Réseau ponctuel: est un ensemble infini triplement périodique de points appelés **nœuds**

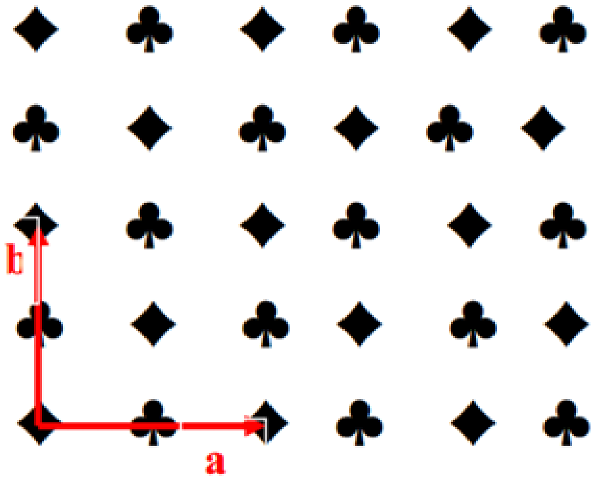
Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$) non coplanaires et non colinéaires :

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

Réseau monodimensionnel $\vec{R} = u\vec{a}$

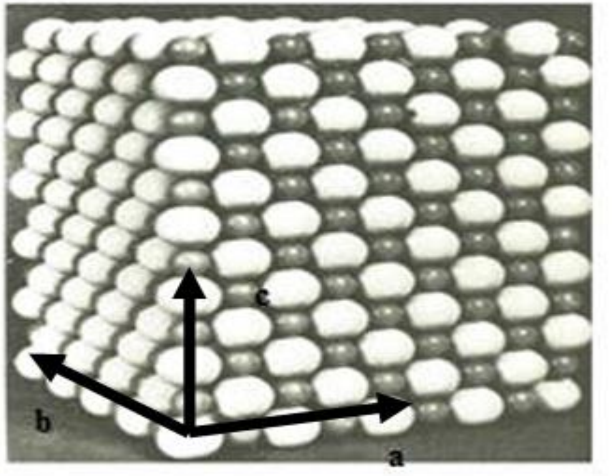
Réseau bidimensionnel

2 directions $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b}$



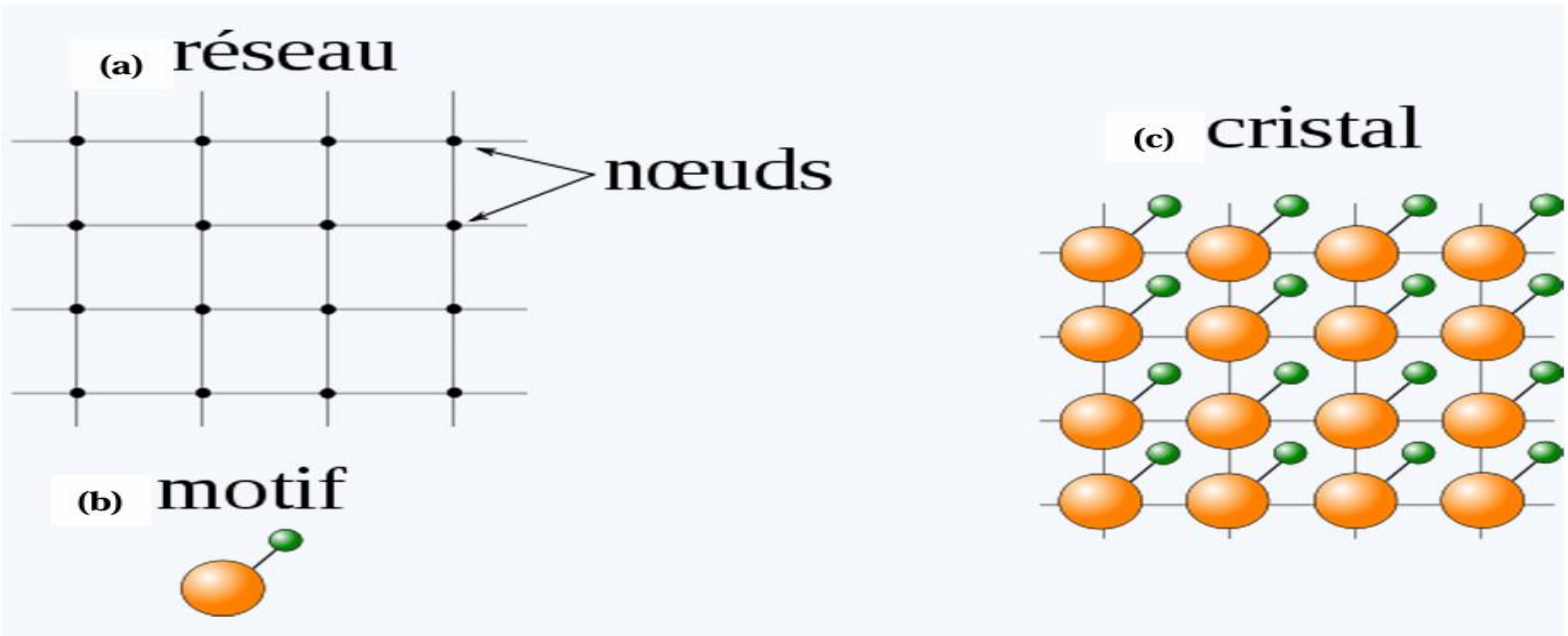
Réseau tridimensionnel

3 directions $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$



Le motif ou groupement formulaire Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

Le réseau cristallin (structure cristalline) est la répétition infinie et périodique de motifs par l'application d'un vecteur de translation au motif

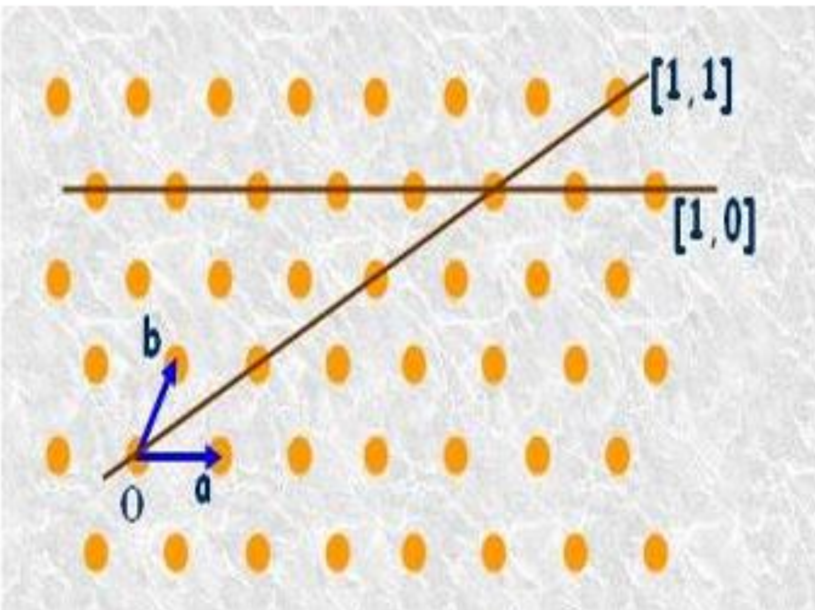


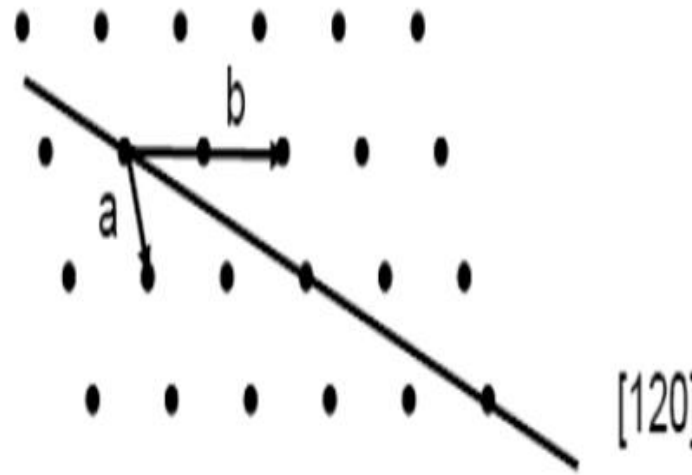
Cristal = réseau + motif

Rangée réticulaire

Une rangée réticulaire est toute droite passant par deux nœuds.

Elle est portée par le vecteur : $\overrightarrow{R_{uvw}} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

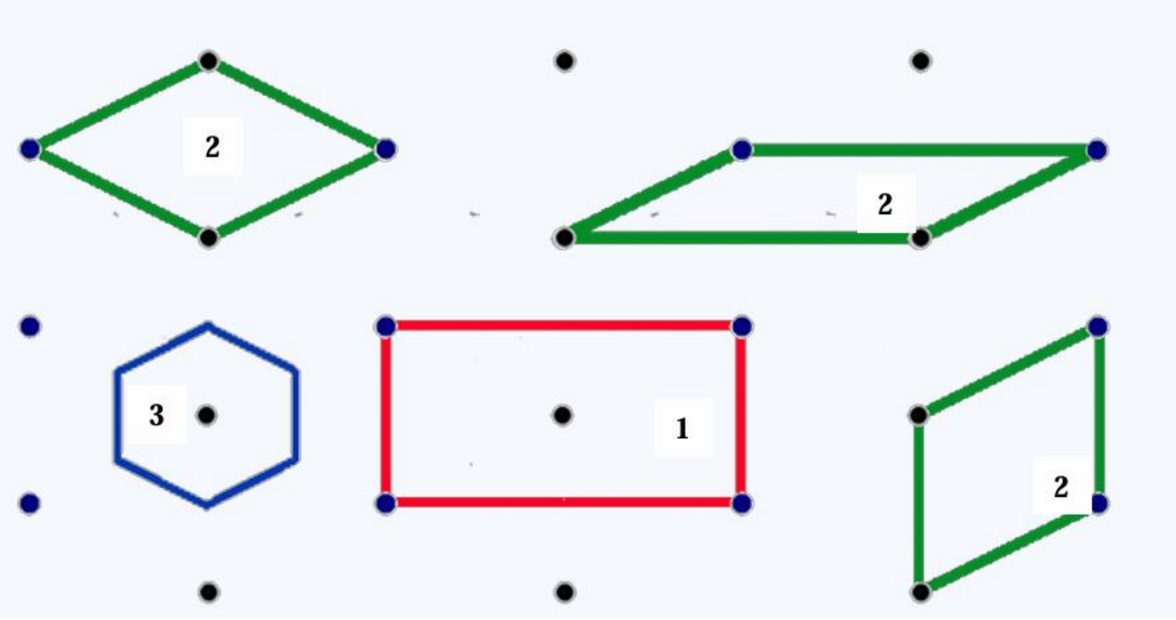




Rangées // et équidistantes sont identiques et constituent familles de rangées, **R [uvw]**

Maille: du point de vu physique, une maille est le plus petit groupement de constituants (atomes, ions ou molécules) suffisant pour décrire tout le cristal.

<u>Réseau 2D:</u> la maille est représentée par un **parallélogramme**(losange , carré, rectangle). 2 paramètres linéaires a et b et 1 paramètre angulaire (angle entre les deux vecteurs)

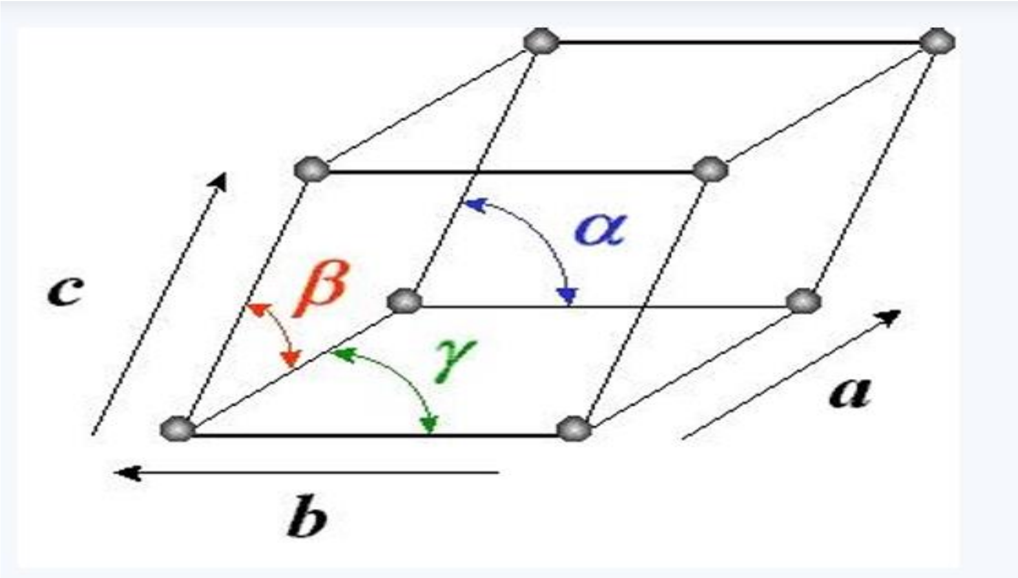


On distingue deux types de mailles, simple et multiple :

a- Une maille simple contient seulement des nœuds aux sommets de la maille **(un nœud au sommet est compter 1/4)** .

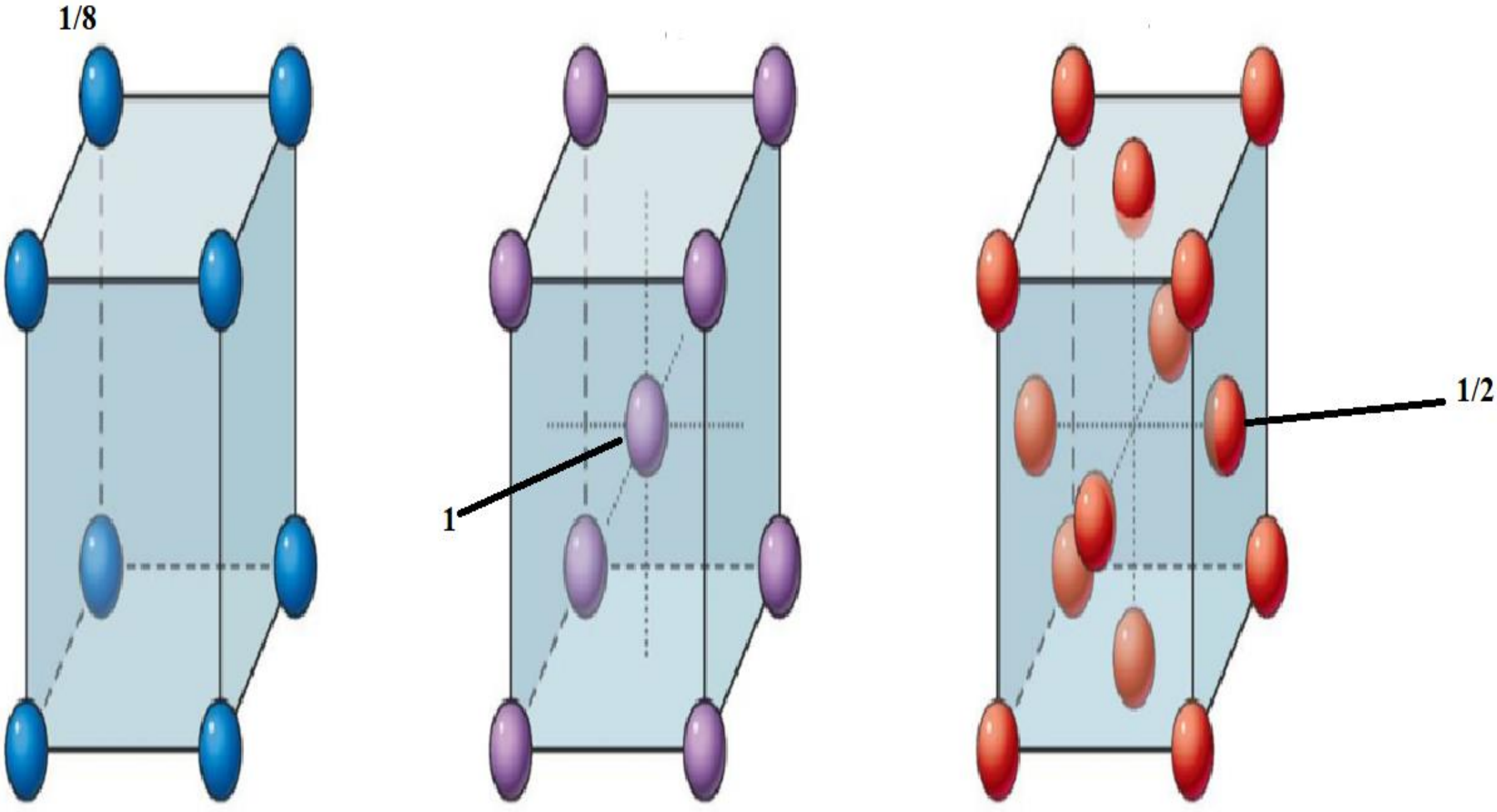
b- Une maille multiple en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre de la maille **(compter 1)** , soit aux centres de toutes les arêtes **(un nœud est compter ½).**

Réseaux à trois dimensions 3D: la maille est un **parallélépipède** (polyèdre à 6 faces), 3 paramètres linéaires a, b et c et 3 paramètres angulaires α, β et γ)



a- Une maille simple contient seulement des nœuds aux sommets de la maille **(chaque sommet est compter 1/8).**

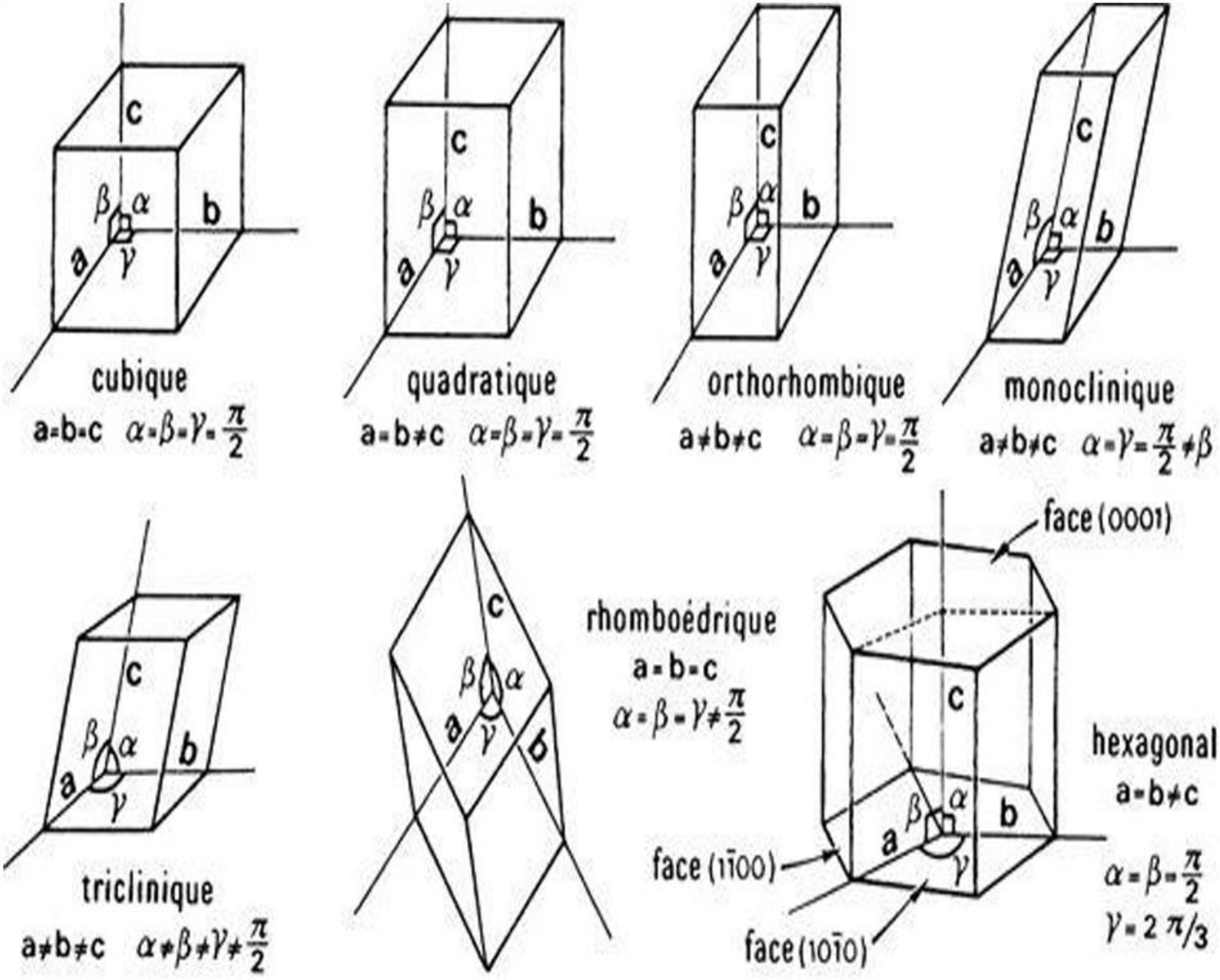
b- Une maille multiple en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre du volume **(compter 1),** soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées **(compter ½)** soit au milieu des arêtes **(compter ¼)**


1/8
1
1/2

Comment caractériser une structure cristalline?

- **La population (multiplicité d'une maille):** le nombre de motif (z) par maille.
- **La compacité:** le volume occupé par les entité sur le volume totale de la maille ($C = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}}$)
- **La masse volumique du matériau:** masse de la maille /volume de la maille ($\rho = \frac{masse_{maille}}{V_{maille}}$)
- **Coordinence:** La coordinence d'un atome dans un cristal est le nombre d'atomes, molécules ou ions voisins les plus proches dans les trois directions.

Les 7 systèmes cristallins sont engendrés par les différentes combinaisons possibles d’un côté entre les paramètres linéaires (a, b et c) et de l’autre côté entre les paramètres angulaires (α, β et γ). Ainsi dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de base, 7 briques élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux. Toutefois, si leurs formes sont semblables d'un minéral à l'autre, elles varient par leurs dimensions. Longueur, largeur, hauteur d'une maille sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline.


c
β
α
b
a
γ
cubique
a=b=c α=β=γ=π/2
c
β
α
b
a
γ
quadratique
a=b≠c α=β=γ=π/2
c
β
α
b
a
γ
orthorhombique
a≠b≠c α=β=γ=π/2
c
β
α
b
a
γ
monoclinique
a≠b≠c α=γ=π/2≠β
c
β
α
b
a
γ
triclinique
a≠b≠c α≠β≠γ≠π/2
c
β
α
a
γ
b
rhomboédrique
a=b=c
α=β=γ≠π/2
face (0001)
c
β
α
b
a
γ
hexagonal
a=b≠c
α=β=π/2
γ=2 π/3
face (1$\bar{1}$00)
face (10$\bar{1}$0)

Tous les systèmes possèdent une forme primitive P, mais pas obligatoirement toutes les autres formes dérivées. Voici la liste des réseaux acceptés par chaque systèmes :

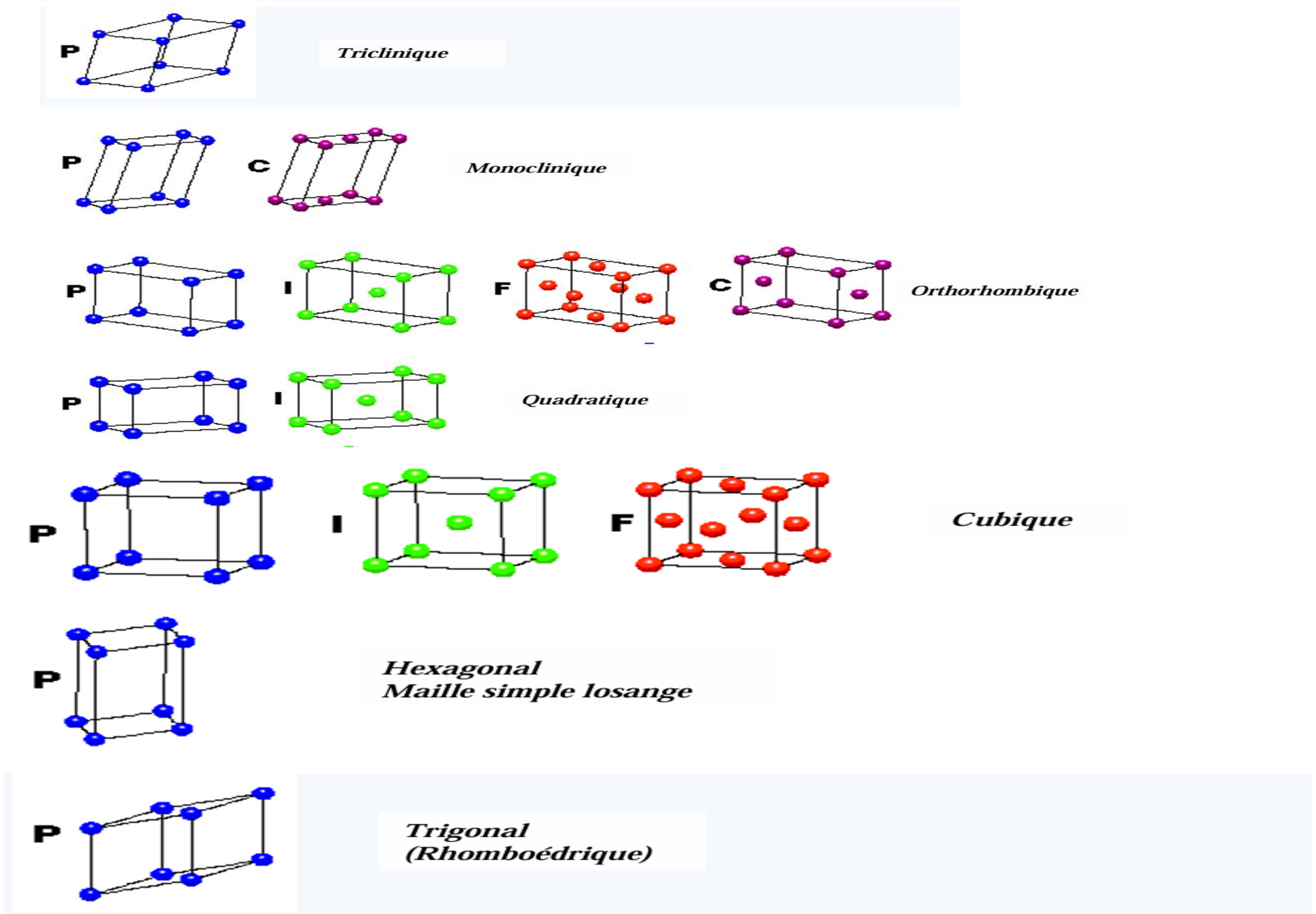


Figure 10. Les 14 réseaux de *Bravais*

Tous les systèmes possèdent une forme primitive P, mais pas obligatoirement toutes les autres formes dérivées. Voici la liste des réseaux acceptés par chaque systèmes :

cubique : P, I et F (3 réseaux)

quadratique : P, I (2 réseaux)

orthorhombique : P, I, F, A (ou B ou C) (4 réseaux)

monoclinique : P, A (si a ^{1} 90°) (2 réseaux)

triclinique : P (1 réseau)

rhomboédrique : P (ou R) (1 réseau)

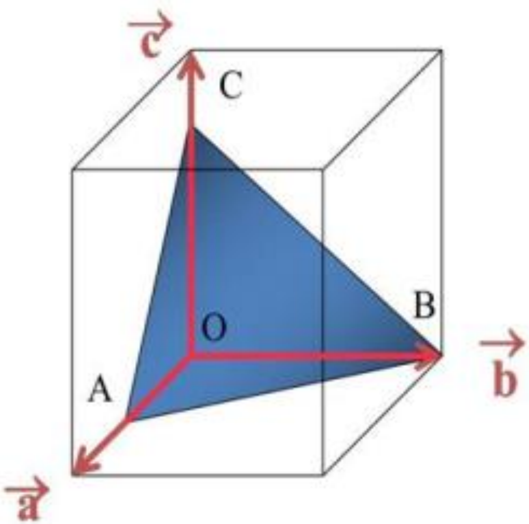
hexagonal : P (1 réseau)

Plans réticulaires (indices de Miller)

Dans le cas général, pour trouver rapidement les indices d’une famille de plans réticulaires à partir d’un plan il faut considérer :

• Qu’une famille de plans est définie par 3 entiers **(h k l)** appelés indices de Miller.

• Que ces indices h, k et l sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur chaque axe par ce plan.

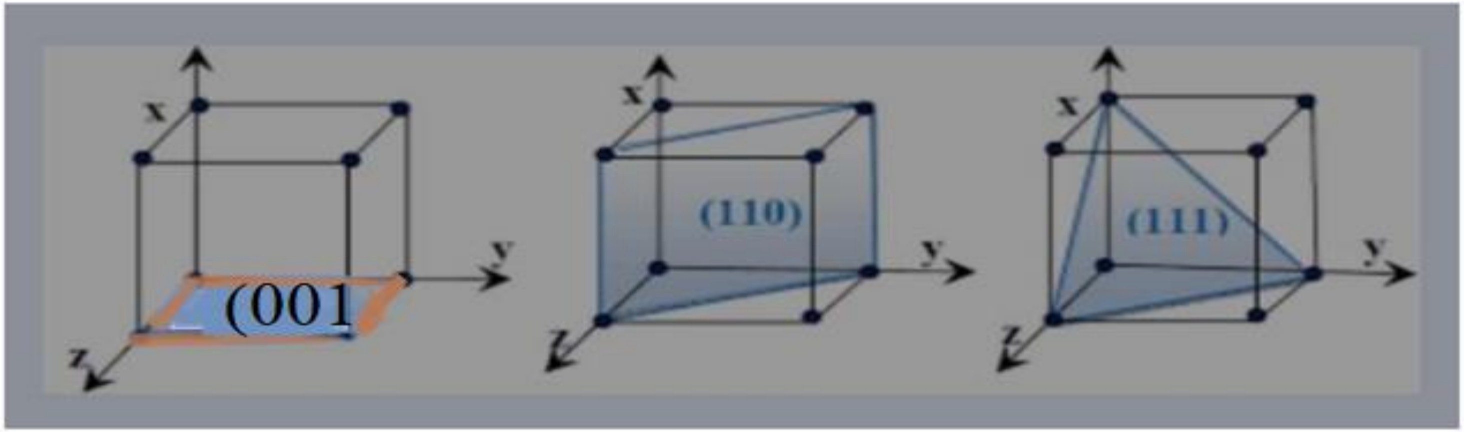


$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{OA} = 1/2\ \mathbf{a} \\ \mathbf{OB} = 1\ \mathbf{b} \\ \mathbf{OC} = 3/4\ \mathbf{c} \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l} h \propto 2 \\ k \propto 1 \\ l \propto 4/3 \end{array}$$

Il faut h, k et l entiers : multiplier par 3

$$\Rightarrow (h\ k\ l) = (6\ 3\ 4)$$

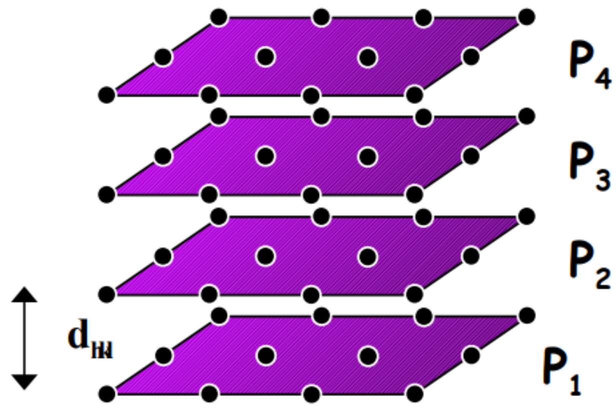
Exemples :



Remarque : **Indices de Miller-Bravais** : Les trois indices de Miller (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins (6 systèmes) sauf le système hexagonal on utilise quatre (4) indices (hkk'l) (et non plus trois), et ce pour une raison de symétrie hexagonal du réseau, qui n'apparait pas avec la maille simple à base losange. Tel que : k'= - (h+k)

Families de plans réticulaires:

(001)



➢ Plan réticulaire (h k ℓ) : plan passant par 3 noeuds non alignés avec h, k et ℓ entiers 1ers entre eux = indices de Miller.

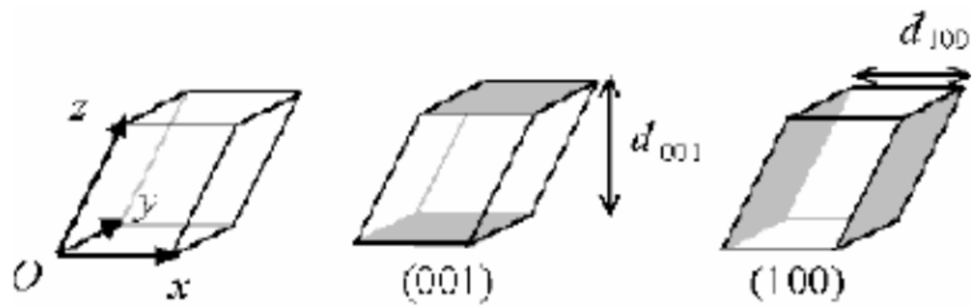
$$h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + \ell\frac{z}{c} = m$$

avec h, k, ℓ et m entiers 1ers entre eux

➢ Famille de plans réticulaires = ensemble de plans P_i parallèles entre eux.

↓

Distance entre 2 plans voisins = grandeur constante = distance interréticulaire d_{hkl}.



Chapitre II: CRISTAUX METALLIQUES

Introduction

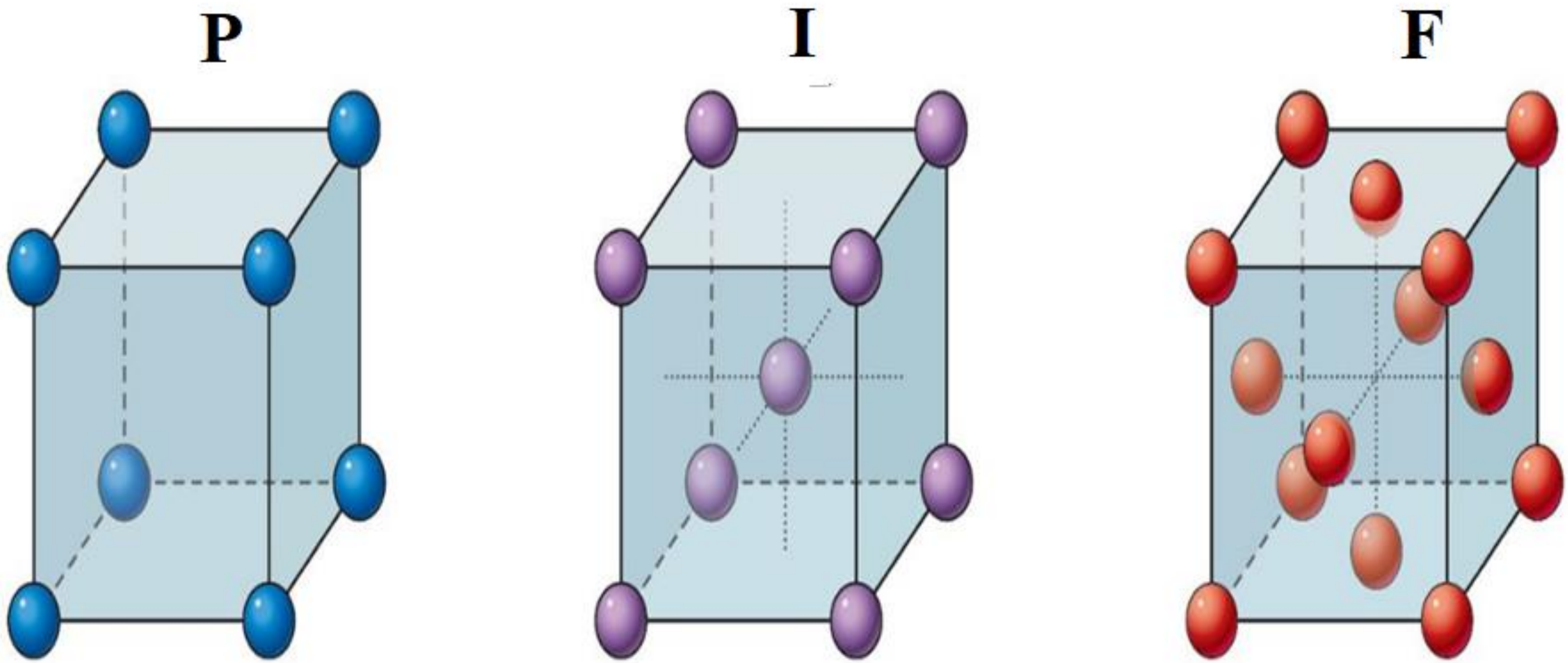
- Formés d'atomes de métal.

-les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.(Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal).

- Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères rigides tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence.
- L'ensemble reste constamment neutre.

Les réseaux métalliques sont :

- ❖ Réseau cubique centré,
- ❖ Réseau cubique faces centrées
- ❖ Réseau hexagonal compact



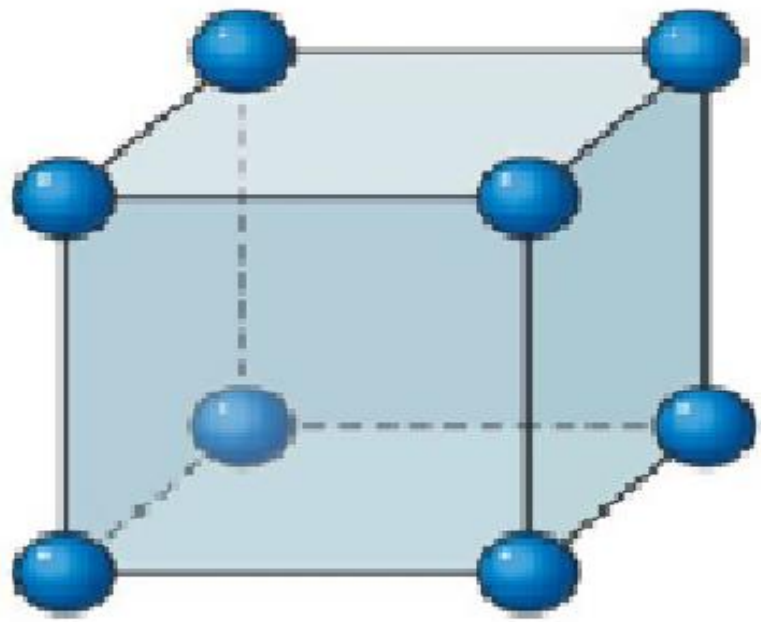
Cubique simple (CS) **réseau P**

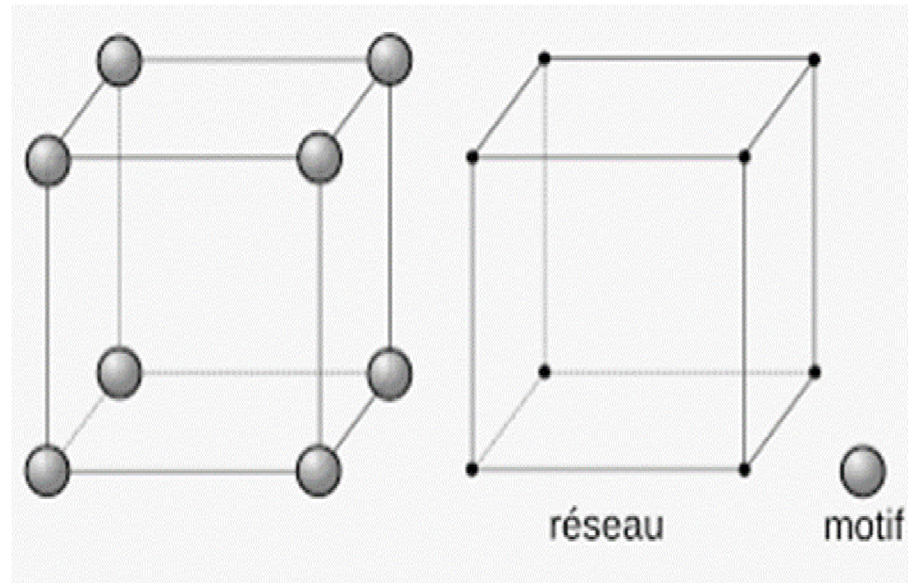
Cubique centré (CC) **réseau I**

Cubique à faces centrées (CFC) **réseau F**

Système cubique simple (CS) réseau P:

Il s’agit de la maille la plus simple (primitive P) où les atomes occupent que les sommets





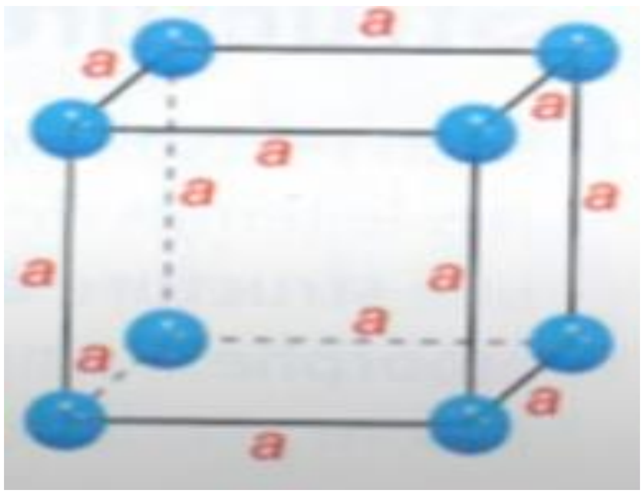
Z= 8x 1/8 = 1   1 motif/maille

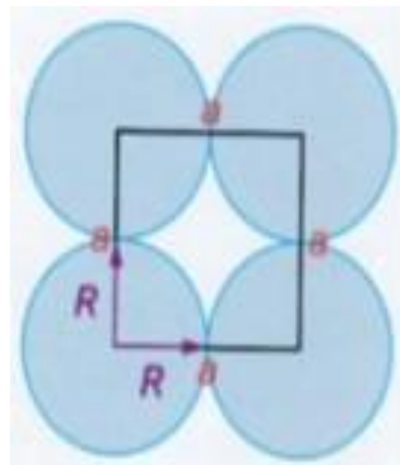
$$C = \frac{\text{nombre d'entités par maille} \times \text{volume d'une sphère}}{\text{volume total de la maille}}$$

Relation entre le paramètre a et le rayon R pour pouvoir calculer la compacité (C)

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3}$$

Les atomes sont tangents le long des arêtes





$a = 2\,R$

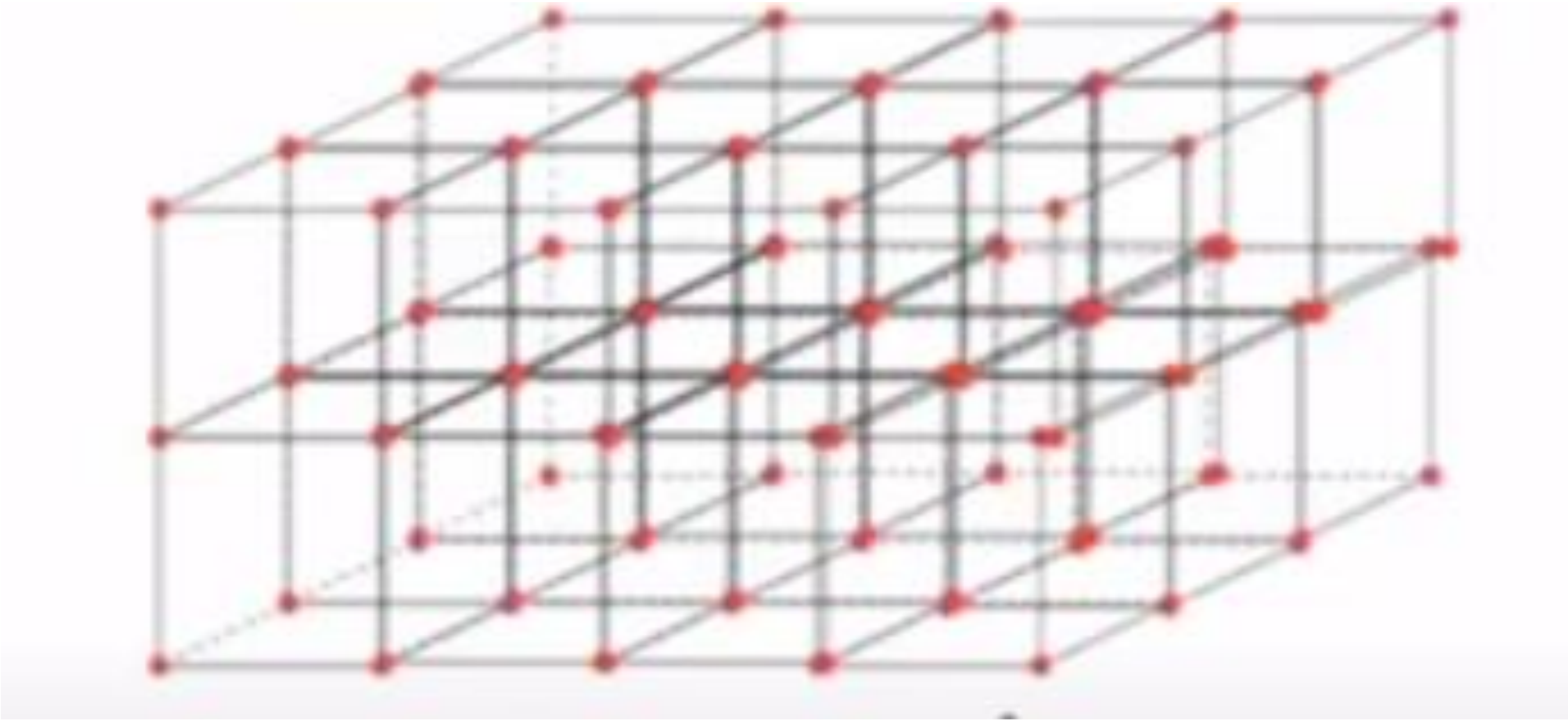
D'où : $R = a/2$

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3} \quad \text{et} \quad R = a/2 \quad \text{donc :}$$

$C = 0{,}52 \implies 52\%$ du volume de cube est occupé par les entités

La coordinence c'est le nombre d'atomes voisins les plus proches.

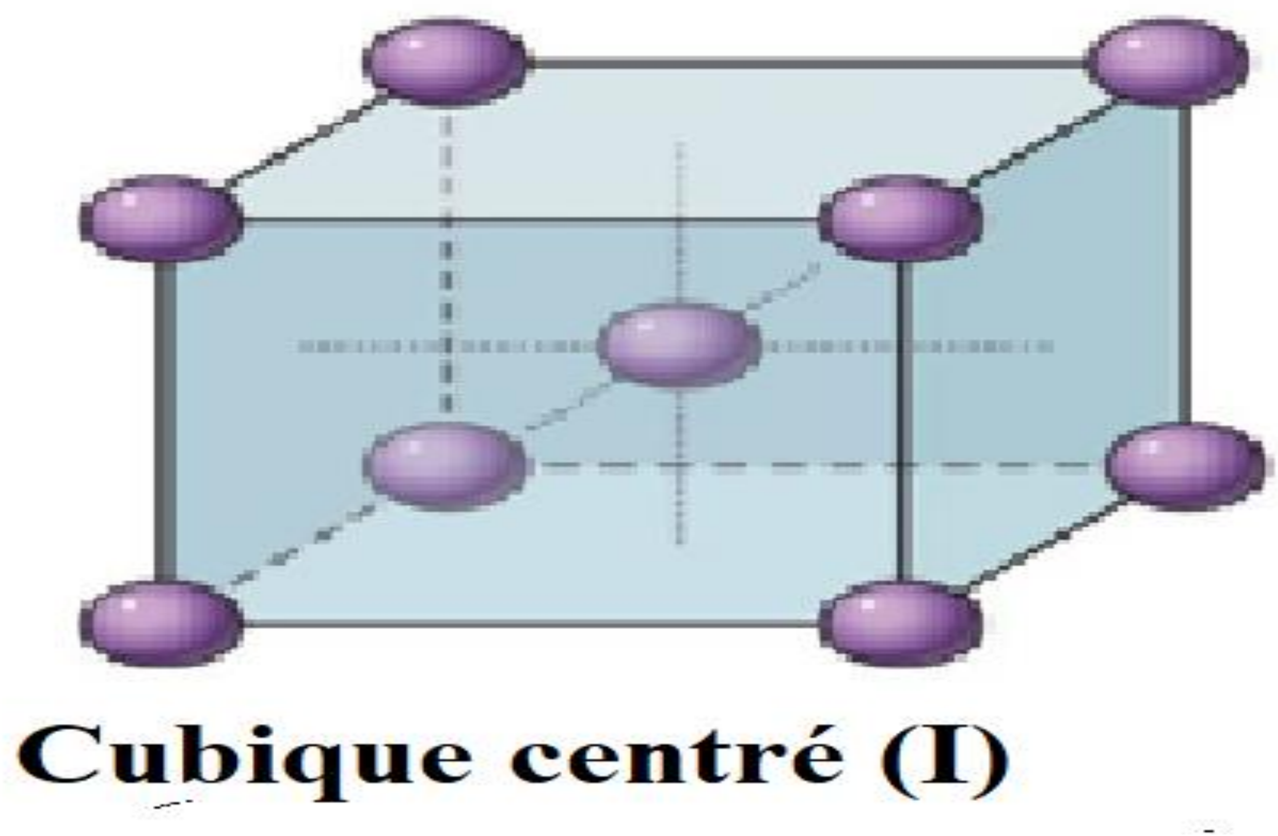
Coordinence = 6 (un atome au sommet est entouré par 6 atomes les plus proches voisins d'une distance **2R=a**)



Nombre de coordonnées réduites est égale au nombre d'atomes par maille (multiplicité) **sommets (000)**

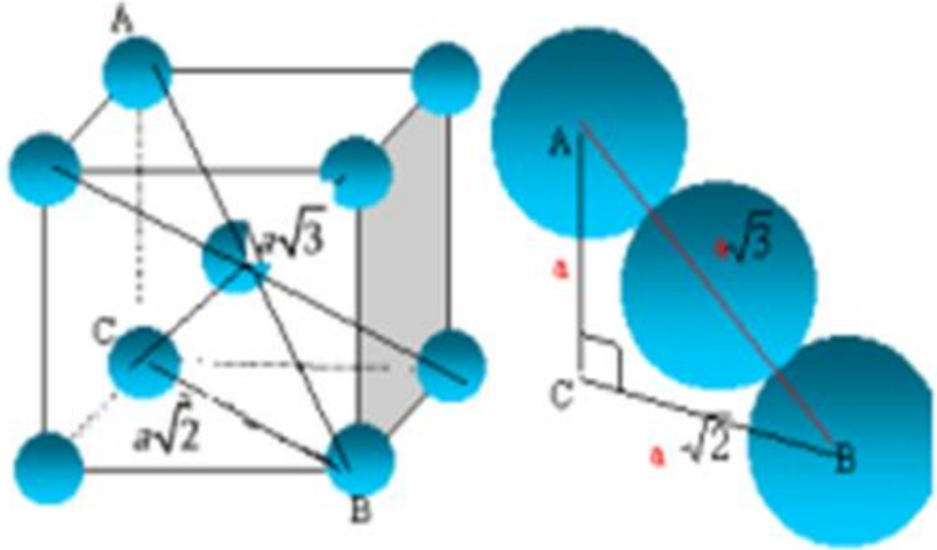
Système cubique centré (CC) : réseau I,

Les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.



La multiplicité: z = 8*1/8+1=2 =2 atomes/maille.

Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube



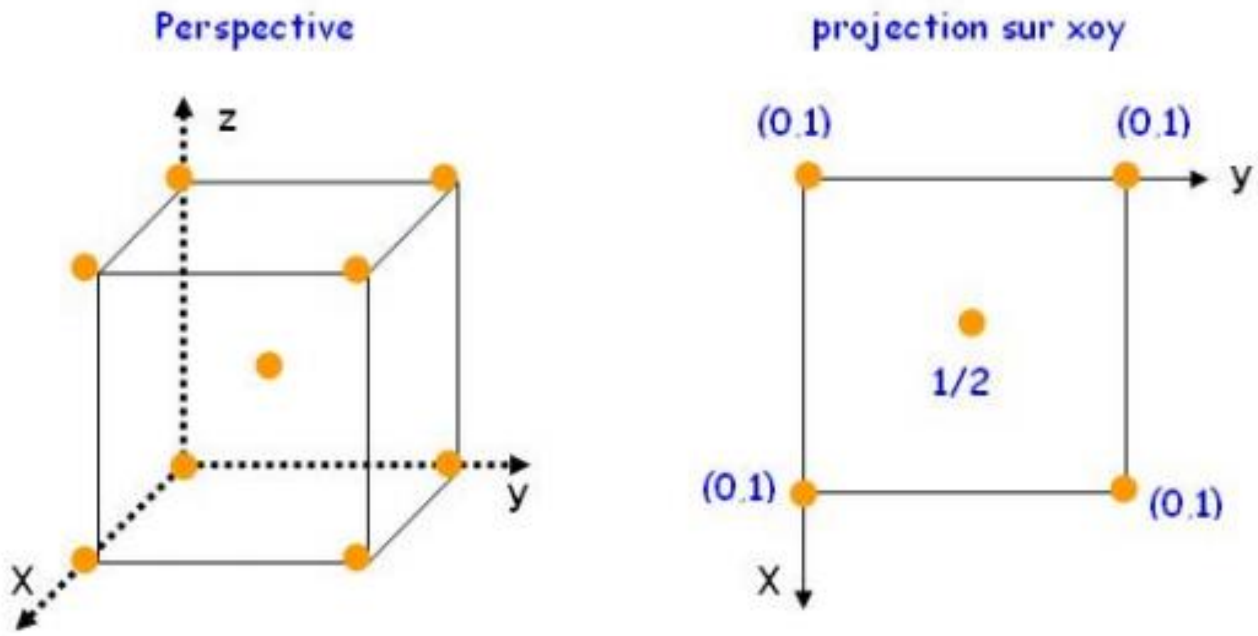
Coordinence = 8:(un atome au centre entouré de 8atomes les plus proches voisins d'une distance $\mathbf{2}\boldsymbol{R} = \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{a}$

$$C = \frac{V occupé\ par\ les\ sphres}{V totale\ de\ la\ maille} \rightarrow C = \frac{voccupé}{vmaille} = \frac{2^*(4/3\pi r^3)}{(a)^{3)}} = 0.68$$

$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right) = \frac{2*(m)motif}{a^3}$$

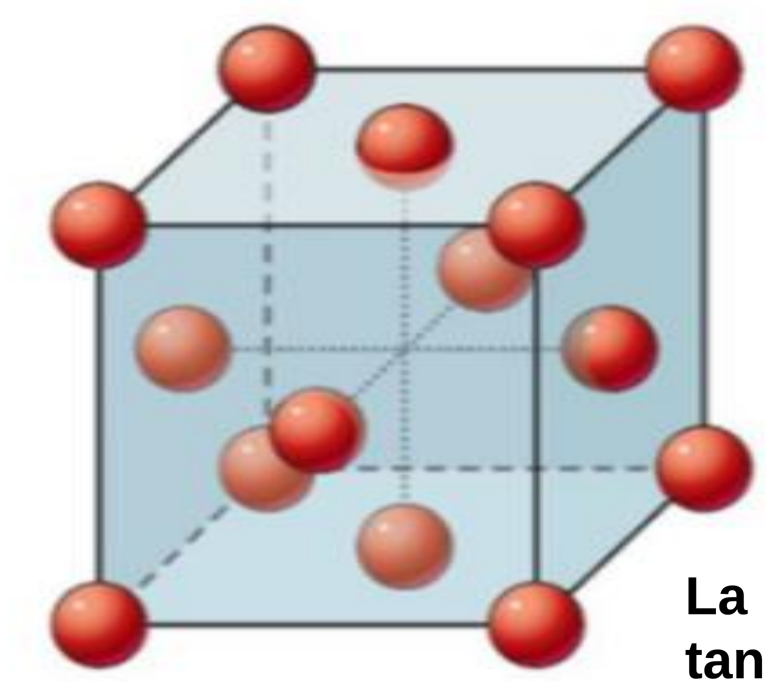
projection sur le plan (xoy) (001)

- Représentations :



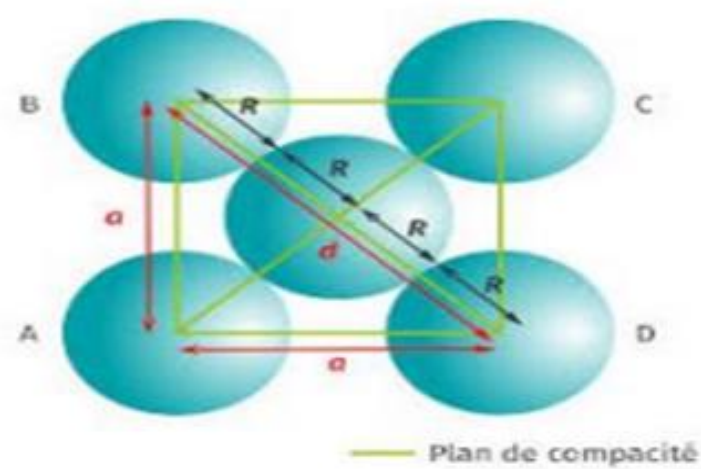
Les coordonnées réduites des atomes : (000) et (½ ½ ½)

Système cubique à faces centrées (CFC)



$z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomes / maille

La relation entre R et a : les atomes sont tangents selon la diagonale de la face de cube .



$$4r = d = a\sqrt{2} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

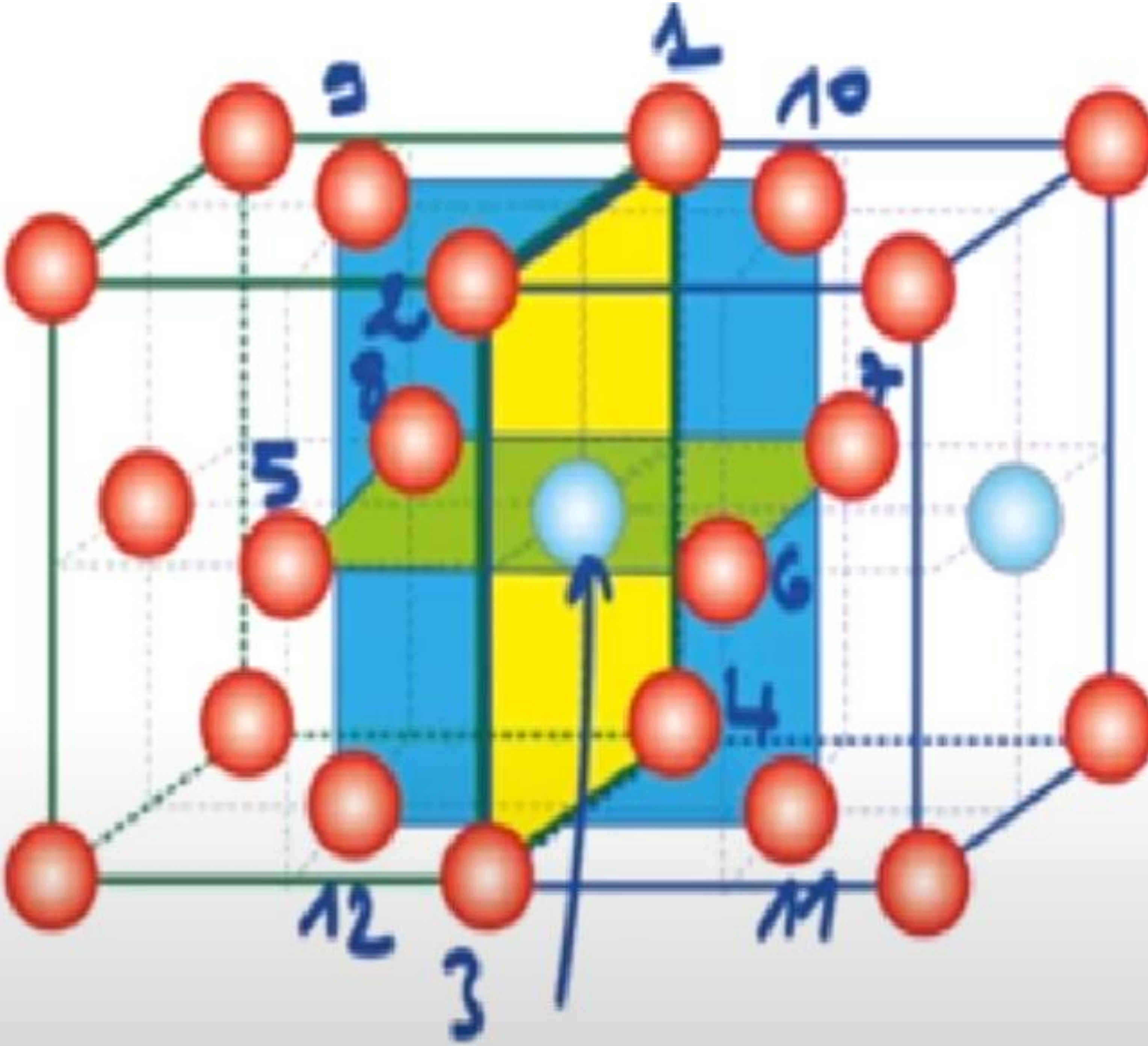
$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$$

$$C = \frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0{,}74 \Rightarrow C = 74\,\%$$

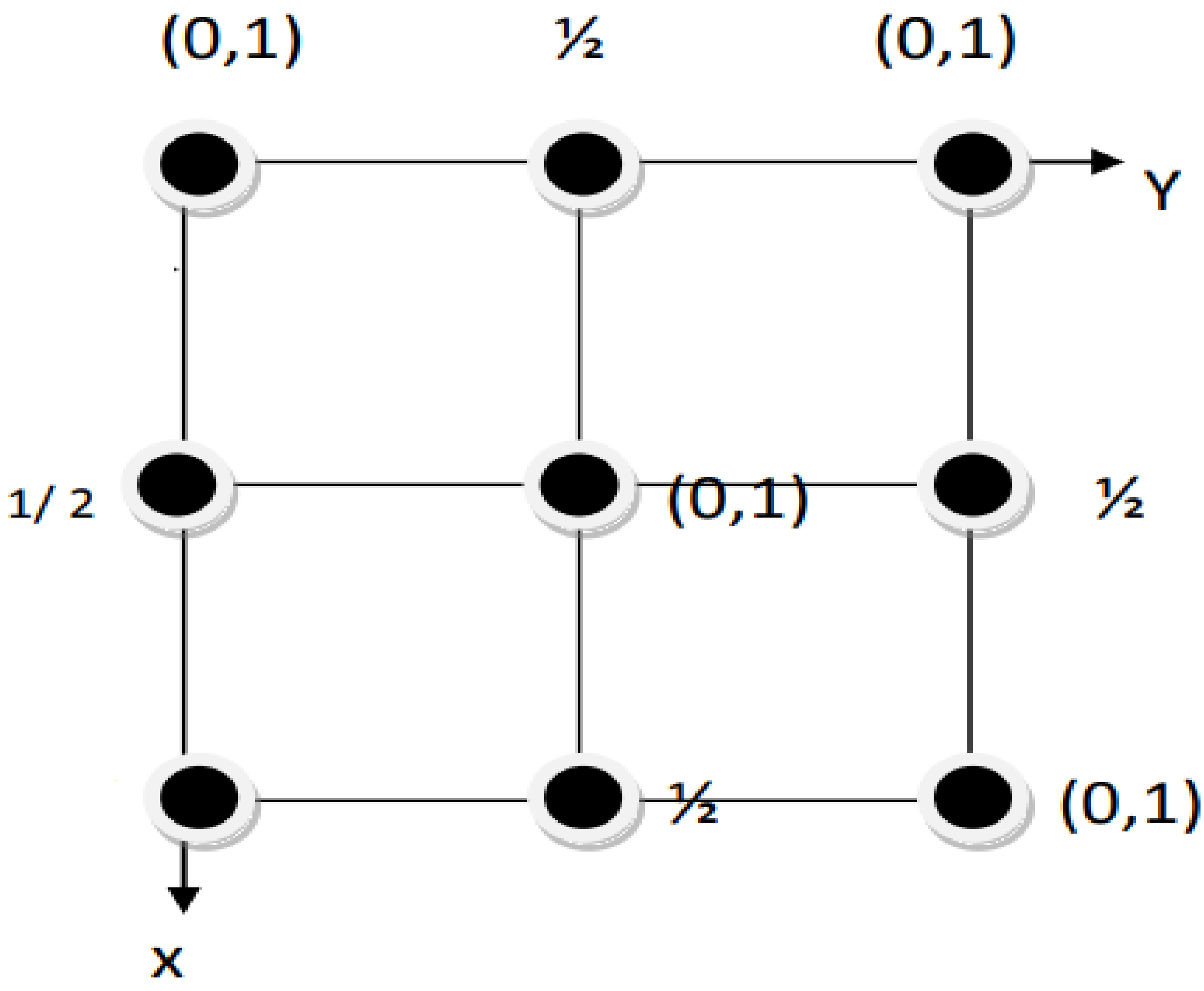
74% de la maille est réellement occupé par les atomes, et les vides sont appelés **les sites interstitiels**.

Les coordonnées réduites : (0 0 0), (½ ½ 0), (½ 0 ½) , (0 ½ ½)

La Coordinence = 12 (une sphère est tangente à 12 autres), nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné .12 atomes à d=a√2 /2



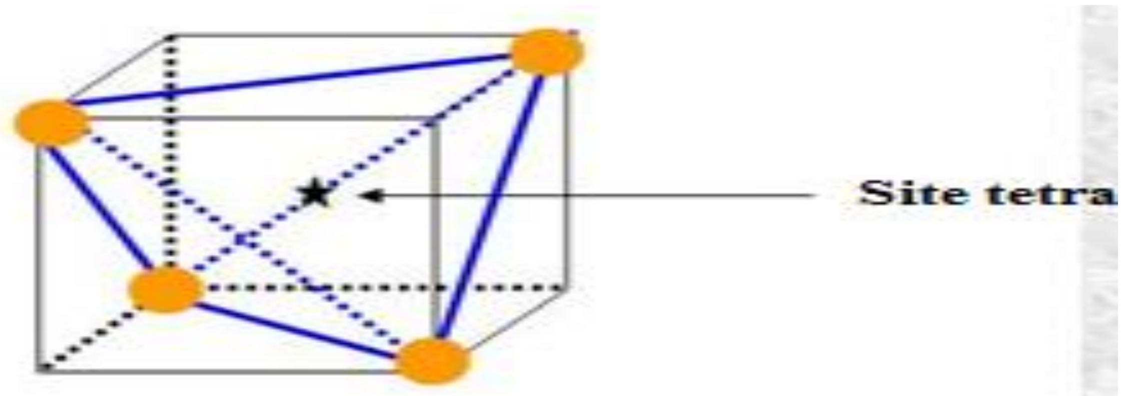
1
9
10
2
8
7
5
6
4
12
11
3


(0,1)
½
(0,1)
Y
1/ 2
(0,1)
½
½
(0,1)
X

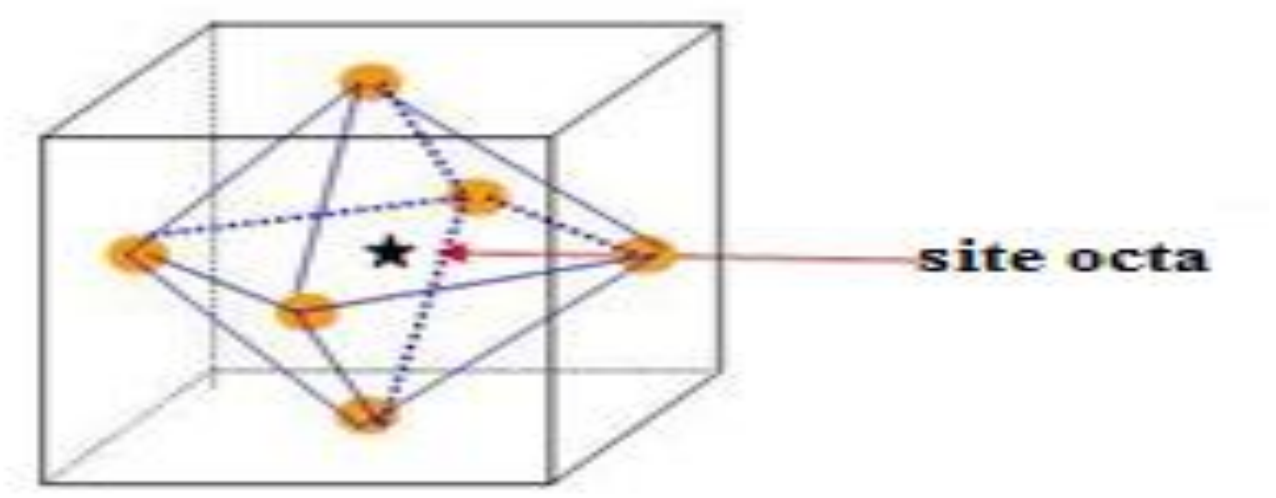
Les atomes métalliques n’occupent pas tout le volume de la maille ; entre deux sphères tangentes, il existe un vide intersticiel. On pourra loger dans ces interstices des atomes de faible rayon, on obtient alors des composés dits d’insertion.

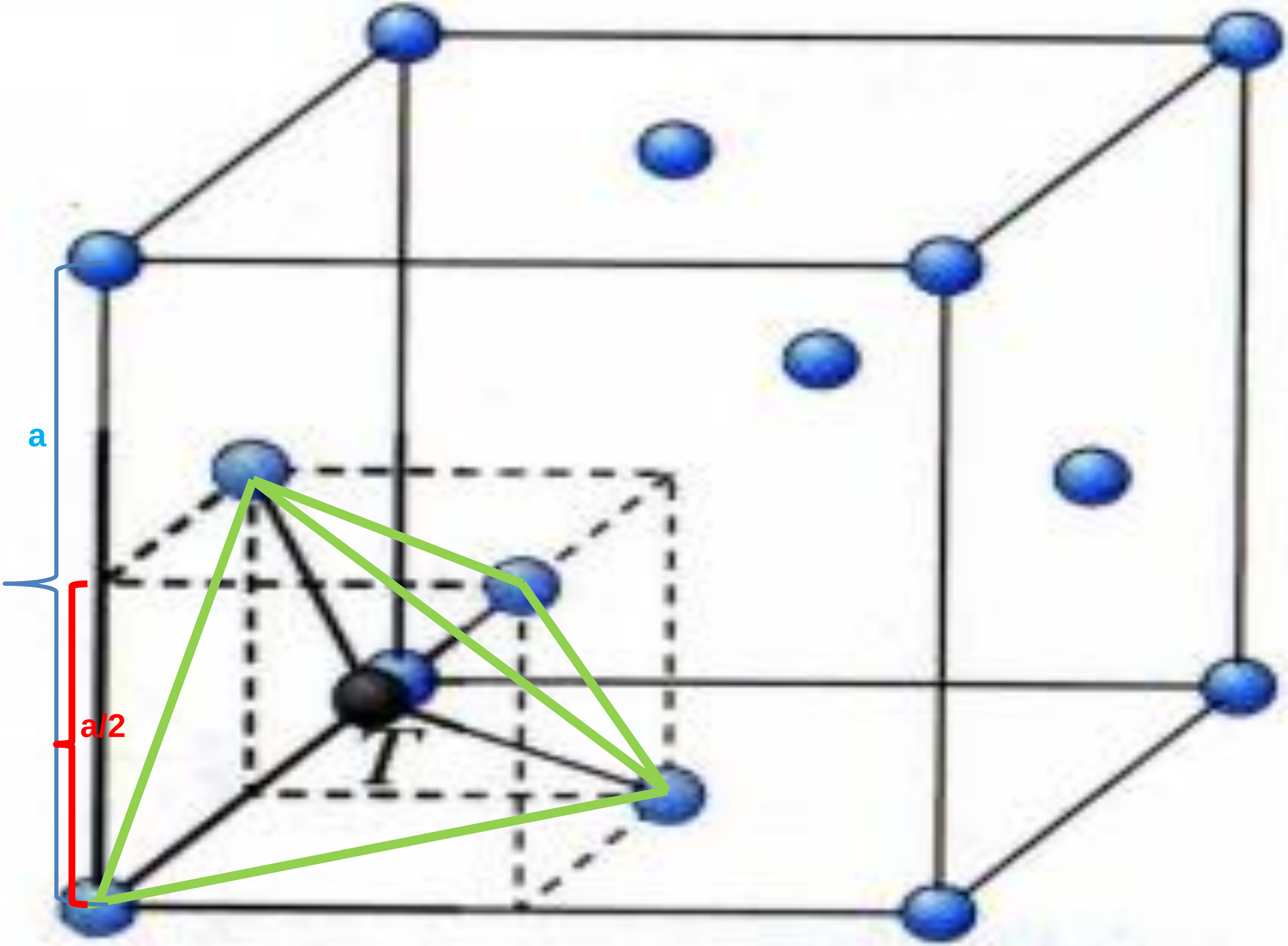
Sites tétraédriques (ST)

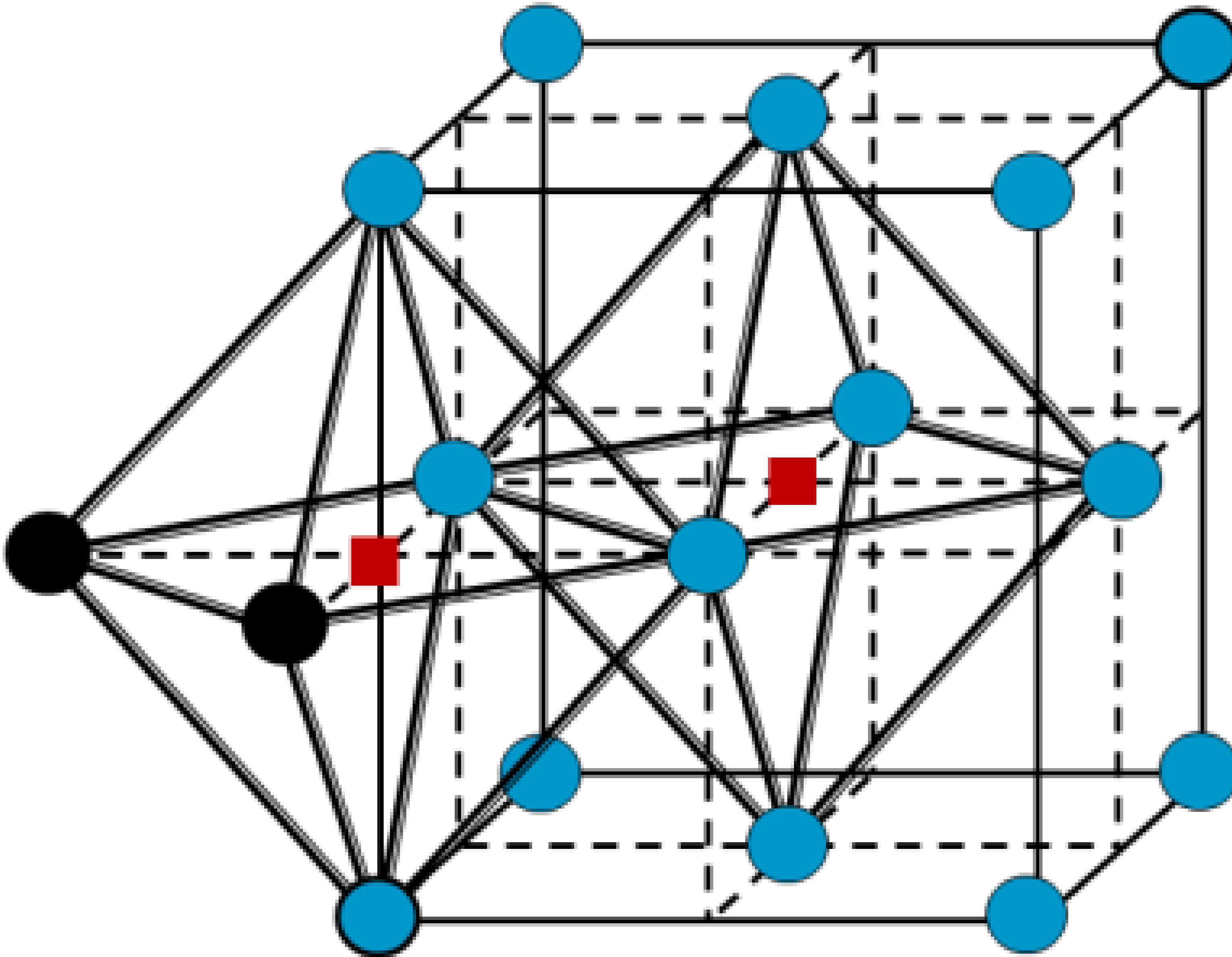
Un site tétraédrique est délimité par un tétraèdre formé par quatre atomes voisins.



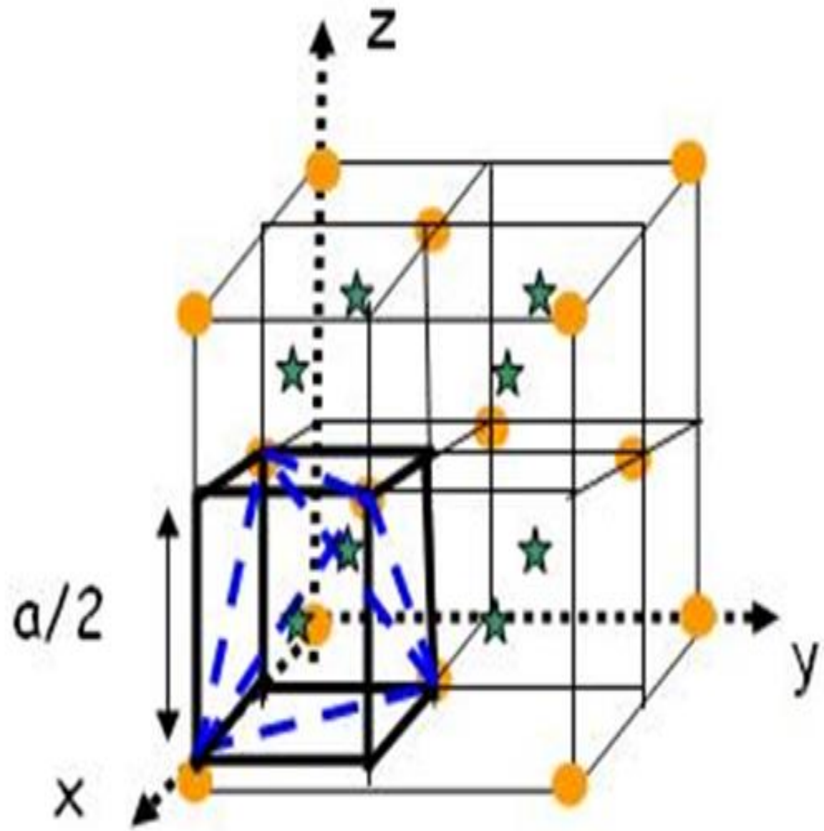
Sites octaédriques : Un site octaédrique est délimité par un octaèdre formé par six atomes voisins.

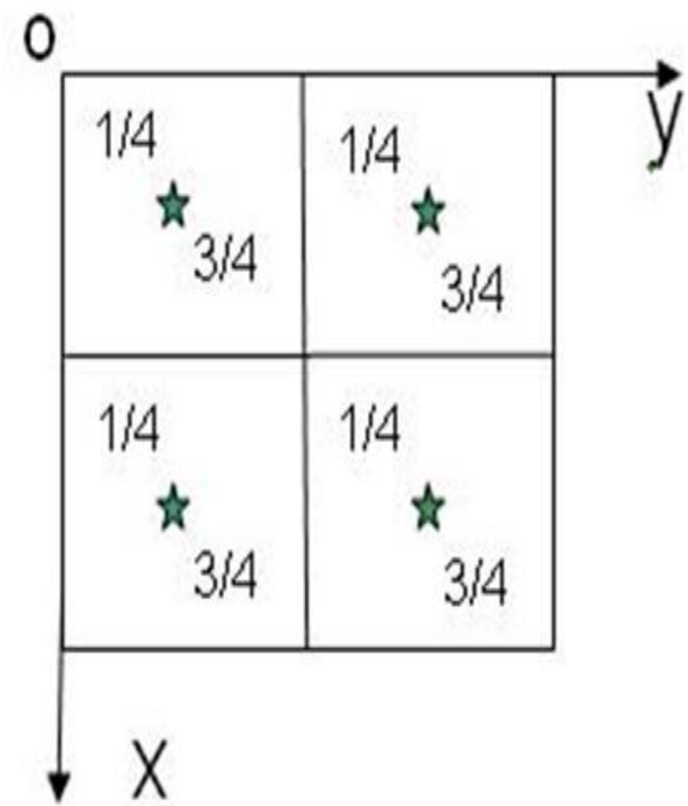



a
a/2
T



La maille CFC peut être divisée en 8 petits cubes d'arête a/2. Le centre de chaque petit cube constitue un site tétraédrique, ce qui donne un total de 8 sites tétra/maille CFC.





les 8 sites tétra forment un cube simple d'arête a/2.

le nombre de sites tétraédriques= 8= 2z (= nombre de sommets).

Il y a autant de positions que de sites : 8 dont 4 à z=1/4 et 4 à z=3/4.

Les coordonnées x et y sont déduites de la projection sur le plan xoy :

(¼, ¼, ¼) ;(¼, ¾, ¼) ; (¼, ¾, ¾) ; (¾, ¼, ¼) ; (¾, ¼, ¾) ; (¼, ¼, ¾);(¾, ¾, ¼) ; (¾, ¾, ¾);

Calcul de rayon d'un site tétra (RT) :

$$\frac{R_T}{R} \leq 0,225$$

Dans une maille CFC : les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et aux milieux des arêtes : 1x1 + 12x1/4 = 4 sites octa /maille CFC.

le nombre de sites octa = 4 = z (nombre de motifs).

Coordonnées réduites des sites octa :

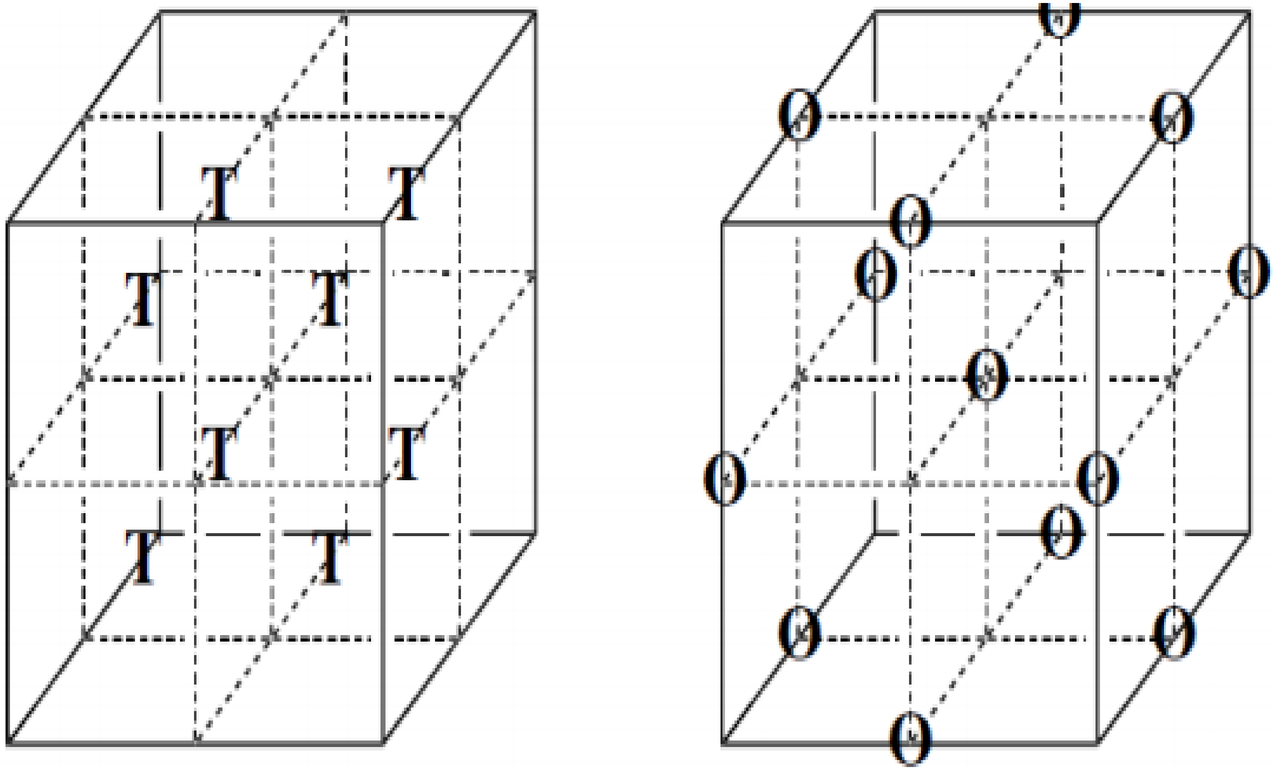
Il y a 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (arêtes de la maille).

Centre de la maille : (½, ½, ½)

Arêtes de la maille : (½, 0, 0), (0, ½, 0) et (0, 0, ½).

Calcul de rayon d'un site octaédrique (Ro)

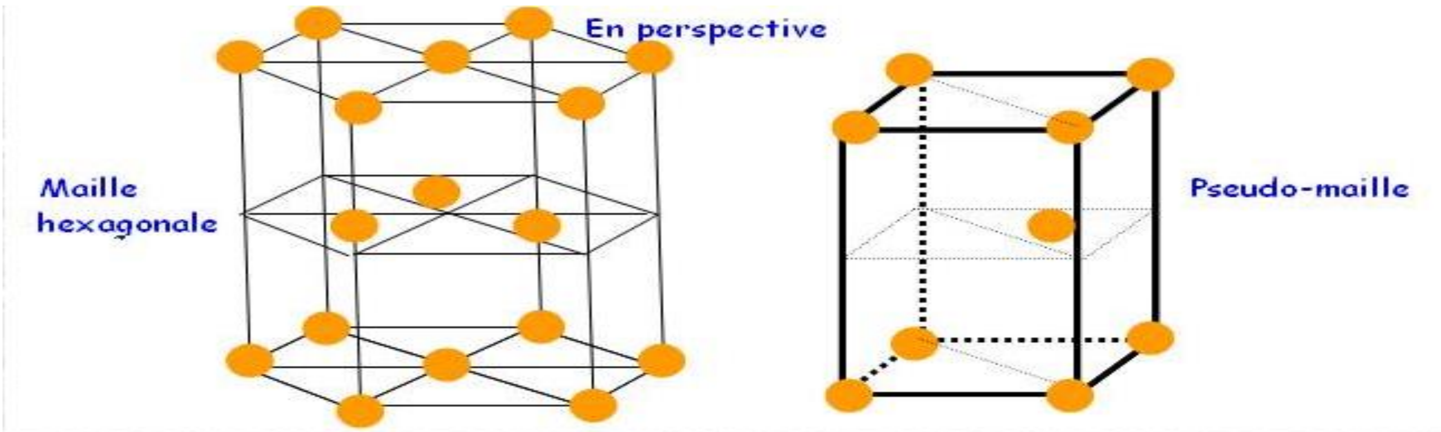
Ro/R = 0,414



Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure c.f.c.

Structure hexagonale compacte :

Cette structure peut être représentée soit par une maille hexagonale (= maille triple), soit par une pseudo - maille (= 1/3 de la maille hexagonale).

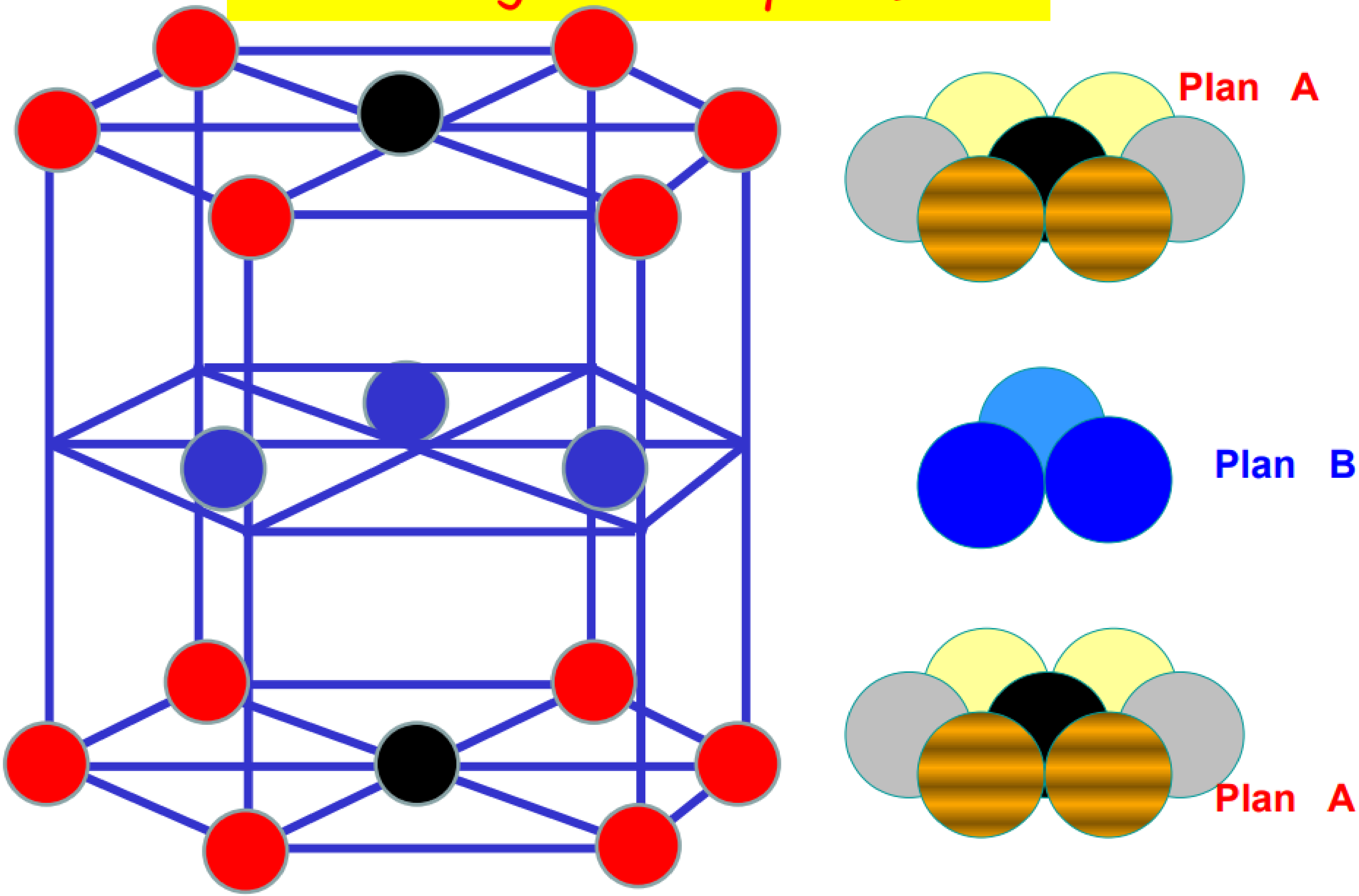


Z= 12x 1/6 + 3 +2x1/2+ = 6

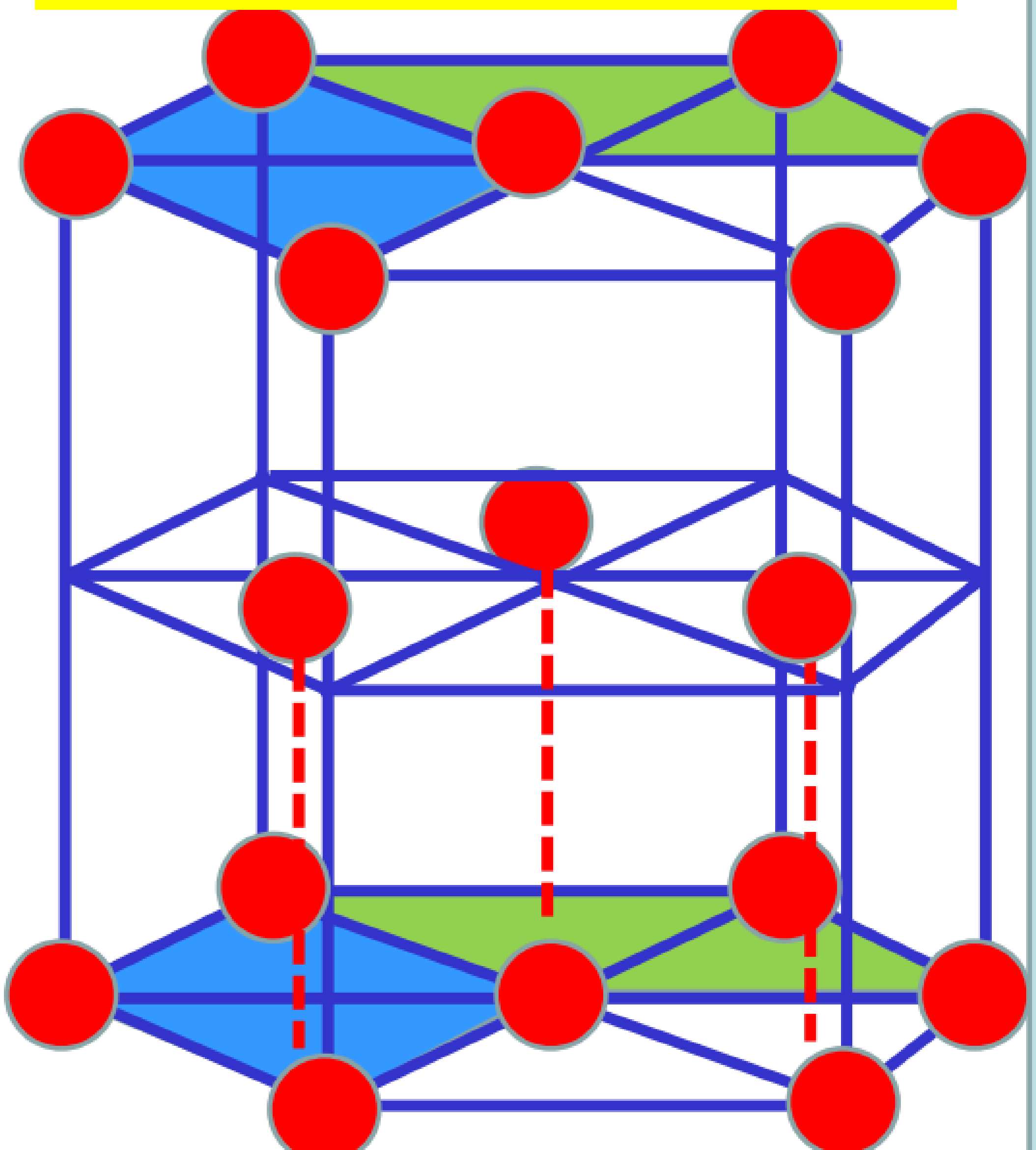
$$V_{maille} = c\left[6\left(a^2\frac{\sqrt{3}}{4}\right)\right] = \frac{3\sqrt{3}}{2}c\,a^2$$

Compacité : $C = \dfrac{Volume\,des\,atomes\,de\,la\,maille}{Volume\,de\,la\,maille} = \dfrac{6.\frac{4}{3}.\pi.(Ra)^3}{3a.\frac{a\sqrt{3}}{2}.C} = 0.74$

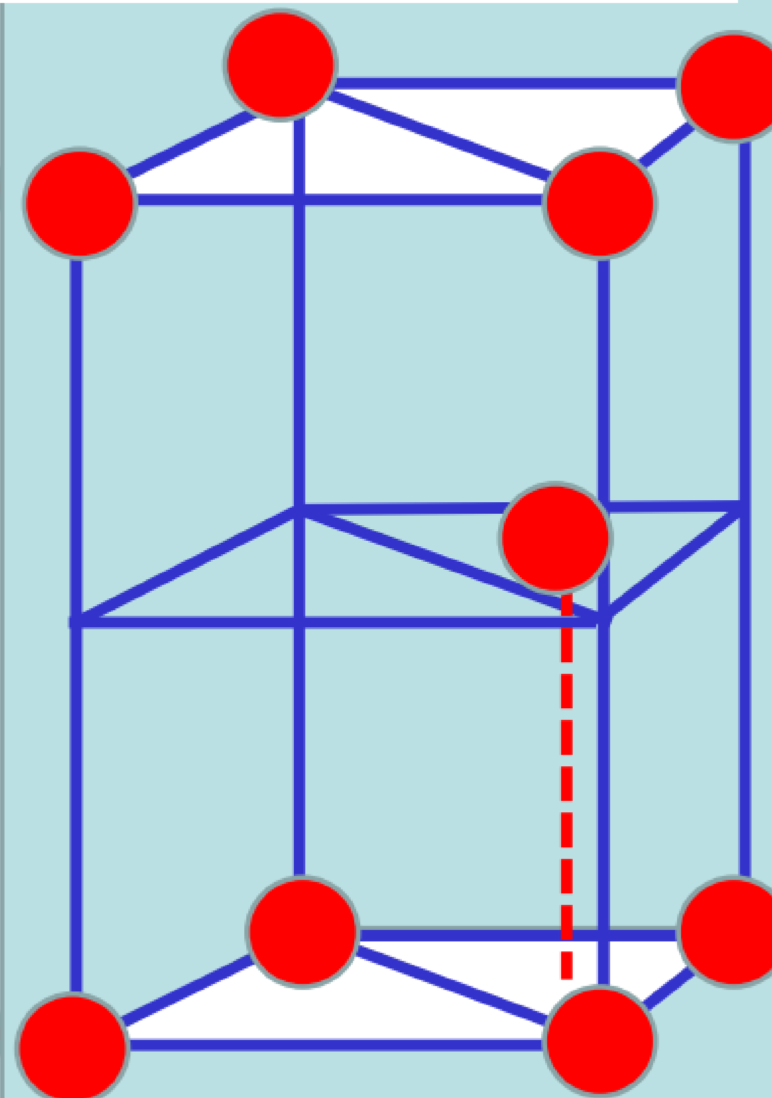
Maille hexagonale compacte, HC



Maille hexagonale compacte, HC



Pseudo maille = 1/3 de la Maille HC



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	Be											B
cc	*hc*											
Na	Mg											Al
cc	*hc*											*cfc*
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
cc	*cfc*	*hc*	*hc*	*cc*	*cc*	–	*cc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*hc*	–
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
cc	*cfc*	*hc*	*hc*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	*hc*	–
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
cc	*cc*	–	*hc*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	–	*hc*