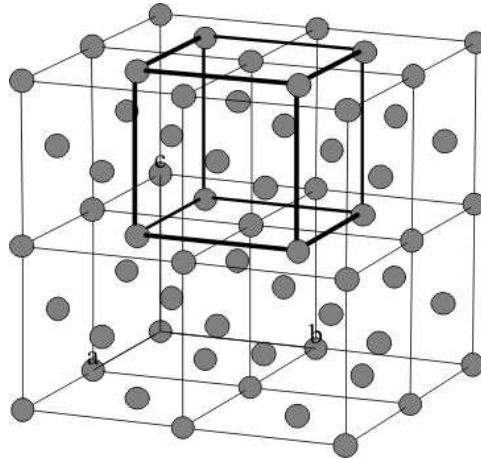


Figure 4 : Assemblage de huit mailles cfc.

Dans le cas de la figure 2b, les atomes aux centres des faces étant de nature différente de ceux aux sommets de la maille, ces centres de faces ne peuvent en aucun cas être homologues aux sommets. Le réseau de Ni_3Al n'est pas CFC. D'ailleurs la structure de Ni_3Al n'est pas une structure cfc. Cette structure qui utilise les sites atomiques de la structure cfc a un réseau cubique "simple" (on dit "cubique primitif"). La structure de Ni_3Al porte différents noms en fonction du système de référencement utilisé. Dans l'ancienne classification des structures intermétalliques ordonnées appelée "Strukturbericht", cette structure a pour symbole " $L1_2$ ". Dans la classification plus récente dite "de Pearson", cette structure est référencée comme la structure de Au_3Cu qui est alors appelée "structure type".

2.2 RANGEES RETICULAIRES

Les indices des directions des arêtes : $[100]$, $[010]$, $[001]$ (ou leurs opposés).

Les indices des directions des diagonales des faces de la maille :

$$[110], [101], [011], [\bar{1}\bar{1}0], [\bar{1}0\bar{1}], [01\bar{1}], \text{ (ou les opposés).}$$

Les indices des directions parallèles aux grandes diagonales de la maille :

$$[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [11\bar{1}], \text{ (ou les opposés).}$$

2.3 PLANS RETICULAIRES

On s'intéresse par exemple à la famille de plans réticulaires parallèle à la face contenant les arêtes **a** et **c**.

La normale à ces plans a pour indices $(0, 1, 0)$.

Cependant l'équation de l'un des deux plans de cette famille voisins de l'origine s'écrit :

$$hp + kq + lr = 1$$

Ce plan passe, en particulier, par les nœuds de coordonnées $(1/2, 1/2, 0)$ et $(0, 1/2, 1/2)$

On en déduit que $h = 0, k = 2$ et $r = 0$.

Les indices de Miller de cette famille de plans sont donc (020) (et non (010) comme l'aurait laissé supposer les coordonnées de la normale à cette famille de plans).

2.4 PLANS DENSES

Sur la figure 4a, on peut remarquer que le plan de cette famille, premier voisin de l'origine passe par les nœuds $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

On en déduit facilement que les indices de Miller de cette famille sont (111) .

On voit d'ailleurs sur la figure 4b que la normale à cette famille de plans est bien $[111]$.

La structure cfc possède, outre quatre axes ternaires caractéristiques du système cubique, trois axes d'ordre 4 de directions respectivement parallèles aux 3 directions des arêtes de la maille.

On en déduit que la famille de plans (111) est équivalente par symétrie aux plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ et $(11\bar{1})$.

La structure cfc possède donc 4 familles de plans denses. Ces familles étant équivalentes par symétrie, elles sont regroupées sous la notation $\{111\}$.

3 SITES INTERSTITIELS DANS LA STRUCTURE cfc.

On identifie facilement un site octaédrique au centre de la maille cubique conventionnelle de la structure cfc (figure 5).

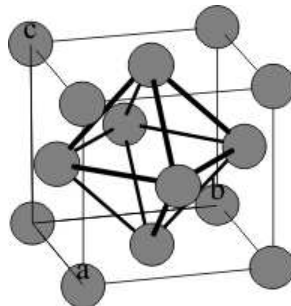


Figure 5 : Site interstitiel octaédrique dans la structure cfc.

Le calcul du rayon maximal de l'atome que l'on peut mettre en site octaédrique dans la structure cfc est aisé :

La sphère inscrite entre les atomes situés aux centres des faces de la maille a pour rayon :

$$R_o = (a - 2R)/2$$

(a étant le paramètre de la maille et R le rayon de l'atome de l'espèce considérée)

Les atomes de la structure étant accolés selon la direction d'une diagonale d'une face de la maille, on déduit que :

$$a \cdot \sqrt{2} = 4R$$

$$\text{d'où } a = 2\sqrt{2}R$$

$$\text{et } R_o = (\sqrt{2} - 1)R$$

Les sites tétraédriques dans la structure cfc sont situés entre 4 atomes premiers voisins (figure 6).

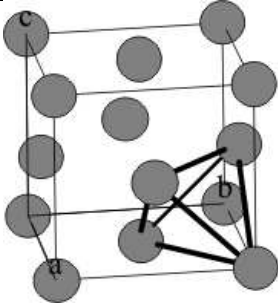


Figure 6 : Site interstitiel tétraédrique dans la structure cfc.