

Chapitre 1

L'ETAT CRISTALLIN

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés des matériaux (des solides entre autres) sont définies par l'arrangement atomique, la microstructure et la nature des liaisons chimiques. L'étude des relations entre ces 3 paramètres constitue la Sciences des matériaux.

Aucun objet ne peut être élaboré sans matériaux. Ainsi, tous les secteurs de l'activité humaine en dépendent, de la puce à l'édification d'un barrage hydroélectrique par exemple. Ci-dessous, nous donnons 3 exemples importants de l'utilisation des matériaux solides.

- a- La ligne haute tension : dans une telle ligne, plusieurs types de matériaux sont nécessaires pour obtenir un système fonctionnel. Ainsi, on y trouve des matériaux conducteurs, isolants, des céramiques, des polymères et du béton.
- b- Les prothèses : la mise au point de prothèses biomédicales utilise des polymères, des céramiques et des métaux.
- c- L'industrie électronique : Le silicium monocristallin est indispensable dans cette industrie. On le retrouve dans les circuits intégrés, les ordinateurs, la robotique, les panneaux photovoltaïques.....

Toute substance peut en principe exister sous 3 états physiques distincts : solide, liquide ou gazeux.

C'est la balance entre l'énergie de cohésion E_{coh} et l'énergie thermique E_{th} qui détermine la nature de l'état physique.

Rappelons que E_{th} résulte du mouvement permanent des atomes et qu'elle est proportionnelle

à la température T , soit $E_{\text{th}} = K_{\text{B}}T$ où $K_{\text{B}} = \frac{R}{N_{\text{A}}}$ avec :

K_{B} : constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

R : constante des gaz parfaits

N_{A} : nombre d'Avogadro

Quant à E_{coh} , elle est définie par l'énergie nécessaire pour dissocier un système en ses éléments constitutifs, comme la dissociation d'une molécule en atomes par exemple.

Rappelons que E_{coh} augmente avec la force de liaison et qu'elle est en première approximation indépendante de la température.

Par conséquent, les changements de phases ainsi que les transitions de structures dépendent de la température.

a- Etat gazeux :

C'est une forme de la matière complètement désordonnée dont la forme limite est représentée par un gaz parfait.

Exemple de gaz parfait : le Néon (Ne) à $P = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 300 \text{ K}$.

Dans ces conditions, chaque atome de Ne a un volume égal à celui d'un cube d'arête $3 \text{ nm} = 30 \text{ \AA}$.

Puisque les interactions sont négligeables, les propriétés physiques du gaz parfait ne dépendent que de la température. (revoir la thermodynamique de M.P1 - P.C1)

b- Etat liquide :

Si on comprime un gaz à une température inférieure à sa température critique, on constate qu'à une pression donnée, le système de particules (atomes ou molécules du gaz) devient hétérogène et que les particules commencent à s'organiser sous forme d'îlots beaucoup plus denses.

Lors de cette transformation (condensation), les particules se rapprochent brusquement et un contact s'établit entre eux pour former, à partir du gaz, un état condensé : le liquide. En même temps, l'énergie cinétique diminue. Ce changement d'état s'accompagne d'un dégagement de chaleur et d'une diminution de l'entropie.

On montre expérimentalement que les liquides sont caractérisés par un ordre à courte distance (ordre local) tout en ayant une densité proche de celle de l'état solide ordonné correspondant.

Cet arrangement partiellement désordonné résulte de la présence d'espaces vides dont la taille peut atteindre les dimensions d'un atome. Le volume total vide dans les liquides peut atteindre 10^3 à 10^4 celui du solide ordonné correspondant.

La mobilité des vides dans les liquides est extrêmement grande et elle est comparable à celles des atomes (ou molécules) dans les gaz. En plus, les espaces vides se déplacent de manière continue, ce qui permet aux liquides de s'écouler sous l'action de forces relativement faibles caractéristiques de leur viscosité.

c- Etat solide :

Quand l'énergie thermique est faible, les mouvements de translation des atomes (ou des molécules) sont difficiles. Par conséquent, ils ont tendance à s'organiser suivant un schéma rigoureux qui fait diminuer au maximum l'énergie potentielle du système. La substance se trouve alors à l'état solide cristallin, qui est la forme ordonnée de la matière (**figure 1**). C'est de loin l'état le plus important pour les matériaux, c'est pourquoi nous allons étudier de façon plus approfondie certains concepts liés à cette structure

Remarque :

Il existe des solides appelés solides amorphes (ou vitreux) où les atomes sont entassés sans un ordre à longue distance. Toutefois, il existe un ordre local. C'est en fait un liquide extrêmement visqueux qui a l'apparence d'un solide. Il est obtenu, généralement, par trempe (refroidissement brutal).

Les solides cristallins (ou encore les cristaux) sont caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict. Ce dernier définit la structure cristalline qui est décrite grâce à deux concepts fondamentaux : le réseau et le motif.

I- Réseau, maille et motif

I.1- Réseau :

Il est constitué par un ensemble de points appelés nœuds, de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau.

Dans le cristal, chaque nœud présente le même environnement pour une direction donnée. Ainsi, une propriété fondamentale des cristaux est la translation. Pour la décrire, les différents nœuds sont définis à partir d'une origine quelconque O par l'équation :

$$\vec{OM} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$$

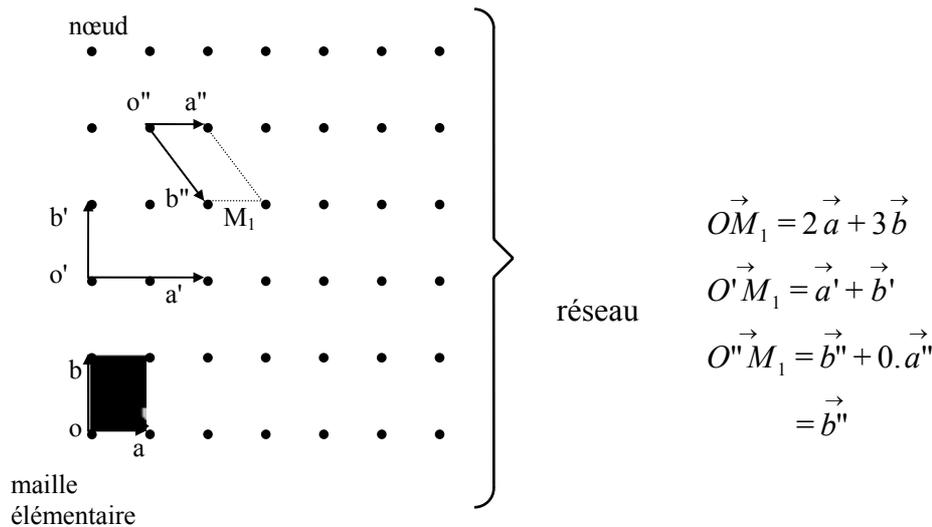
avec $m_i \in \mathbb{Z}$ et non simultanément nuls.

Un réseau est appelé réseau de Bravais du cristal, si à partir de chacun de ses points, on voit le cristal identiquement à lui-même, en structure, en orientation et en composition chimique.

Si O est situé sur un atome, alors chaque point M définit la position d'un atome de la structure cristalline équivalent à l'atome origine.

I.2- Notion de maille :

Ex : réseau à deux dimensions ($c = 0$)



On voit que le réseau peut être défini de plusieurs façons : la maille (\vec{a}, \vec{b}) permet de bâtir le même réseau que les mailles (\vec{a}', \vec{b}') et (\vec{a}'', \vec{b}'') .

La surface des mailles (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}'', \vec{b}'') est la même, par contre celle de (\vec{a}', \vec{b}') est deux fois plus grande.

Les modules des vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont appelés paramètres de la maille.

Opérations de symétrie dans les cristaux :

En plus de la symétrie de translation, on rencontre dans les cristaux, les opérations de symétrie suivantes :

a- la rotation autour d'un axe : On parle d'une rotation d'ordre n si l'angle de rotation nécessaire pour l'identité est égal à $2\pi/n$.

On montre que les seules rotations possibles sont d'ordre : 1 (2π) ; 2 (π) ; 3 ($2\pi/3$) ; 4 ($2\pi/4$) et 6 ($6\pi/6$).

La rotation d'ordre 5 est impossible dans les cristaux, mais existe dans les quasicristaux.

b- La symétrie par rapport à un point, un plan.

c- La combinaison d'une rotation d'ordre n et d'une symétrie/point dite rotation-inversion.

On montre que le nombre de réseaux de Bravais à deux dimensions est égal à 5 :

- Oblique, hexagonal, carré, rectangulaire et rectangulaire centré.

Dans le cas tridimensionnel, la maille élémentaire est constituée de trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} dont les modules forment les paramètres de la maille. On montre que le nombre de réseaux de Bravais est égal à 14. Ces réseaux sont associés aux 7 systèmes cristallins suivants Cubique (3), hexagonal (1), trigonal (1), tétragonal (2), orthorhombique (4), monoclinique (2) et triclinique (1) (voir tableau 2).

Notation de Hermann-Mangium :

- L'axe de rotation d'ordre n est noté par le chiffre n.
- La rotation-inversion d'ordre n est notée par le symbole \bar{n} .
- La réflexion est notée par la lettre (m = $\bar{2}$).

I.3- Motif

Il constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées. En d'autres termes, le réseau ne fait que décrire les symétries de translation du cristal. Par contre, la nature du cristal est définie par son motif.

Ainsi, on peut écrire :

$$\text{Réseau} + \text{Motif} = \text{Cristal}$$

I.2- Notion de maille élémentaire :

Soit un réseau plan formé par une face de la structure NaCl.

(figure 2)

Ici, nous avons choisi trois façons de dessiner la maille : ABCD, EFGH et IJKL.

La maille ABCD est appelée maille simple car elle ne contient des nœuds qu'à ses sommets.

Les deux autres mailles sont des mailles multiples car elles contiennent en plus des nœuds à l'intérieur et sur les bords de la maille.

Si la maille simple contient tous les éléments de symétrie du réseau, on l'appellera maille élémentaire. Sinon, on choisit comme maille élémentaire la plus petite maille multiple faisant apparaître tous les éléments de symétrie du réseau.

Dans le cas du plan cristallin ci-dessus pour le cristal de NaCl, la maille EFGH est la maille élémentaire.

II- Plans réticulaires et indices de Miller

II.1- Définitions

Toute droite passant par deux nœuds constitue une rangée réticulaire.

Tout plan passant par trois nœuds du réseau constitue un plan réticulaire.

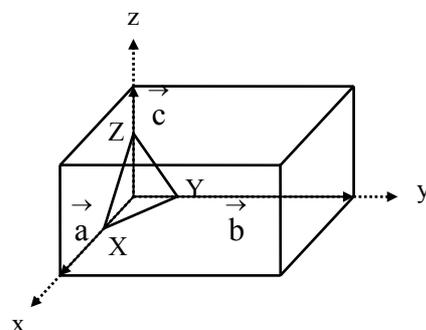
Pour indexer les plans du cristal, on utilise généralement les indices de Miller.

Dans un cristal où la maille est définie par les vecteurs fondamentaux (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}), considérons un plan réticulaire quelconque coupant les trois axes respectivement en (X,0,0) (0,Y,0) et (0,0,Z).

On peut écrire :

$$X = Aa ; Y = Bb ; Z = Cc \quad \text{où } A, B, C \text{ sont des réels.}$$

$$|\vec{a}| = a ; |\vec{b}| = b \text{ et } |\vec{c}| = c : \text{paramètres de la maille.}$$



Si \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont orthogonaux entre eux, alors :

$$\frac{x}{X} + \frac{y}{Y} + \frac{z}{Z} = \frac{x}{Aa} + \frac{y}{Bb} + \frac{z}{Cc} = 1$$

Les indices de Miller h, k et l s'obtiennent en prenant les inverses de A, B et C et en multipliant par un entier n de manière à ce que h, k et l soient entiers et les plus petits possibles

$$h = \frac{n}{A} ; k = \frac{n}{B} ; l = \frac{n}{C}$$

* Si un plan coupe la partie négative d'un axe, l'indice correspondant est négatif et le signe (-) sera placé au-dessus.

* Les indices de Miller sont notés entre parenthèses, soit (hkl).

* (hkl) peuvent désigner un seul plan ou une famille de plans parallèles (**figures 3 et 4**).

Ex: Les plans des faces dans un réseau cubique sont : (100) ; (010) ; (001); ($\bar{1}00$); ($0\bar{1}0$) et ($00\bar{1}$). Les familles de plans équivalents par symétrie peuvent être désignées par des accolades autour des indices de Miller. Ainsi l'ensemble des plans des faces du cube est {100}.

* Les indices de Miller ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) et (hkl) se rapportent à la même famille de plans.

Remarque :

On peut déterminer d'une autre façon les indices de Miller. En effet, considérons par exemple la direction Ox. A partir du nœud choisi comme origine, on compte le nombre de plans parallèles rencontrés sur la distance $\left| \vec{a} \right|$ séparant deux nœuds successifs du réseau. Celui-ci est égal à la valeur absolue de l'indice de Miller h suivant la direction des x. La même procédure est appliquée pour les deux autres directions y et z pour obtenir k et l. C'est le cas de plans orientés perpendiculairement au plan de la page. Ces plans sont représentés par leur ligne d'intersection avec le plan de la figure. Les points de celle-ci représentent les nœuds du réseau. (**figures 5 et 6**)

II.2- Cas particulier d'un réseau hexagonal :

Dans ce cas, on utilise de préférence les indices de Miller-Bravais pour désigner les plans.

La figure (**figure 7a**) représente un réseau hexagonal ayant son axe de symétrie d'ordre 3 perpendiculaire au plan du papier et pris comme axe des z. Bien sûr, les deux autres axes x et y sont situés dans le plan de la figure.

Ici, les vecteurs fondamentaux sont notés \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} .

Bien qu'ayant des indices de Miller différents, les trois familles de plans représentées (110), ($\bar{2}10$) et ($1\bar{2}0$). En effet, elles peuvent se déduire les unes des autres par une simple rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe z.

Dans le but de rendre explicite l'indexation des plans équivalents dans le système hexagonal, on introduit un 4^{ème} vecteur \vec{a}_3 dans le plan \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et un indice supplémentaire i.

Ainsi, on définit les indices de Miller-Bravais (hkil) de la même manière que les indices de Miller (hkl) (**figure 7b**).

Cependant, le nouvel indice i n'est pas indépendant des indices h, k. En effet, la position d'un point dans le plan est totalement définie par deux vecteurs. Alors h, k et i sont liés par :

$$h + k + i = 0.$$

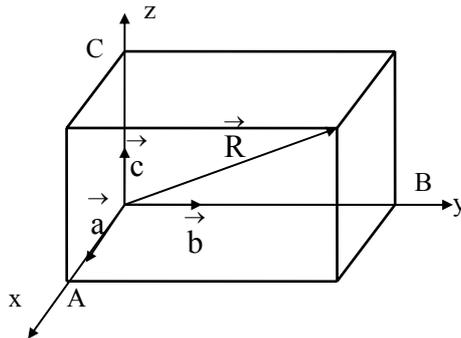
Les trois familles de plans équivalents de la figure ont alors des indices de Miller-Bravais respectivement égaux à $(11\bar{2}0)$; $(\bar{1}\bar{2}10)$ et $(\bar{2}110)$.

On remarque que les indices h, k, i peuvent se déduire les uns des autres par permutation cyclique : on les désigne par l'accolade $\{hkil\}$.

La famille des plans équivalents dessinée dans la figure ci-dessus est représentée par $\{11\bar{2}0\}$.

II.3- Notation des directions :

Soit un vecteur \vec{R} d'origine O et d'extrémité R : $\vec{R} = A \vec{a} + B \vec{b} + C \vec{c}$



Notons $\vec{R}' = 2\vec{R}$ définiront, dans le cristal, la même direction. Par conséquent, la notation de la direction peut se faire par des indices généralement notés u, v, w obtenus en divisant les coordonnées de $\vec{R}(A,B,C)$ par un nombre entier de telle façon que u, v, w soient entiers et les plus petits possibles.

La direction est notée par les indices entre crochets [uvw]. La direction opposée sera, quant à elle, notée $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$.

Ex :

i) Dans le système cubique, les directions :

$[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ sont d'un point de vue cristallographique identiques. Ainsi l'ensemble des directions équivalentes dans le cube est représenté par $\langle uvw \rangle$, soit $\langle 111 \rangle$.

ii) La **(figure 8)** montre la procédure de détermination des indices uvw. Ainsi, l'indice u (v ou w) est égal au nombre de nœuds dans la direction x (y ou z). Dans notre exemple, les directions sont définies dans le plan de la page, d'où $w = 0$.

iii) Dans le système hexagonal, on fait aussi apparaître quatre indices uvjw. Là aussi, on définit (pour garder la cohérence de l'approche) une relation similaire à celle vue pour les indices de Miller-Bravais. Soit $u + v + j = 0$ (**cas de la figure 9**)

L'exemple de la figure 9 montre le cas d'un plan hexagonal avec son axe de symétrie c perpendiculaire au plan du papier.

Le procédé à utiliser n'est pas aussi évident que celui utilisé pour indexer les plans.

Il faut procéder, comme cela est indiqué sur la figure 9, par une sommation des vecteurs en veillant à ce que la relation $u + v + j = 0$ soit vérifiée.

III- Réseau réciproque

Soit \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les vecteurs fondamentaux de la maille du réseau de Bravais du cristal (appelé aussi réseau direct). On définit une maille, de vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* , du réseau réciproque par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

où $V = \left| \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \right|$: volume de la maille du réseau direct.

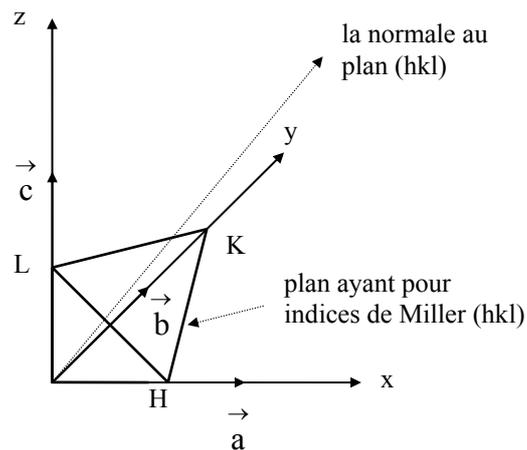
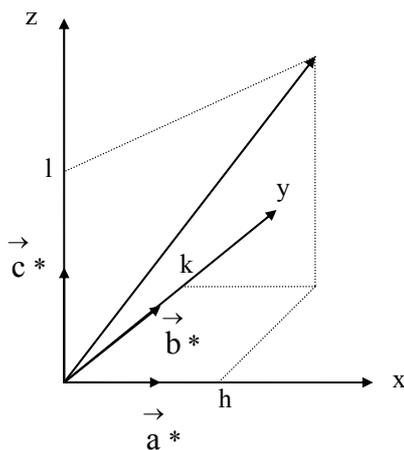
Le réseau réciproque de points bâti à l'aide de cette maille (\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^*) définit l'espace réciproque qui est l'espace dual de l'espace direct.

L'intérêt d'un tel réseau vient de ce que tout vecteur du réseau réciproque

$\vec{r}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est normal au plan réticulaire d'indices de Miller (hkl).

D'après la définition des indices de Miller, le plan (hkl) voisin de l'origine passe par les points

H, K et L situés respectivement en $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ et $\frac{c}{l}$.



Pour démontrer que \vec{r}_{hkl}^* est perpendiculaire au plan HKL, il suffit de montrer que :

$$\vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{HK} = 0 \quad \text{où} \quad \vec{HK} = \vec{OK} - \vec{OH} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$$

$$\Leftrightarrow \left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right) \cdot \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \vec{a}^* \cdot \vec{a} - \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi - 2\pi = 0$$

de même : $\vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{KL} = \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{LH} = 0$

Soit P la projection du point O sur le plan HKL. \vec{OP} a la direction de \vec{r}_{hkl}^* et $|\vec{OP}| = d_{hkl}$.

Calculons $\vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OH}$ en remarquant que OP est la projection de \vec{OH} sur \vec{r}_{hkl}^* .

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OH} &= \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OP} = \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{d}_{hkl} \\ \text{or } \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{OH} &= \left(h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \right) \cdot \frac{\vec{a}}{h} = 1 \times 2\pi \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left| \vec{r}_{hkl}^* \right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

d_{hkl} est la distance qui sépare l'origine du plan d'indice de Miller (hkl). C'est aussi la distance entre deux plans consécutifs de la même famille des plans {hkl}. d_{hkl} est appelée distance interréticulaire.

Remarques :

- i) Le réseau réciproque est indépendant du choix de la maille du réseau direct. Cela résulte de la relation entre tout vecteur du réseau réciproque et les plans du réseau direct.
- ii) Si on construit le réseau réciproque du réseau réciproque, on retrouve le réseau direct.
- iii) On peut définir le réseau réciproque sans le coefficient 2π (c-à-d $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \dots$).

Dans ce cas : $\left| \vec{r}_{hkl}^* \right| = \frac{1}{d_{hkl}}$.

IV- Mise en évidence d'une structure cristalline

IV.1- Principe de détermination des structures

Le pouvoir de séparation d'une radiation électromagnétique dépend de sa longueur d'onde. Ainsi, le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde du visible (en moyenne 500 nm).

On montre, en optique, que le pouvoir de résolution d'un microscope est inversement proportionnel à la longueur d'onde utilisée. C'est pourquoi il faut utiliser des rayonnements qui ont une longueur d'onde voisine ou inférieure à la distance inter-atomique pour voir les atomes. C'est le cas des rayons X, des faisceaux d'électrons accélérés ou encore des neutrons thermiques.

a- Rayons X :

La méthode la plus utilisée pour étudier la structure cristalline est la diffraction des rayons X. Ceux-ci, en raison de leur faible coefficient d'absorption, pénètrent en profondeur dans la matière.

Ce sont des photons d'énergie $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$, soit :

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{12.4}{E \text{ (eV)}} 10^{-7} \text{ m} = \frac{12.4}{E \text{ (KeV)}} \text{ \AA}$$

Les rayons X sont produits par la décélération des électrons dans une cible métallique et par excitation inélastique des électrons internes des atomes de la cible. Le premier mécanisme donne un large spectre continu ; le deuxième donne des pics.

Ex :

- i) Cas d'une cible en cuivre bombardée par des électrons $\rightarrow \lambda = 1.541 \text{ \AA}$ (raie K_{α_1}).
- ii) Cas d'une cible en molybdène bombardée par des électrons $\rightarrow \lambda = 0.709 \text{ \AA}$ (raie K_{α_1}).

b- Neutrons :

La diffraction des neutrons lents constitue également une méthode très intéressante de ce point de vue, mais elle exige des équipements expérimentaux beaucoup plus lourds.

A partir de la relation de Louis de Broglie $\lambda = \frac{h}{P}$, où λ est la longueur d'onde émise par une particule de quantité de mouvement P et sachant que l'énergie du neutron de masse M_n est :

$$E = \frac{P^2}{2 M_n}, \text{ alors } \lambda = \frac{0.28}{\sqrt{E \text{ (eV)}}} \text{ \AA}.$$

Pour $E = 0.08 \text{ eV}$: $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Signalons aussi que les neutrons, à cause de leur moment magnétique, interagissent avec les moments magnétiques des atomes du solide : c'est pour cela qu'on les utilise pour l'étude des matériaux magnétiques. Pour les matériaux paramagnétiques, le neutron réagit avec les noyaux des atomes du solide.

Remarques :

i) En fait, les diffractions des rayons X et des neutrons sont complémentaires : la diffraction des rayons X permet de localiser les atomes lourds, tandis que la diffraction des neutrons est utilisée pour déterminer la position des atomes légers et pour distinguer les atomes de masse voisine.

ii) Il n'existe pas de lentilles efficaces pour réfracter les rayons X ou les neutrons, il est donc impossible dans ces deux cas de reconstituer l'image d'un objet au départ des rayons réfractés comme le font les microscopes optique et électronique. Aussi, il est nécessaire de synthétiser (pour les cas des diffractions de rayons X et des neutrons) l'image du cristal à partir des diagrammes de diffraction par des méthodes d'analyse mathématique.

c- Electrons :

Dans ce cas, la longueur d'onde émise par un électron d'impulsion \vec{P} et d'énergie E est donné par :

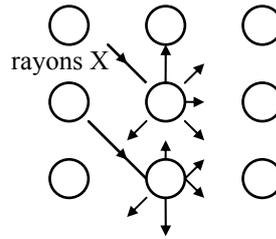
$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{E \text{ (eV)}}} \text{ \AA}$$

Puisque les électrons sont chargés, ils interagissent avec la matière et pénètrent relativement peu dans le cristal. Par conséquent, on les utilise surtout pour l'étude des surfaces et des couches fines des solides. En d'autres termes, comme les faisceaux d'électrons interfèrent de manière importante avec la matière, il est impossible d'analyser par cette technique le cristal en profondeur.

IV.2- Diffraction des rayons X

Lorsqu'une radiation électromagnétique (comme les rayons X) rencontre une particule chargée comme un électron, elle induit un déplacement périodique de cette charge électrique. Celle-ci devient le centre d'une onde sphérique qui se propage de manière isotrope dans toutes les directions de l'espace. La radiation incidente est donc en partie diffusée par la particule chargée.

Dans le cas d'un atome (figure ci-contre), ce sont les électrons entourant cet atome qui entrent en oscillation, et chaque atome peut-être considéré comme le centre d'une onde sphérique dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome. Ces ondes sphériques, qui vont interférer entre elles de manière constructive ou destructive sont à l'origine du phénomène de diffraction.



IV.2-1 Démonstration générale de la loi de Bragg :

- Soit un faisceau incident de longueur d'onde λ et de direction définie par le vecteur unité \vec{S}_0 .

- Considérons un réseau dont les nœuds seuls soient occupés par des atomes.

- Soit \vec{S} le vecteur unité qui définit la direction du faisceau diffracté par un atome du réseau. Pour que le faisceau diffracté ait une intensité appréciable, il faut qu'il y ait (entre les ondes élémentaires diffusées par chaque atome du cristal) un accord de phase sur un plan d'onde normal à \vec{S} .

Calculons la différence de phase entre les ondes diffusées par l'atome situé à l'origine O du réseau et un atome M quelconque du réseau. Les plans d'onde des ondes incidents et diffractés passant par O sont (Π_0) et (Π) .

L'excès du chemin parcouru par le rayon passant par M est égal à δ tel que :

$$\delta = mM + Mn$$

où m et n sont les projections de O sur les rayons passant par M . (**figure 11**)

On a :

$$\left. \begin{aligned} mM &= \vec{S}_0 \cdot \vec{OM} \\ Mn &= -\vec{S} \cdot \vec{OM} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \delta = -\vec{OM} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

La différence de phase cherchée est alors :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = -\left(\frac{2\pi}{\lambda} \vec{S} - \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}_0 \right) \cdot \vec{OM}$$

\vec{K} = vecteur d'onde :
$$\varphi = -\left(\vec{K} - \vec{K}_0 \right) \cdot \vec{OM} = -\Delta \vec{K} \cdot \vec{OM}$$

Pour que les ondes soient en phase, il faut que φ soit un multiple entier de 2π .

Or le vecteur \vec{OM} , qui définit la direction $[uvw]$, est donné par :

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

Exprimons $\Delta \vec{K}$ en fonction de ses coordonnées par rapport aux axes du réseau réciproque :

Soit :
$$\Delta \vec{K} = \vec{K} - \vec{K}_0 = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

D'où :
$$\varphi = -2\pi (hu + kv + lw)$$

φ est donc un multiple de 2π quand l'atome M est un atome quelconque du réseau (c.a.d u, v et w entiers). La condition nécessaire et suffisante est que h, k et l soient des entiers. Donc :

"le rayon parallèle à \vec{S}_0 donne naissance à un rayon diffracté parallèle à \vec{S} si le vecteur $\Delta\vec{K}$ est équipollent à un vecteur qui joint l'origine du réseau réciproque à un nœud quelconque de ce réseau"

Cette condition ci-dessus est une généralisation de la formule de Bragg. En effet, il y a réflexion sélective des rayons X sur un système particulier de plans réticulaires.

On a $|\vec{K}| = |\vec{K}_0|$, le vecteur $\Delta\vec{K}$ est parallèle à leur bissectrice extérieure. Donc \vec{K} a la direction du rayon réfléchi d'un rayon incident (suivant \vec{K}_0) par le plan normale à $\Delta\vec{K}$. Or $\Delta\vec{K}$ doit coïncider avec un vecteur du réseau réciproque \vec{r}_{hkl}^* , ce dernier est perpendiculaire aux plans (hkl) qui sont donc les plans réflecteurs.

Si 2θ est l'angle de diffraction ($2\theta = \angle(\vec{K}_0, \vec{K})$), θ est l'angle d'incidence ou de réflexion sur le plan (hkl).

$$\frac{2\pi}{\lambda} \left| \vec{S} - \vec{S}_0 \right| = \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin\theta$$

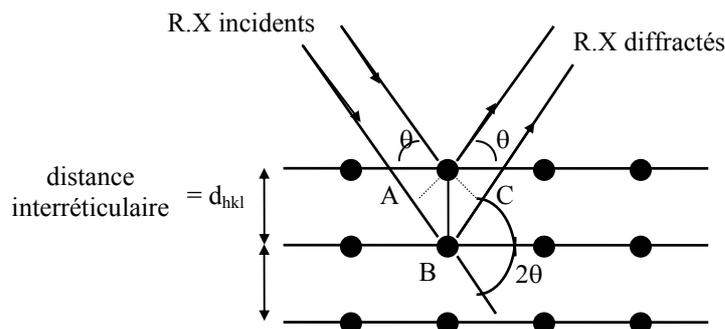
$$\left| \vec{r}_{hkl}^* \right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

et

IV.2-2 Autre démonstration de la loi de Bragg :

Si une radiation électromagnétique frappe un plan réticulaire du cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchi par le plan d'atomes. L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partiel se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence θ . Pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que leur différence de marche δ soit égale à $n\lambda$ ($n \in \mathbb{N}$).



On a : $\delta = n\lambda$ et $\delta = AB + BC = 2 d_{hkl} \sin \theta$

$\Leftrightarrow 2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ c'est la loi de Bragg

IV.2-3 Intensité de diffraction :

Lorsque l'onde touche l'atome M, elle est diffusée de manière élastique ($|\vec{K}| = |\vec{K}_0|$) et isotrope (onde sphérique). Cette diffusion est due à l'excitation des électrons attachés à

l'atome M (comme on l'a signalé auparavant), qui accélérés par cette onde ré-émettent une onde de même longueur d'onde.

Calculons l'amplitude diffusée par tous les atomes M en un point P (un détecteur par exemple) éloigné du cristal avec $\vec{OP} = \vec{R}$. L'onde arrivant en P issue de l'atome (ou encore le centre) diffuseur M a pour forme générale :

$$\psi_{MP} = A'_M \exp i(\vec{K}' \cdot \vec{R} - \omega t)$$

où A'_M est une constante liée au processus de diffusion.

Les ondes diffusées par O et M (ψ_{OP} et ψ_{MP}) présentent un déphasage :

$$\varphi = -(\vec{K} - \vec{K}_o) \cdot \vec{OM} = -\Delta \vec{K} \cdot \vec{OM}$$

D'où la possibilité d'écrire :

$$\psi_{MP} = A' \exp i(\vec{K}' \cdot \vec{R} - \omega t) \exp (i \varphi)$$

et $\psi_P = \sum_M \exp (i \varphi)$: amplitude totale diffusée au point P par tous les atomes M du cristal.

On peut écrire aussi : $\psi_P = A_1 A_2 A_3$

$$\text{Où } A_1 = \sum_1^{N_1} \exp -i2\pi n_1 \Delta k_1 = \frac{1 - \exp(-i2\pi(N_1 + 1)\Delta k_1)}{1 - \exp(-i2\pi\Delta k_1)} \approx \frac{1 - \exp(-i2\pi N_1 \Delta k_1)}{1 - \exp(-i2\pi\Delta k_1)}$$

Le signal mesuré expérimentalement sur le détecteur P est proportionnel à l'énergie transportée par l'onde, soit : $I = I_1 I_2 I_3$ avec $I_1 = A_1 A^*_{1}$:

$$I_j = \frac{\sin^2 \pi N_j \Delta k_j}{\sin^2 \pi \Delta k_j} \quad j = 1, 2 \text{ et } 3$$

"L'intensité $I(\Delta \vec{k})$ est donc nulle dans presque toutes les directions de l'espace sauf dans celles tel que $\Delta \vec{k}$ soit un vecteur du réseau réciproque"(voir figure 11')

La direction de \vec{k}_o (faisceau incident) étant fixe, les faisceaux diffractés "sortent" du cristal dans des directions \vec{k} telle que $\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_o$ soit égale à un vecteur dur réseau réciproque.

IV.3- Notion de zone de Brillouin

$$\text{On a vu que : } \Delta \vec{K} = \vec{K} - \vec{K}_o = \vec{r}^* \Leftrightarrow \vec{K} = \vec{K}_o + \vec{r}^* \Leftrightarrow \vec{K}_o \cdot \frac{\vec{r}^*}{2} = \left(\frac{\vec{r}^*}{2} \right)^2$$

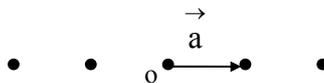
D'où le vecteur d'onde incident doit avoir une extrémité qui s'appuie sur un des plans médiateurs construits entre l'origine et les différents nœuds du réseau réciproque.

Le plus petit volume ainsi défini entourant l'origine est appelé première zone de Brillouin.

Une zone de Brillouin est l'équivalent de la maille élémentaire dans le réseau réciproque.

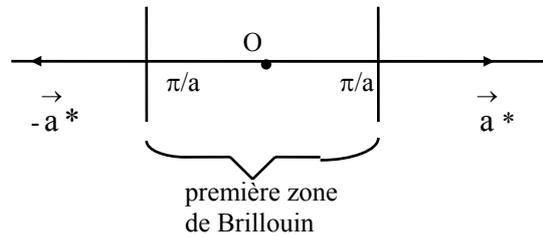
V- Etude de quelques réseaux réciproques et de leurs zones de Brillouin

a- Réseau cristallin linéaire :

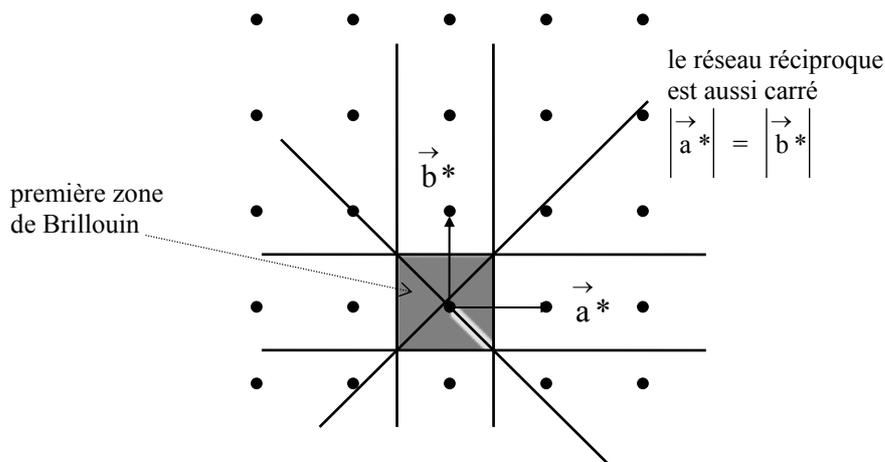
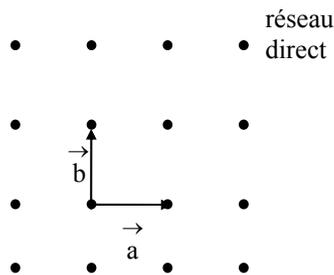


Le vecteur fondamental du réseau direct est \vec{a} .

Le vecteur fondamental du réseau réciproque est \vec{a}^* tel que : $|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{a}$.



b- Réseau cristallin carré :



c- Cas d'un cubique simple : (figure 13)

Soit $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ base des coordonnées cartésiennes,

$$\vec{a} = a \vec{i} ; \vec{b} = b \vec{j} = a \vec{j} \text{ et } \vec{c} = c \vec{k} = a \vec{k}$$

le volume

$$V = \left| \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \right| = a^3$$

De la définition de réseau réciproque, on a :

$$\vec{a}^* \frac{2\pi}{a^3} (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \frac{2\pi}{a} \vec{i}$$

$$\vec{b}^* \frac{2\pi}{a} \vec{j} \text{ et } \vec{c}^* \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

Le réseau réciproque est aussi un réseau cubique simple.

La 1^{ère} zone de Brillouin est le cube d'arête $\frac{2\pi}{a}$. En effet, la 1^{ère} zone de Brillouin est formée par l'espace compris entre les 6 plans perpendiculaires aux vecteurs $\frac{\vec{a}^*}{2}$ et $-\frac{\vec{a}^*}{2}$; $\frac{\vec{b}^*}{2}$ et $-\frac{\vec{b}^*}{2}$, $\frac{\vec{c}^*}{2}$ et $-\frac{\vec{c}^*}{2}$.

d- Cas d'un cubique centrée : (figure14)

On a :

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \\ \vec{b}' &= \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{c}' &= \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\end{aligned}$$

Les vecteurs fondamentaux du réseau cubique centré sont \vec{a}' , \vec{b}' et \vec{c}' . D'où $V = \left| \vec{a}' \cdot (\vec{b}' \wedge \vec{c}') \right| = \frac{a^3}{2}$.

Le réseau réciproque du cubique centré est alors :

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{2\pi}{V} (\vec{b}' \wedge \vec{c}') = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{b}^* &= \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) \text{ et } \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k})\end{aligned}$$

Le réseau réciproque du cubique centré est un réseau cubique à faces centrées.

$$\begin{aligned}\vec{a}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{b}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{c}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k})\end{aligned}$$

Soit hkl des entiers et \vec{r}_{hkl}^* un vecteur de réseau réciproque.

$$\vec{r}_{hkl}^* = h \vec{a}^{*'} + k \vec{b}^{*'} + l \vec{c}^{*'} = \frac{2\pi}{a} \left[(h+1)\vec{i} + (h+k)\vec{j} + (k+l)\vec{k} \right]$$

La zone de Brillouin est le plus petit volume limité par les plans médiateurs des plus petits \vec{r}^* .

Les vecteurs \vec{r}^* les plus petits sont alors les 12 vecteurs suivant :

$$\begin{aligned}\frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{j}) & \text{ soit 4 vecteurs} \\ \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{j} \pm \vec{k}) & \text{ soit 4 vecteurs} \\ \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{k}) & \text{ soit 4 vecteurs}\end{aligned}$$

Dans ce cas, il s'agit d'une forme géométrique régulière à 12 faces : un dodécaèdre régulier (**figure 15**).

Les vecteurs qui joignent l'origine aux centres des faces sont les moitiés des 12 vecteurs ci-dessus.

e- Cas d'un cubique à faces centrées : (figure 16)

A partir de cette figure, on détermine facilement que :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{b}' &= \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{c}' &= \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \end{aligned} \quad V = \left| \vec{a}' \cdot (\vec{b}' \wedge \vec{c}') \right| = \frac{a^3}{4}$$

et

$$\begin{aligned} \vec{a}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \\ \vec{b}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{c}^{*'} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \end{aligned} \quad V^* = \left| \vec{a}^{*'} \cdot (\vec{b}^{*'} \wedge \vec{c}^{*'}) \right| = 4 \left(\frac{2\pi}{aa} \right)^3$$

Le réseau réciproque d'un cubique à faces centrés est un réseau cubique simple.

Ici,

$$\begin{aligned} \vec{r}_{hkl}^* &= h \vec{a}^{*'} + k \vec{b}^{*'} + l \vec{c}^{*'} \\ &= \frac{2\pi}{a} \left[(h - k + l) \vec{i} + (h + k - l) \vec{j} + (-h + k + l) \vec{k} \right] \end{aligned}$$

Les plus petit \vec{r}^* sont données par :

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{j} \pm \vec{k})$$

Soit au total 8 vecteurs.

Les limites de la zone de Brillouin est déterminée par les huit plans médiateurs des huit vecteurs ci-dessus. Mais les coins de cet octaèdre sont tronqués par les plans perpendiculaires aux bissectrices des six vecteurs :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i}) &= \frac{2\pi}{a} (\vec{a}^{*'} + \vec{c}^{*'}) \\ \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{j}) &= \frac{2\pi}{a} (\vec{a}^{*'} + \vec{b}^{*'}) \\ \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{k}) &= \frac{2\pi}{a} (\vec{b}^{*'} + \vec{c}^{*'}) \end{aligned}$$

La première zone de Brillouin est donc un octaèdre (**figure 17**).

VI- Construction d'Ewald

C'est une application des résultats précédents au problème fondamental suivant :

Etant donné un faisceau de longueur d'onde tombant sur un cristal d'orientation donnée, y a-t-il des faisceaux diffractés et quelles en sont les directions?

A partir d'un point O, nous traçons le vecteur $\vec{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S}_0$, de longueur $\frac{2\pi}{\lambda}$ parallèle au rayon incident.

L'extrémité de \vec{K} , parallèle à un rayon diffracté quelconque issu de O et de longueur $\frac{2\pi}{\lambda}$, est

situé sur la sphère de centre O et de rayon $\frac{2\pi}{\lambda}$. On l'appelle sphère d'Ewald ou sphère de réflexion. **(figure 12)**

Prenons l'extrémité de \vec{K}_0 , S_0 comme origine du réseau réciproque. Soit un point de la sphère d'Ewald, le vecteur $\Delta\vec{K}$ est égal à $\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0)$.

Pour qu'il y ait un rayon diffracté, il faut que $\Delta\vec{K}$ coïncide avec un nœud du réseau réciproque, soit $\Delta\vec{K} = \vec{r}^*$.

"Les rayons diffractés correspondent aux nœuds du réseau réciproque situés sur la sphère d'Ewald. Leur direction est celle de la droite joignant ces points au centre de la sphère"

Quand le cristal est dans une position quelconque, il n'y a pas nécessairement de nœuds du réseau réciproque à la surface de la sphère d'Ewald. Il n'y a donc pas de rayons diffractés.

Cette construction d'Ewald permet de trouver géométriquement les rayons diffractés. C'est donc une méthode générale pour le calcul de la figure de diffraction.

VII- Facteur de structure

Soit un cristal dont la maille comprend n atomes $A_1, A_2, \dots, A_j, \dots, A_n$. La position de l'atome A_j est donnée par :

$$\vec{OA}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} = \vec{r}_j$$

\vec{a}, \vec{b} et \vec{c} : vecteurs fondamentaux du réseau direct.

A chaque famille de plans réticulaires sera attaché un nombre proportionnel à l'amplitude du faisceau diffracté : c'est le facteur de structure.

En notation complexe, une onde est représentée par : $A e^{i\varphi}$ Où A et φ sont respectivement l'amplitude et la phase de l'onde.

Soit f_j le coefficient de diffusion atomique ou facteur de forme associé au pouvoir diffusant du $j^{\text{ème}}$ atome de la maille.

Pour les rayons X, le pouvoir diffusant dépend uniquement des électrons de l'atome. f_j fait intervenir le nombre et la distribution des électrons dans l'atome j, ainsi que la longueur d'onde des rayons X utilisés. On montre que l'onde diffractée par l'atome j et ses N homologues est donnée par :

$$N f_j a_e e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = N f_j a_e e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

où a_e est l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre. L'onde diffractée par le cristal est la somme des ondes ci-dessus correspondant aux n atomes de la maille, d'où :

$$A = N a_e F_{hkl} \exp(i \vec{\Delta K} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{avec : } \vec{\Delta K} = \vec{K} - \vec{K}_0 = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$\text{D'où} \quad F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

où F_{hkl} est le facteur de structure pour la réflexion sur le plan d'indices (hkl).

L'intensité du faisceau diffracté est donnée par $|F_{hkl}|^2$, soit :

$$F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = \sum_j \sum_q f_j f_q^* e^{-2i\pi[h(x_j - x_q) + k(y_j - y_q) + l(z_j - z_q)]}$$

Remarques :

* F_{hkl} dépend de l'origine choisie pour la maille du réseau direct.

* $|F_{hkl}|^2$ ne dépend pas de l'origine choisie pour la maille du réseau direct, car seules interviennent les distances mutuelles entre les atomes du motif.

* Si $F_{hkl} = 0$, le faisceau diffracté par le nœud situé en (hkl) disparaît.

* Le calcul du facteur de structure proposé ci-dessus suppose que les atomes sont situés sur des positions cristallines idéales (c.a.d fixes). En réalité, ces atomes sont en oscillation (autour de cette position d'équilibre" sous l'effet de la température (voir chapitre 3). Ce décalage par rapport à la position idéale brouille les interférences issues du phénomène de diffraction. En effet, il faut remplacer \vec{r}_j par $\vec{r}_j + \vec{\rho}_j$ où $\vec{\rho}_j$ est l'écart par rapport à la position idéale. On montre que l'agitation thermique ne supprime pas le phénomène de diffraction mais diminue l'intensité des pics de diffraction.

VIII- Structures cubiques et hexagonale :

La **figure 18** décrit la structure à empilement maximal pour des sphères (atomes) de même diamètre. Cette structure peut se construire par empilement successif des couches d'atomes sphériques. A la figure 18(a), on observe que les atomes occupent les nœuds du plan réticulaire d'un réseau hexagonal. Chaque atome est donc en contact avec 6 voisins qui occupent les sommets d'un hexagone régulier. L'introduction d'une deuxième couche à entassement maximal s'obtient en plaçant les atomes dans les creux formés par chaque groupe de 3 atomes de la première couche. On observe à la figure 18(b) que seulement 50 % des creux de la première couche sont occupés par les atomes de la deuxième couche. Cette dernière couche fait apparaître l'existence de 2 espèces de creux désignés à la figure 18(b) par les sigles a et c. Nous utiliserons les lettres A et B pour représenter les atomes de la première et de la deuxième couche.

Il existe donc deux possibilités de placer les atomes de la troisième couche. On peut mettre ceux-ci dans les creux de type a au-dessus des atomes de la première couche. On obtient ainsi la structure (1) de la figure 18(c) qui est une structure hexagonale compacte (hc) et qui se caractérise par une alternance des couches composées de sphères en position ABABAB... Dans cette structure hexagonale à empilement maximum, les atomes des couches A occupent les nœuds d'un réseau hexagonal (plan 0001) (**figure 19**). Les atomes des couches B occupent les nœuds d'un second réseau hexagonal interpénétré et parallèle au premier. D'un point de vue cristallographique, le motif élémentaire de cette structure cristalline est constitué par 2

atomes : un atome de la couche A et un atome de la couche B comme cela est indiqué à la figure 19(b) par des sphères noires.

Il existe une seconde configuration aussi compacte que la hc. Celle-ci s'obtient en plaçant les sphères de la troisième couche dans les creux c situés au-dessus des creux non occupés de la première couche (figure 20(b)). On obtient alors un empilement à trois couches ABC superposées, avec décalage successif et différent avant la reprise de la couche A. Cet empilement est donc caractérisé par la séquence ABCABC.. La structure (2) de la figure 18c montre que cet empilement correspondant à une structure cubique à faces centrées (cfc) dont la diagonale [111] est perpendiculaire aux plans compacts (111) (**figure 20**). Cette structure comporte un seul atome par motif et 4 atomes par maille.

Pour chacune de ces deux structures compactes hc et cfc, le nombre d'atomes premiers voisins d'un atome considéré est 12. On définit dans les 2 cas un nombre de coordination $NC=12$. Pour les atomes de même diamètre, il n'y a pas de structure plus compacte que celle de ces deux cristaux. On montre facilement que le taux de remplissage (ou facteur de compacité est égal à 0.74 (Voir T.D et T.P.)

Il existe une troisième structure cristalline fréquemment observée dans les métaux (voir **tableau 3**): c'est la structure cubique centré (cc) qui est moins compacte que les structures hc et cfc. En effet le taux de remplissage est de 0.68 et la maille élémentaire contient 2 atomes.

IX- Sites interstitiels

Dans les réseaux cristallins, les espaces vides situés entre les atomes sphériques constituent les sites interstitiels. Ces sites peuvent servir de logement pour des atomes de petit diamètre comme dans certains alliages ou lors de la formation des composés entre atomes de différentes tailles (Na et Cl par exemple). Il existe deux types de sites interstitiels: les sites tétraédriques et les sites octaédriques qui peuvent être mis en évidence dans la structure cfc par exemple (**figure 21**).

Les **sites tétraédriques** (figure 21(a)) sont formés par empilement compact de 4 sphères dont les centres constituent les sommets d'un tétraèdre. Les sites tétraédriques se forment lorsqu'on dispose une seconde couche sur un plan à entassement maximum (figure 18b). Chaque sphère de la couche B est en contact avec 3 sphères de la couche A. Ces 4 sphères délimitent un interstice tétraédrique.

Les **sites octaédriques** (figure 21(b)) sont formés par 6 sphères disposés suivant les sommets d'un octaèdre. Le dépôt de la couche B sur la couche A (figure 18(b)) laisse vacant 50 % des creux de la première couche. Signalons que ces sites tétraédriques et octaédriques existent aussi dans d'autres types de structure cristalline.

X- Etude de quelques réseaux cristallins

a) Réseau cubique à faces centrées :

La maille cubique d'arête a comprend 4 nœuds, le sommet et les centres de chaque face du

cube: $000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

La maille élémentaire vraie est 4 fois plus petite que la maille cubique et ne comprend qu'un nœud par maille (à vérifier en T.P.).

Le calcul du facteur de structure F_{hkl} des plans (hkl) montre que les réflexions sur les plans (hkl) s'annulent quand h,k,l sont de parité mixte. Si tous les indices sont pairs, alors $F_{hkl} = 4f$. C'est le cas du KBr et KCl qui ont une structure cfc. Leurs spectres de rayons X ne contiennent que des raies provenant de plans ayant tous les indices de Miller, soit pairs, soit impairs (voir Kittel P. 80).

Etant donné le grand nombre de cristaux simples dont le réseau est cfc, l'importance de ce système est très grande. Citons par exemple parmi les éléments, de nombreux métaux comme l'argent, l'aluminium, l'or, le cuivre, le nickel, le plomb, le platine, etc...et de très nombreux composés importants (halogénures alcalins, oxydes MgO, NiO, etc.).

Remarque :

Dans la structure diamant, à chaque nœud de la maille élémentaire est associé un motif de 2 atomes en position (0,0,0) et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Ainsi, elle est formée de 2 réseaux C.F.C. déplacés

l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale. C'est le cas par exemple du silicium, matériau utilisé à plus de 90 % dans les circuits électroniques. C'est le cas aussi des matériaux binaires comme le CdS et l'AsGa où un des réseaux est occupé par les atomes d'une espèce et le second par ceux de l'autre espèce.

b) Réseau cubique centré :

La maille cubique comprend 2 nœuds, le sommet et le centre du cube: 000, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Ce réseau est aussi un réseau simple où tous les atomes jouent le même rôle car ils ont un entourage identique. La maille élémentaire réelle a un volume moitié de celui du cube (à vérifier en T.P.). Le facteur de structure est donné par :

$$F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] - i f \left[\sin(0) + \sin 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right]$$

Les termes en sinus sont nuls. $F_{hkl} = 2f$ quand h+k+l est pair. $F_{hkl} = 0$ quand h+k+l est impair. Le sodium a une structure cc. Son diagramme de diffraction des rayons X contient des raies comme (200) ou (110)... mais pas de raies (100) ou (221).

Dans le réseau réciproque, un nœud sur 2 disparaît. Quelques corps simples cristallisent dans ce système : les métaux alcalins, le tungstène, etc.

c) Réseau hexagonal :

Le réseau hexagonal a un axe de symétrie sénaire. La maille est construite sur 2 axes égaux \vec{a}_1 et \vec{a}_2 faisant un angle de 120° et un axe \vec{c} normal au plan des deux premiers. Le réseau est défini par deux paramètres a et c, longueurs de \vec{a}_1 et \vec{c} .

Dans le plan de base, il existe un troisième axe \vec{a}_3 à 120° de \vec{a}_1 et \vec{a}_2 qui joue exactement le même rôle.

En ce qui concerne le réseau réciproque, les vecteurs \vec{a}^* et \vec{b}^* ont la même longueur soit $\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$.

Quant au vecteur \vec{c}^* , il vaut $\frac{2\pi}{c}$. Le réseau réciproque est aussi un réseau hexagonal mais ses axes ne sont pas parallèles aux axes du réseau direct. On passe de l'un à l'autre par une rotation de 30° autour de l'axe sénaire.

On montre que la distance inter-réticulaire d_{hkl} est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

La succession des plans dépend donc de la valeur de $\frac{c}{a}$.

Remarque : On peut, pour rapporter le réseau hexagonal à un trièdre trirectangle, prendre les 3 vecteurs fondamentaux suivants : $2\vec{a}_1 + \vec{a}_2, \vec{a}_2, \vec{c}$: la maille est un parallélépipède rectangle à base centrée contenant 2 nœuds, le sommet et le milieu de la base. Dans ce système, il y a un type de cristal de grande importance : la structure hexagonale compacte. La maille élémentaire contient 2 atomes de coordonnées 000 et $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$. A mi-distance entre 2 plans (0001) successifs du réseau simple est intercalé un réseau plan hexagonal identique qui se projette au centre de 3 des 6 triangles équilatéraux que forment un nœud et son entourage de 6 voisins. On vérifie aisément que les 2 atomes n'ont pas le même entourage : ce n'est donc pas un réseau simple.

Le facteur de structure du réseau hexagonal compacte est :

$$F_{hkl} = f \left\{ 1 + \cos 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) - i \sin 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right\}$$

Les seuls plans pour lesquels il s'annule sont ceux pour lesquels $(h+2k)$ (ou $(h-k)$) est multiple de 3 et l impair. Mais il n'a pas la même valeur pour tous les autres nœuds. On vérifie que :

Pour $h+2k = 3n$ et l pair, $F_{hkl} = 2f$.

Pour $h+2k \neq 3n$, $|F_{hkl}| = f$ pour l pair et $|F_{hkl}| = \sqrt{3} f$ pour l impair.

Le magnésium, le zinc, notamment cristallisent dans ce système.

XI- Défauts de structure :

Dans les cristaux réels, la périodicité géométrique parfaite des atomes n'est jamais réalisée. Premièrement, les atomes du cristal ne sont jamais fixes sur leurs sites cristallins. Ils sont animés de mouvement d'oscillations dont l'amplitude varie avec la température (objet du chapitre 3).

On rappelle qu'un cristal est illimité. Un monocristal est défini comme étant une portion du cristal.

Deux types de défauts existent dans les monocristaux :

a) Défauts de structure :

-**Défauts ponctuels** : ces derniers ont un rôle important dans la technologie des semiconducteurs par exemple. En effet, ils interviennent dans le phénomène de diffusion des atomes étrangers dans le cristal. Selon Frenkel, un atome peut quitter son site (à partir d'une certaine valeur de l'énergie) sous l'effet de la température et se loger en position interstitielle. La place vide est alors appelée lacune (voir figure 22): C'est un défaut de Frenkel. Le nombre de défauts va donc dépendre de la température. Quand la température baisse, les atomes reprennent leurs places initiales. Les lacunes peuvent aussi apparaître suite à une migration des atomes vers la surface par exemple : On parle alors de défauts de Schottky sans se loger en interstice.

-**Défauts non ponctuels** : Quand on soumet un cristal à une contrainte mécanique (compression, torsion...) on constate en premier une déformation élastique (déformation réversible), puis une déformation plastique (déformation irréversible) et enfin la rupture. Un cristal est toujours obtenu par solidification d'un bain. Les conditions techniques et mécaniques de cette solidification ont une influence majeure sur la qualité du cristal. Généralement des gradients locaux de température ou de tension mécanique induisent des défauts géométriques comme les dislocations (voir figure 23).

b) Défauts de composition :

Un cristal n'est jamais chimiquement parfait car les corps qui le forment ne sont jamais purs à 100 %. Une purification très poussée conduit à une proportion d'impuretés $> 10^{-6}$ (10^6 atomes pour un atome d'impureté). Ces atomes étrangers peuvent occuper soit des positions d'interstice ou de substitution (en comblant les lacunes). Des purifications physiques peuvent améliorer la pureté d'un cristal jusqu'à 10^{-10} .

Ces impuretés peuvent avoir un rôle positif. C'est le cas de leur incorporation volontaire et de manière contrôlée dans les semi-conducteurs par exemple (opération appelée dopage) car un semi-conducteur sans dopage ne présente qu'un intérêt très limité.