
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider- Biskra



Faculté des sciences et de la technologie
Département : Génie Mécanique
Option : Génie Métallurgie 2^{ème} année

Module :
Minéralogie et Cristallographie

Réalisé par : Karima Ouannes

Sommaire

Introduction.....	4
I.1- Définition de la cristallographie:	6
I.2- Le réseau ponctuel.	6
I.2.1- Description du réseau ponctuel	7
I.2.2- Volume de la maille.....	9
I.3-Directions et plans cristallographiques.....	10
I.3.1- Directions cristallographiques.....	10
I.3.2- Plans cristallographiques.....	13
I.3.3- Densités atomiques linéaires et planaires ou surfaciques.....	15
I. 4- Structures cristallines	16
I.4.1- Structures des cristaux métalliques	16
I.4.1.1- Structure cristalline cubique à faces centrées	16
I.4.1.2- Structure cristalline cubique centrée.....	18
I.4.1.3- Structure cristalline hexagonale compacte.....	18
I.4.2- Calcul de la masse volumique	19
I.4.3- Polymorphisme et allotropie.....	20
I.4.4- Systèmes cristallins	20
I.4.5- Les 14 réseaux de Bravais	20
I.5- Réseau réciproque	20
I.5.1- Définition.....	20
I.5.2- Propriété fondamentale du réseau réciproque	21
I.5.3- Expressions des distances interréticulaires.....	22
I.5.4- Angles entre deux vecteurs réciproques : angles entre plans réticulaires	22
II.1- La symétrie dans les réseaux.....	28
II.2- Les projections cristallographiques:Sphériques et Stéréographiques.....	29
III.1- Solidification d'un métal liquide.....	31
III.1.1- Cristallisation d'un métal pur	31
III.2- Théorie de la germination et croissance	32
III.2.1- Solidification d'un métal	32
III.2.2- Germination et croissance	32
III.2.2.1- Cas de germination homogène	32
III.2.2.2- Cas de germination hétérogène.....	34

III.3- Défauts dans les solides	34
III.3.1- Défauts ponctuels	34
III.3.1.1- Lacunes et atomes auto-interstitiels.....	34
III.3.1.2- Solutions solides.....	35
III.3.2- Défauts non ponctuels	36
III .3.2.1- Dislocations- défauts linéaires	36
III.3.2.2- Défauts de surface	37
III.3.3- Défauts à trois dimensions.....	37
IV.1- Propriétés générales des rayons X.....	40
IV.1.1- Nature électromagnétique des rayons X.....	40
IV.1.2- Production des rayons X	41
IV.2- Absorption des rayons X	42
IV.2.1- Le phénomène d'absorption.....	42
IV.3- Diffraction des rayons X : détermination des structures cristallines.....	43
IV.3.1- Le phénomène de la diffraction.....	43
IV.3.2- Diffraction des rayons X et loi de Bragg.....	45
IV.3.3- Techniques de diffraction	46
IV.4- Facteur de structure	48
IV.4.1- Calcul du facteur de structure	49
IV.4.2- Extinctions systématiques (de réseau de Bravais).....	49

Introduction

Le présent cours de Minéralogie et Cristallographie est destiné aux étudiants de la deuxième année du domaine science technologique préparant une licence en génie métallurgie. Son contenu permet à l'étudiant de connaître la cristallographie qui est la science des cristaux. Au sens large, elle étudie la formation, la croissance, la forme extérieure, et la structure interne. La minéralogie étudie la description des espèces constituant les roches naturelles et comme la plupart des minéraux sont cristallins, les deux se recoupent souvent!

Une différence cependant, il y a beaucoup de cristaux synthétiques qui n'entrent pas dans la minéralogie mais dans la chimie et la physique ! Après avoir fait partie de la minéralogie, dont elle était une introduction, la cristallographie est devenue, depuis la fin du XIXe siècle, une science indépendante apte à pouvoir mener l'étude de la morphologie, de la texture et de la structure des cristaux.

Ce cours est présenté sous quatre chapitres suivants :

- Chapitre I : La structure cristalline
- Chapitre II : La symétrie
- Chapitre III : Cristallogénèse et étude de quelques minéraux utiles
- Chapitre IV : La radiocristallographie

Chapitre I:

La structure cristalline

Chapitre I: La structure cristalline

Le but de ce chapitre est donner les bases essentielles de la cristallographie, branche fondamentale en science des matériaux, dans le but d'une meilleure compréhension de leurs propriétés.

I.1- Définition de la cristallographie:

La **cristallographie** est la branche de la science qui se consacre à l'étude de la matière à l'échelle atomique. La cristallographie s'intéresse essentiellement à la distribution spatiale des atomes ou groupes d'atomes non seulement dans les solides mais aussi dans d'autres formes de la matière telles que liquides, gaz ou autres. On voit que la définition moderne de la cristallographie va bien au-delà de la matière cristalline. Comme il existe une relation très forte entre les propriétés structurales et physiques de la matière, ainsi, les **relations** entre la **structure de la matière** et les **propriétés physiques** font aussi partie du champ d'intérêt de la cristallographie.

I.2- Le réseau ponctuel.

Un atome, un ion ou une molécule se reproduit indéfiniment et régulièrement dans le cristal. C'est le cas, par exemple de C dans le diamant, de Na^+ (ou Cl^-) dans le chlorure de sodium, de H_2O dans la glace etc... On les désigne par le terme **motif**. L'ensemble régulier de motifs est appelé **réseau**. Considérons des motifs AB_2 disposés régulièrement dans le plan (fig 1).

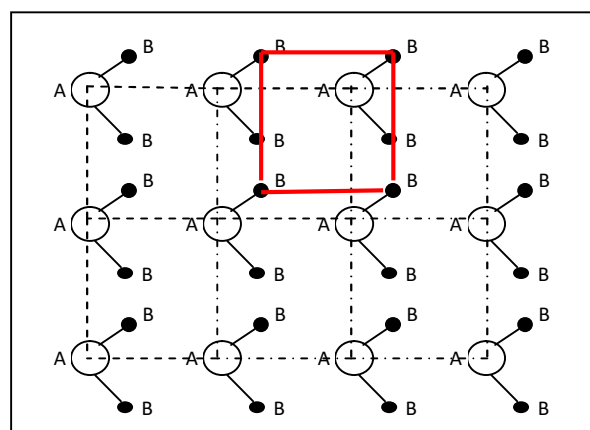


Fig 1 : réseau de motifs

Le réseau de motifs AB_2 est bidimensionnel. Il peut être repéré par une maille qui est ici un parallélogramme. Les sommets de la maille sont sur l'atome A, mais on peut associer la maille à n'importe quel point du motif (atome B, liaison A-B). Si on remplace le motif par un point on obtient un **réseau ponctuel** (fig 2).

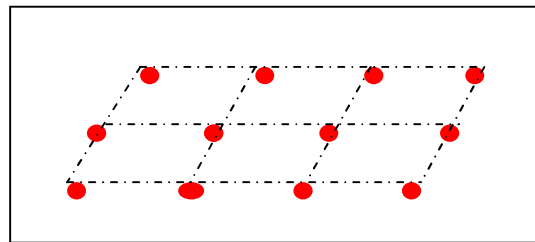


Fig 2 : réseau ponctuel

I.2.1- Description du réseau ponctuel

- Définitions

Un réseau ponctuel, nous l'avons vu est une répartition périodique de points. Il est uni-, bi- ou tridimensionnel (fig.3). On peut générer un réseau ponctuel en appliquant à un point donné l'ensemble des translations :

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

U, v, w : entiers positifs, négatifs ou nuls

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: vecteurs donnés non coplanaires

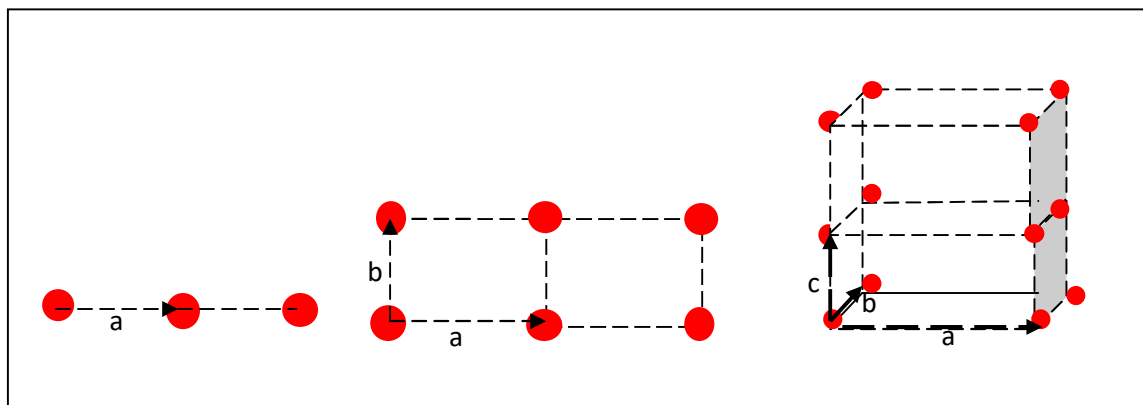


Fig.3 : réseaux ponctuels

L'ensemble des vecteurs \vec{r} forme un groupe commutatif appelé groupe de translation. Les vecteurs \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont les générateurs du groupe. Ils constituent la base qui repère le réseau. De cette définition du réseau il résulte la caractéristique essentielle suivante : chaque point est entouré de façon identique en position et orientation.

- On désigne les extrémités des vecteurs \vec{r} par nœuds du réseau. Contrairement au motif le nœud n'a pas de réalité physique. Un nœud origine étant choisi, chaque nœud est repéré par ses coordonnées u, v, w, par convention on notera le nœud : u v w .Exemple : le nœud P de la fig.4 est le nœud 24.

- La rangée du réseau est un ensemble de nœuds alignés. C'est une droite passant par des nœuds du réseau. La distance qui sépare 2 nœuds consécutifs d'une rangée est appelée **période** ou **paramètre** de la rangée. On caractérise la rangée par les coordonnées de sa période disposées entre crochets ; $[u\ v\ w]$. Il est facile de voir que les rangées parallèles sont identiques en appliquant la symétrie de translation. La figure 4 montre des exemples de rangées.

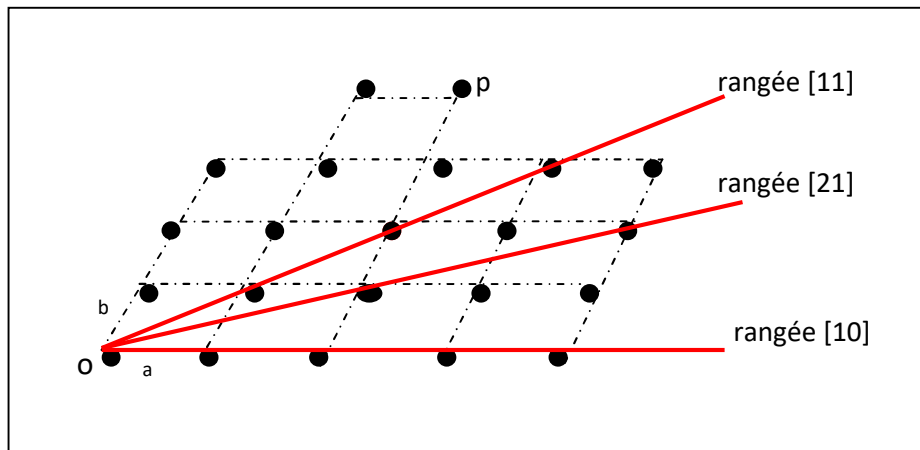


Fig 4 : nœuds et rangées à 2 dimensions

Les coordonnées du nœud dépendent de l'origine et de a et b. Par contre celles du paramètre d'une rangée ne dépendent que de a et b. Autrement dit u, v, w, désignent un point donnée alors que $[uvw]$ désignent une direction donnée. Les coordonnées de tout paramètre d'une rangée sont nécessairement des nombres premiers entre eux. En effet si u, v, w avaient un diviseur commun, les nombres obtenus, soit u, v, w, seraient les coordonnées d'un nœud compris entre deux nœuds consécutifs (nœud origine et nœud u v w). Ce qui est impossible.

- **Maille du réseau :**

Le réseau est théoriquement infini. Aussi, pour le décrire, on choisit une unité structurale qui le reproduit par translation. Cette unité c'est la **maille**, déjà définie brièvement dans l'introduction à ce chapitre.

On distingue :

-la maille simple ou primitive : parallélépipède dont les sommets sont constitués de 8 nœuds tous voisins quelle que soit la rangée considérée. Il ne contient de nœuds ni dans son volume ni sur ses faces ni sur ses arêtes. On peut la définir également comme étant un parallélépipède construit à partir des générateurs du réseau. C'est le volume élémentaire le plus petit qui reproduit le réseau par translation. On désigne la maille simple ou primitive par l'abréviation P.

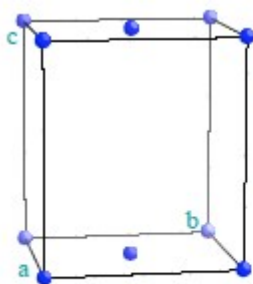
- **la maille multiple** : en plus des huit sommets du parallélépipède la maille multiple contient des nœuds dans son volume ou sur ses faces. Le choix d'une maille multiple pour représenter un réseau est dicté par le besoin de faire apparaître des symétries que la maille simple ne met pas en évidence.

Il y a quatre **types (modes)** de maille multiple sont récapitulés dans le tableau suivant :

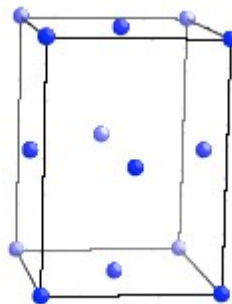
TABLEAU 1 : types ou modes de maille multiple.

A	B	C	I	F	R
Centrage A	Centrage B	Centrage C	Volume centré	Faces centrées	Maille rhomboédrique
(000) (0, ½, ½)	(000) (½, 0, ½)	(000) (½, ½, 0)	(000) (½, ½, ½)	(000) (0, ½, ½) (½, 0, ½) (½, ½, 0)	(000) (⅔, ⅔, ⅔) (⅔, ⅔, ⅔)

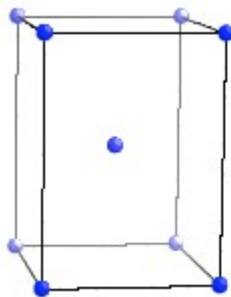
• **Illustration des différents types de centrage de maille**



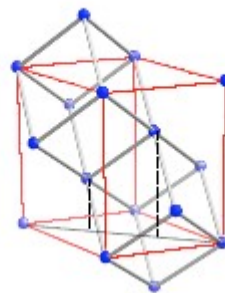
Maille centrée C
 (La face centrée est opposée à l'axe c)
 $V_C=2V_p$
 On peut également avoir une maille centrée A ou B



Maille centrée F
 $V_F=4V_p$
 Toutes les faces sont centrées



Maille avec volume centré I
 $V_I=2V_p$



Maille rhomboédrique R.
 Le repaire indiqué en rouge est hexagonal et contient deux angles droits.
 $V_{RH}=3V_p$

1.2.2- Volume de la maille

On peut déterminer le volume d'une maille par le produit mixte de ses paramètres générateurs exprimé par la relation suivante :

$$v = |(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}|$$

I.3-Directions et plans cristallographiques

Lorsqu'il est question de matériaux cristallins, il devient souvent nécessaire d'indiquer, à l'échelle des atomes, une direction ou un plan cristallographiques particuliers. Certaines conventions ont été établies pour designer les directions et les plans à l'aide de trois indices ou nombre entiers. C'est la maille élémentaire qui sert ainsi de base pour déterminer la valeur des indices. Il faut préciser ici que, dans les systèmes cristallins hexagonal, rhomboédrique, monoclinique et triclinique, les trois axes ne sont pas perpendiculaires les uns aux autres, contrairement à l'habituel système de coordonnées cartésien.

I.3.1- Directions cristallographiques

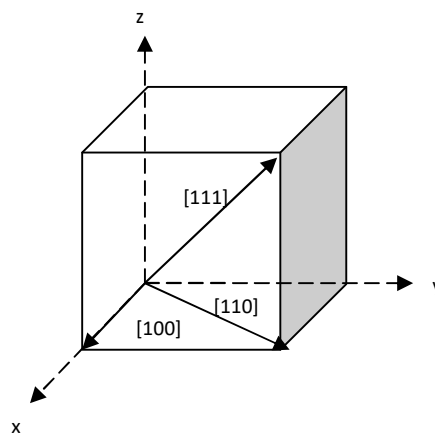


Fig5 : Les directions [100], [110] et [111] dans une maille élémentaire.

Une direction cristallographique est représentée par une ligne tracée entre deux points, c'est-à-dire par un vecteur. Voici les étapes à suivre pour déterminer les trois indices de direction :

1. On trace un vecteur de longueur appropriée en le faisant passer par le point d'origine du système de coordonnées. Tout vecteur peut faire l'objet d'une translation sans modification au sein du réseau cristallin, à condition que le parallélisme soit conservé.
2. On détermine la longueur de la projection vectoriel sur chacun des trois axes, et on exprime la mesure sur la base des dimensions a, b et c de la maille élémentaire.
3. On multiplie ou on divise ces trois nombres par un facteur commun, afin de les ramener aux plus petites valeurs entières possibles.
4. On inscrit ensuite les trois indices, sans les séparer par des virgules, entre des crochets de la façon suivante : [uvw]. Les entiers u, v et w correspondent aux projections réduites le long des axes x, y et z respectivement.

Puisqu'il existe des coordonnées positives et négatives pour chacun des axes. Il est également possible d'obtenir des indices négatifs, auquel cas il faut placer un trait horizontal au-dessus de l'indice. Par exemple, $[1\bar{1}1]$ signifie qu'une des composantes de l'indice est dans la

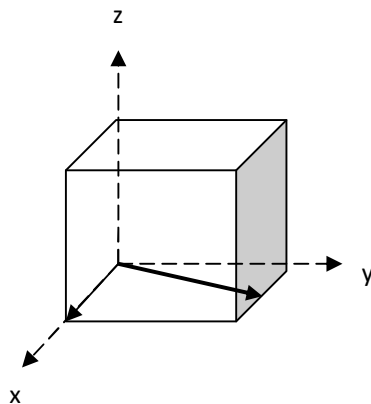
direction $-y$. de plus, l'inversion du signe de tous les indices produit une direction antiparallèle ; ainsi, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ est directement opposé à $[1\bar{1}\bar{1}]$. Lorsqu'il faut indiquer plus d'une direction ou plus d'un plan, il importe, pour des raisons d'uniformité, que la convention établie au sujet des signes positifs et négatifs soit respectée.

Les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$, couramment utilisées, sont illustrées dans la maille élémentaire de la figure 5.

Il est à remarquer que, dans le cas de certaines structures cristallines, plusieurs directions non parallèles ayant des indices différents sont équivalentes, ce qui signifie que l'espacement atomique est le même dans chaque direction. Ainsi dans les cristaux cubiques, toutes les directions représentées par les indices suivants sont équivalentes : $[100]$, $[100]$, $[010]$, $[010]$, $[001]$ et $[001]$. Pour des raisons pratiques, les directions équivalentes sont regroupées en une famille, représentée au moyen de parenthèses de la façon suivante : $\langle 100 \rangle$. Par exemple, dans les cristaux à symétrie quadrique, les directions $[100]$ et $[010]$ sont équivalentes, alors que les directions $[100]$ et $[001]$ ne le sont pas.

Exercice d'application :

Déterminez les indices associés à la direction montrée dans cette figure.



Solution

La direction montrée dans cette figure est $[120]$. La procédure suivie résumée dans le tableau suivant :

	x	y	z
Projections	$a/2$	b	0c
Projections (en termes de a, b et c)	$\frac{1}{2}$	1	0
Simplification	1	2	0

Mise entre crochets	[120]
---------------------	-------

Cristaux hexagonaux

Un problème se représente au sujet des cristaux à symétrie hexagonale, car certaines directions cristallographiques équivalentes n'ont pas le même ensemble d'indices. La solution réside dans l'utilisation du système de coordonnées à quatre axes dit « Miller-Bravais », représenté à la figure 6. Les trois axes a_1 , a_2 et a_3 se situent tous sur un même plan (appelé plan basal) et forment des angles de 120° . L'axe des z est perpendiculaire à ce plan de basal. Les indices de direction, qui s'obtiennent de la façon décrite ci-dessus, comportent quatre nombres, notés $[uvw]$. Par convention, les trois premiers nombres correspondent à la projection respective sur les axes a_1 , a_2 et a_3 du plan basal.

La convention du système à trois indices en un système à quatre indices

$$[u'v'w'] \rightarrow [uvw]$$

S'effectue à l'aide des formules suivantes :

$$u = \frac{n}{3}(2u' - v')$$

$$v = \frac{n}{3}(2v' - u')$$

$$t = -(u+v)$$

$$W = nw'$$

Où les indices avec prime sont associés au système de trois indices, tandis que les indices sans prime relèvent du nouveau système des quatre indices de Miller-Bravais : n est un facteur parfois nécessaire pour ramener u, v, t et w aux plus petits nombres entiers possibles. Par exemple, le recours à cette conversion transforme la direction $[010]$ en $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Plusieurs directions sont illustrées dans la maille élémentaire hexagonale de la figure 6.

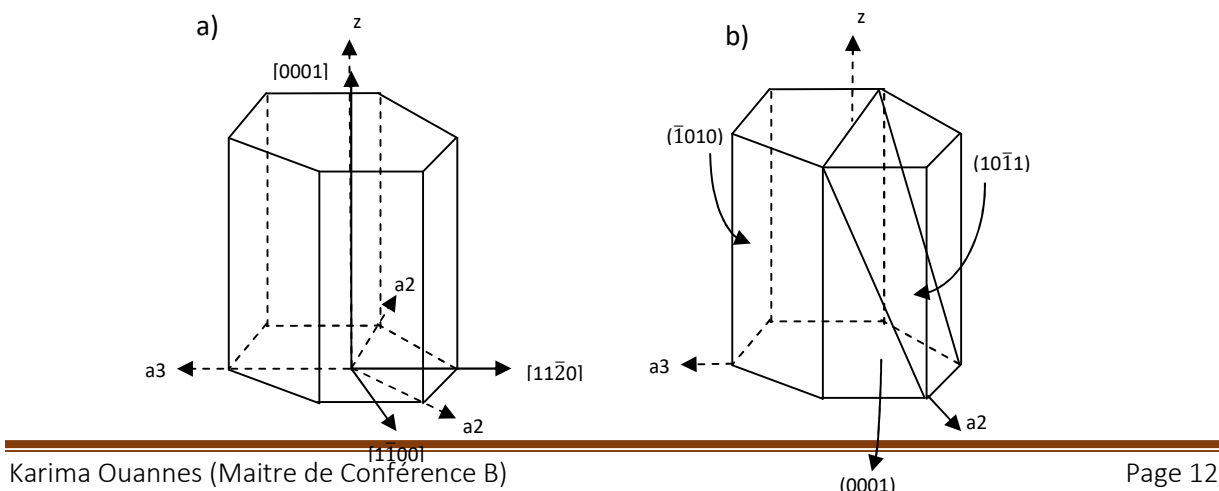


Fig 6 : a) directions cristallographiques, b) plans cristallographiques, dans un système cristallin hexagonal.

I.3.2- Plans cristallographiques

L'orientation des plans d'une structure cristalline se représente de façon analogue. Ici encore, la maille élémentaire constitue l'unité de base et elle s'inscrit dans le système de coordonnées à trois axes tel qu'il apparaît à la figure 7. Dans tous les systèmes cristallins, à l'exception du système hexagonal, les plans cristallographiques sont indiqués par trois **indices de Miller** sous la forme (hkl). Deux plans parallèles sont toujours équivalents et ont les mêmes indices. Voici la marche à suivre pour déterminer les indices h, k et l :

1. Lorsque le plan passe par le point d'origine choisi, il faut soit procéder à une translation appropriée afin de produire un nouveau point d'origine sur le coin d'une autre maille élémentaire.
2. A ce point, le plan cristallographique croise chacune des trois axes ou leur est parallèle : on établit la longueur de l'intersection du plan avec chacun des axes sur la base des paramètres du réseau a, b et c.
3. On utilise l'inverse de ces nombres, dans le cas d'un plan parallèle à un axe, son point d'intersection se situe à l'infini et, par conséquent, l'indice est zéro.
4. Au besoin, on multiplie ou on divise ces trois nombres par un facteur commun pour les ramener à l'ensemble des plus petits nombres entiers possibles.
5. En dernier lieu, on place les indices exprimés par un nombre entier entre parenthèses sans les séparer par les virgules, comme ceci : (hkl).

Un point d'intersection situé du côté négatif du point d'origine est assorti d'un trait ou d'un signe négatif placé au-dessus de l'indice en question. De plus, l'inversion de la direction de tous les indices renvoie à un autre plan parallèle au plan du point d'origine. Qui est situé de l'autre côté et à égale distance de ce dernier. La figure 7 représente plusieurs plans à indices peu élevés.

Les cristaux cubiques possèdent une caractéristique qui leur est propre : les plans et les directions ayant les mêmes indices sont perpendiculaires. En revanche, il n'existe aucune relation géométrique simple entre les plans et les directions ayant les mêmes indices dans les autres systèmes cristallins.

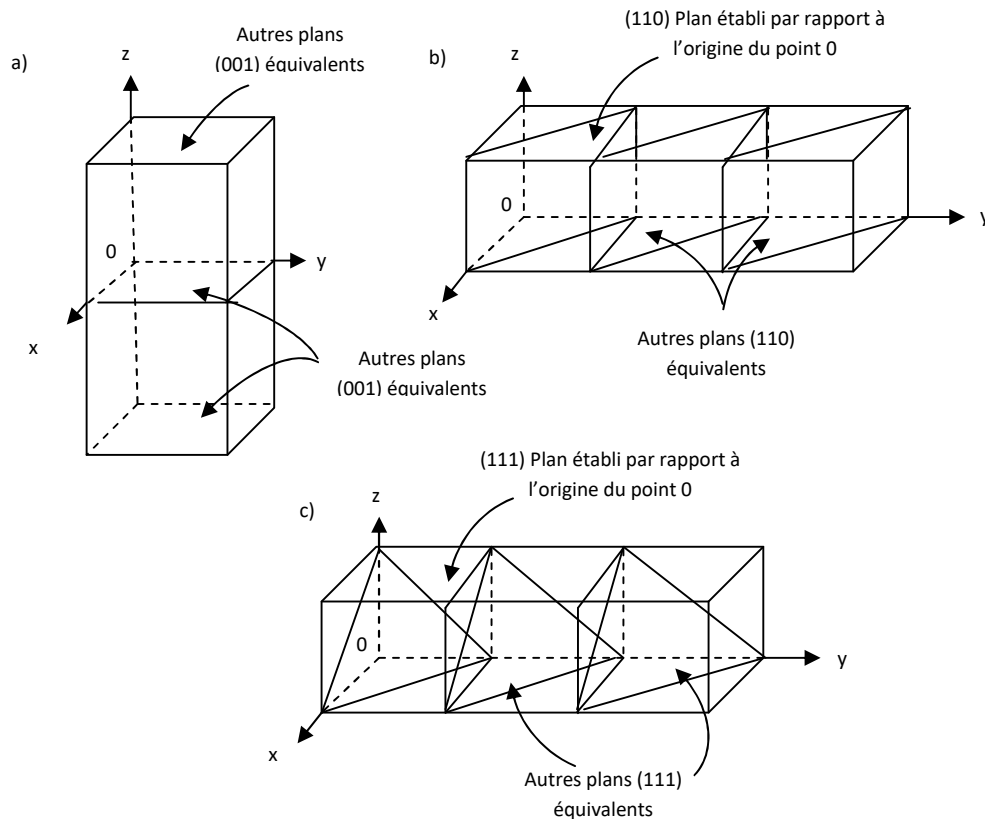


Fig 7 : Représentations de séries de plans cristallographiques aux indices identiques a) (001) b) (110) et c) (111).

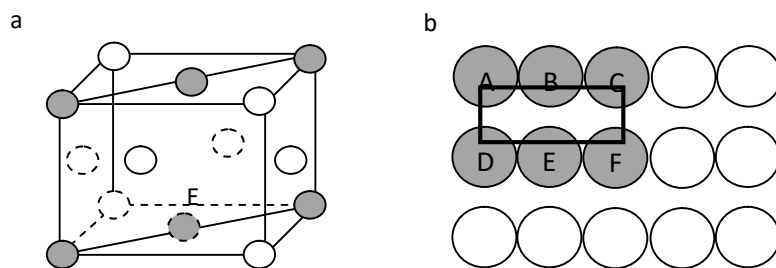


Fig 8: a) maille élémentaire CFC présentant un plan (110), selon le modèle des sphères réduites. b) Arrangement des atomes dans un plan (110) CFC.

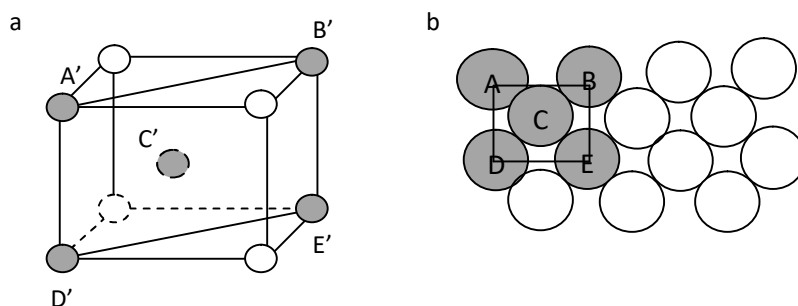


Fig 9: a) maille élémentaire CC présentant un plan (110), selon le modèle des sphères réduites. b) Arrangement des atomes dans un plan (110) CC.

Arrangement atomiques

L'arrangement atomique d'un plan cristallographique est fonction de la structure du cristal. Les plans atomiques (110) des structures cristallines CFC et CC, tout comme les mailles élémentaires à sphères réduites sont illustrés aux figures 8 et 9. Il est à noter que l'arrangement n'est pas le même dans les deux cas. Les cercles représentent des atomes situés dans les plans cristallographiques, comme le laisserait voir une coupe passant par les centres des sphères rigides de pleine grandeur.

Une « famille » de plans comprends tous les plans équivalents du point de vue cristallographiques, c'est-à-dire ceux dont la densité surfacique est identique. Elle est identifiée par des indices placées entre accolades comme suit : {100}. Par exemple, dans les cristaux cubiques, les plans (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($11\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$) et ($1\bar{1}1$) font tous partie de la famille {111}. Par ailleurs dans les cristaux quadriques, la famille {100} ne comprend que les plans (100), ($\bar{1}00$), (010) et (0 $\bar{1}0$), puisque les plans (001) et (00 $\bar{1}$) ne sont pas équivalents d'un point de vue cristallographique. De même, les plans ayant les mêmes indices sont équivalents, quelque soit l'ordre et le signe, mais seulement dans le cas du système cubique. Par exemple, ($1\bar{2}3$) et ($3\bar{1}2$) font tous deux parties de la famille {123}.

Cristaux hexagonaux

Lorsque les cristaux présentent une symétrie hexagonale, il est préférable que les plans équivalents aient les mêmes indices. Comme dans le cas des directions, il faut alors faire appel au système Miller-Bravais présenté à la figure 6. Cette convention produit des données à quatre indices (hkil), qui sont généralement les plus adéquats puisqu'ils situent plus clairement l'orientation d'un plan dans un cristal hexagonal. Une certaine redondance découle du fait que i résulte de la somme de h et de k, selon l'équation :

$$i = -(h+k)$$

Autrement, les trois indices h, k et l sont identique dans les deux systèmes. La figure 6b présente plusieurs plans qui se retrouvent couramment dans les cristaux à symétrie hexagonale.

I.3.3- Densités atomiques linéaires et planaires ou surfaciques

Les deux sections précédentes ont traité de l'équivalence de directions et de plans cristallographiques non parallèles. L'équivalence directionnelle est liée à la densité atomique linéaire en ce sens que des directions équivalentes ont une même densité linéaire. Le vecteur de direction est placé de façon à passer par le centre des atomes, d'une part, et la portion de ligne comprise entre ces atomes est égale à la **densité linéaire**, d'autre part.

De la même manière, des plans cristallographiques équivalents ont la même **densité atomique planaire**. Le plan est alors placé de façon à passer par le centre des atomes. La densité planaire correspond simplement à la fraction de l'aire totale du plan cristallographique qu'occupent les atomes (représentés par des cercles). Il importe de se rappeler que la densité linéaire et la densité planaire constituent des représentations respectivement uni-dimensionnelle et bidimensionnelle de la compacité.

Exercice 1

Calculez la densité linéaire de la direction [100] dans un cristal CC.

Exercice 2

Calculez la densité planaire du plan (110) dans un cristal CFC.

I. 4- Structures cristallines

On peut classer les matériaux solides d'après la régularité des arrangements que prennent les atomes ou les ions. Dans un matériau **cristallin**, les atomes forment des ensembles qui se répètent sur de grandes distances atomiques. En d'autres termes, l'ordre à longue portée qui existe est tel que, lors de la solidification les atomes constituent un réseau tridimensionnel dans lequel chaque atome est lié aux atomes premiers voisins. Tous les métaux, de nombreux matériaux céramiques et certains polymères forment des structures cristallines en conditions normales de solidification. Les matériaux qui ne cristallisent pas appelés **non cristallins** ou **amorphes**, se caractérisent par l'absence de cet ordre atomique à longue portée.

I.4.1- Structures des cristaux métalliques

La plupart des cristaux métalliques comporte un nombre relativement élevé de premiers voisins et d'empilements atomiques denses. De plus, la plupart des métaux courants possèdent l'une de ces trois structures cristallines relativement simples : cubique à faces centrées, cubique centrée ou hexagonale compacte.

I.4.1.1- Structure cristalline cubique à faces centrées

De nombreux métaux présentent une structure cristalline à géométrie cubique, où les atomes de la maille élémentaire sont situés à chacun des coins et des centres de chacune des faces d'un cube. Cette structure est dite à juste titre **cubique à faces centrées** (CFC). Elle se retrouve dans des métaux bien connus comme le cuivre, l'aluminium, l'argent et l'or. La figure 10.a montre une maille élémentaire de type CFC, selon le modèle des sphères rigides, alors que dans la figure 10b les atomes sont représentés par des sphères réduites qui donne une meilleure image des positions relatives des atomes. Le rapport entre la longueur de l'arête a du cube et le rayon atomique R s'établit selon la formule suivante :

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

Dans la structure cristalline CFC, chaque atome situé à un coin est partagé par huit mailles élémentaires, tandis qu'un atome au centre d'une face n'est partagé que par deux mailles. Il s'ensuit qu'un huitième de chacun des huit atomes de coin et que la moitié de chacun des six atomes de face, soit un total de quatre atomes complets peuvent être attribués à l'une ou l'autre des mailles élémentaires comme le révèle la figure 10.a.

Les positions des atomes de coin et des atomes de face s'équivalent, en ce sens que la translation du coin du cube depuis l'un des atomes de coin initiaux vers le centre d'un atome de face ne modifiera en rien la structure de la maille.

La structure cristalline possède deux autres caractéristiques importantes : le **nombre de coordination** et la **compacité (C)**. Dans le cas des métaux, tous les atomes ont le même nombre d'atomes premiers voisins ou contigus, ce qui désigne précisément le nombre de coordination. Le nombre de coordination de la structure cubique à faces centrées est 12.

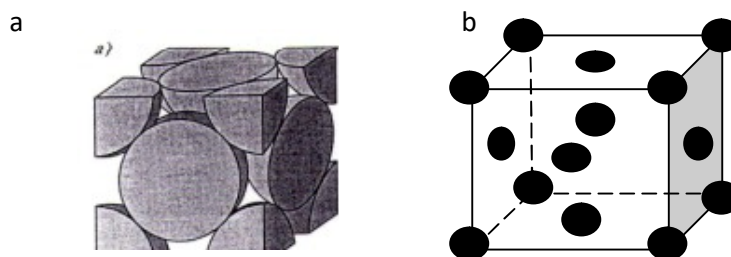


Fig.10 : représentation de la structure cristalline cubique à faces centrées

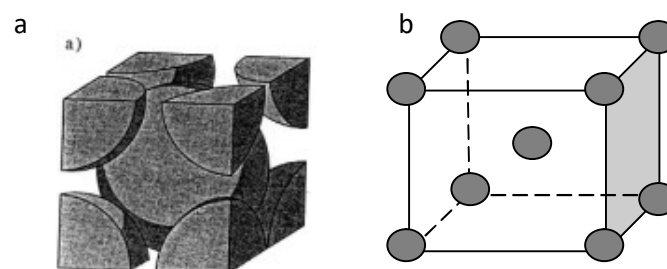


Fig.11 : représentation de la structure cristalline cubique centrée

La compacité est la fraction du volume des sphères rigides dans une maille élémentaire selon le modèle des sphères rigides, ou encore :

$$C = \frac{\text{volume des atomes d'une maille élémentaire}}{\text{volume total de la maille élémentaire}}$$

La compacité de la structure CFC est de 0.74 (on va la démontrer après), ce qui représente l'empilement maximal de sphères ayant toutes le même diamètre.

I.4.1.2- Structure cristalline cubique centrée

Une autre structure cristalline courante est dotée d'une maille élémentaire de forme cubique comprenant un atome situé à chacun des huit coins et un seul atome au centre du cube. Il s'agit de la structure cristalline **cubique centrée** (CC). Présentée à la figure 11 qui illustre des mailles élémentaires de type CC dont les atomes reflètent respectivement le modèle des sphères rigides et celui des sphères réduites. Les atomes du centre et des coins se touchent de manière tangente et le rapport entre la longueur a de la maille élémentaire et le rayon atomique R s'établit selon l'équation suivante :

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Plusieurs métaux comme le chrome, le fer et le tungstène ont une structure cubique centrée. Deux atomes sont associés à chacune des mailles élémentaires CC. De plus le nombre de coordination de la structure cristalline CC est 8, car les atomes premiers voisins de chaque atome central sont les huit atomes de coin. Puisque le nombre de coordination de la structure cristalline CC est inférieur à celui de la structure CFC, la compacité de la structure CC est 0.68 au lieu de 0.74.

I.4.1.3- Structure cristalline hexagonale compacte

Certains métaux sont dotés d'une maille élémentaire de forme autre que cubique, ainsi la dernière structure cristalline métallique courante qui sera examinée ici possède une maille

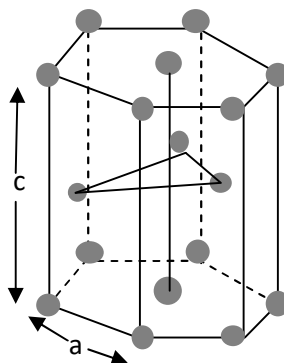


Fig12 : Représentation de la structure cristalline hexagonale

Élémentaire de forme hexagonale. La figure 12 selon le modèle des sphères réduites, une telle maille élémentaire dite **hexagonale compacte** (HC). Les faces supérieure et inférieure de la maille élémentaire se composent de six atomes formant un hexagone régulier et entourant un seul atome central. Entre les plans supérieure et inférieure se trouve un plan

médian qui renferme trois autres atomes. Les atomes premiers voisins de ce plan médian sont situés dans ses deux plans adjacents. Chaque maille élémentaire comprend l'équivalent de 6 atomes. Si a et c représentent respectivement les cotés court et long de la maille élémentaire de la figure 12, le rapport c/a devrait être de 1.633. Toutefois la valeur de ce rapport s'écarte de la valeur théorique dans le cas de certains métaux à structure hexagonale compacte.

Le nombre de coordination et la compacité de la structure cristalline HC sont identiques à ceux de la structure CFC, soit 12 et 0.74 respectivement. Le cadmium, le magnésium, le titane et le zinc font partie des métaux à structures HC.

I.4.2- Calcul de la masse volumique

Lorsque la structure cristalline d'un solide métallique a été identifiée, il devient possible d'en calculer la masse volumique réelle ρ au moyen de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{n M}{V_m N_A}$$

Où

n = nombre d'atomes associés à chaque maille élémentaire

M = masse molaire

V_m = volume de la maille élémentaire

N_A = nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} atomes/mol)

Exercice d'application :

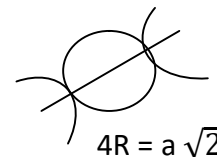
Le cuivre a un rayon atomique de 0.128 nm ; une structure cristalline CFC et une masse molaire de 63.5 g/mol.

Calculez sa masse volumique et comparez la réponse obtenue avec la masse volumique mesurée.

Solution

On a

$$\rho = \frac{n M_{Cu}}{V_m N_A}$$



Tel que: $n = 4$ (CFC); $V_m = a^3$ (structure cubique)

On a d'une part l'équation de contact de CFC : $4R = a\sqrt{2} \implies a^3 = 16 R^3\sqrt{2}$

$$AN : \rho = \frac{4 \times 63.5}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3](6.023 \times 10^{23})} = 8.89 \text{ g/mol}$$

La valeur généralement reconnue de la masse volumique du cuivre est de 8.94 g/mol, ce qui est presque identique au résultat obtenu.

I.4.3- Polymorphisme et allotropie

Tout comme les non-métaux, certains métaux peuvent présenter plus d'une structure cristalline : ce phénomène porte le nom de **polymorphisme**. Dans le cas des solides élémentaires ce même phénomène est souvent nommé **allotropie**. Ce sont la température et la pression extérieure qui déterminent la structure cristalline prévalente. Le carbone en offre un exemple bien connu : le graphite est un polymorphe stable aux conditions ambiantes, alors que le diamant se forme à une pression extrêmement forte. De même le fer pur qui possède une structure CC à la température ambiante, se transforme en fer CFC à 912 °C. En général, la transformation allotropique s'accompagne d'une modification de la masse volumique et de certaines autres propriétés physiques.

I.4.4- Systèmes cristallins

Puisque les structures cristallines possibles sont multiples, il peut s'avérer utile de les regrouper en fonction de la configuration de leurs mailles élémentaires ou de l'arrangement atomique. Un des regroupements existant repose sur la géométrie des mailles élémentaires, c'est-à-dire sur la forme du parallélépipède pertinent. La géométrie de la maille élémentaire est entièrement définie au moyen de six paramètres : la longueur des trois cotés a , b et c ainsi que la mesure des trois angles interaxiaux α , β et γ , parfois appelés **paramètres du réseau** d'une structure cristalline ou **paramètres cristallographiques**. Sur cette base, il existe sept combinaisons différentes de valeurs de a , b , c , α , β et γ , dont chacune représente un **système cristallin** distinctif (voir le tableau 2).

I.4.5- Les 14 réseaux de Bravais

Réseau tridimensionnels (à trois dimensions) montre qu'il y a 14 types de réseaux possibles. On les appelle les 14 réseaux de Bravais. Le réseau est décrit naturellement par une maille. La maille est caractérisée par :

- Les paramètres cristallographiques
- Sa multiplicité : P, I, F, A, B ou C.

Le tableau 3 décrit les 14 réseaux de Bravais.

I.5- Réseau réciproque

I.5.1- Définition

Le réseau qui vient d'être construit est appelé réseau réciproque, il est rapporté à trois vecteurs de base dénommés, par convention, \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* et satisfaisant aux conditions $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$ soit encore :

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i=j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont les vecteurs de base du réseau direct.

En associant les trois vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ à un triplet d'entiers relatifs hkl on construit donc un réseau triplement périodique dans lequel on peut regrouper les nœuds en rangées et en plans comme dans le réseau direct. Un vecteur du réseau réciproque est désigné par :

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{avec } h, k, l \in \mathbb{Z}$$

Considérons une rangée [h k l]* du réseau réciproque :

- ° Elle est parallèle à la normale commune d'une famille de plans réticulaires (du réseau direct)
- ° Les indices h k l de la rangée (premier nœud à partir de l'origine) désignent la famille de plans réticulaires concernée
- ° La période $\|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\|$ est l'inverse de la distance D_{hkl} entre plans de la famille h k l
- ° Les nœuds...2h2k2l.....nhnkn...de la rangée sont associés à la même famille de plans réticulaires. On verra leur signification à propos de la diffraction.

Remarque : l'unité du réseau réciproque étant l'inverse d'une longueur, on notera que celui-ci n'a aucune existence physique : on ne mesure pas les paramètres du réseau réciproque !

I.5.2- Propriété fondamentale du réseau réciproque

1- Le réseau réciproque est une représentation des plans réticulaires du réseau direct.

2- Le réseau réciproque du réseau réciproque c'est le réseau direct.

3- Le volume de la maille élémentaire du réseau réciproque est : $V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$

V : Volume de la maille élémentaire du réseau direct.

4- Soit \vec{r}^* un vecteur du réseau réciproque

$$\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Tel que \vec{r}^* est perpendiculaire au plan (hkl) du réseau direct ; quelque soit le réseau de Bravais.

5- La norme (le module) du vecteur \vec{r}^* est :

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

d_{hkl} : la distance interreticulaire interplanaire entre deux plans voisins (hkl).

I.5.3- Expressions des distances interréticulaires

en fonction des paramètres réciproques.

On exprime la longueur du vecteur réciproque \vec{r}^* , de coordonnées h, k et l en fonction des paramètres réciproques :

$$\vec{r}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$r^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*$$

Comme

$$r^* = \frac{1}{d_{hkl}}$$

On déduit la relation générale :

$$d_{hkl} = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*)^{-1/2}$$

Qui exprime la distance interréticulaire dans le réseau direct en fonction des paramètres du réseau réciproque. L'expression de d_{hkl} se simplifie avec la symétrie des systèmes. On considère généralement la quantité $1/d_{hk}^2$ qu'on désigne par Q_{hkl} . Le tableau 4 donne l'expression de $Q_{hkl} \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} \right)$ de chaque système cristallin.

I.5.4- Angles entre deux vecteurs réciproques : angles entre plans réticulaires

Les rangées $[hkl]^*$ sont les normales aux plans réticulaires (hkl) : l'angle entre les plans $(hkl)_1$ et $(hkl)_2$ est l'angle φ entre leur normale.

$$\cos \varphi = \frac{\langle \vec{r}_1^* | \vec{r}_2^* \rangle}{\|\vec{r}_1^*\| \|\vec{r}_2^*\|}$$

Exemple : Dans le système cubique, valeur des angles entre les plans :

(111) et (100) : 54.73°

(111) et (110) : 35.26°

TABLEAU 2 : Relation entre les paramètres du réseau et schémas illustrant la forme géométrique des mailles élémentaires de chacun des sept systèmes cristallin.

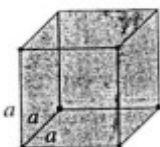
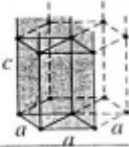
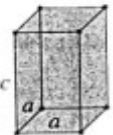

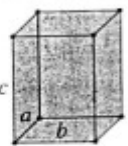
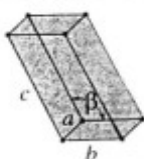
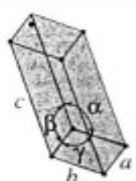
Système cristallin	Rapports axiaux	Angles interaxiaux	Forme géométrique de la maille élémentaire
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

TABLEAU 3 : Les 14 réseaux de Bravais

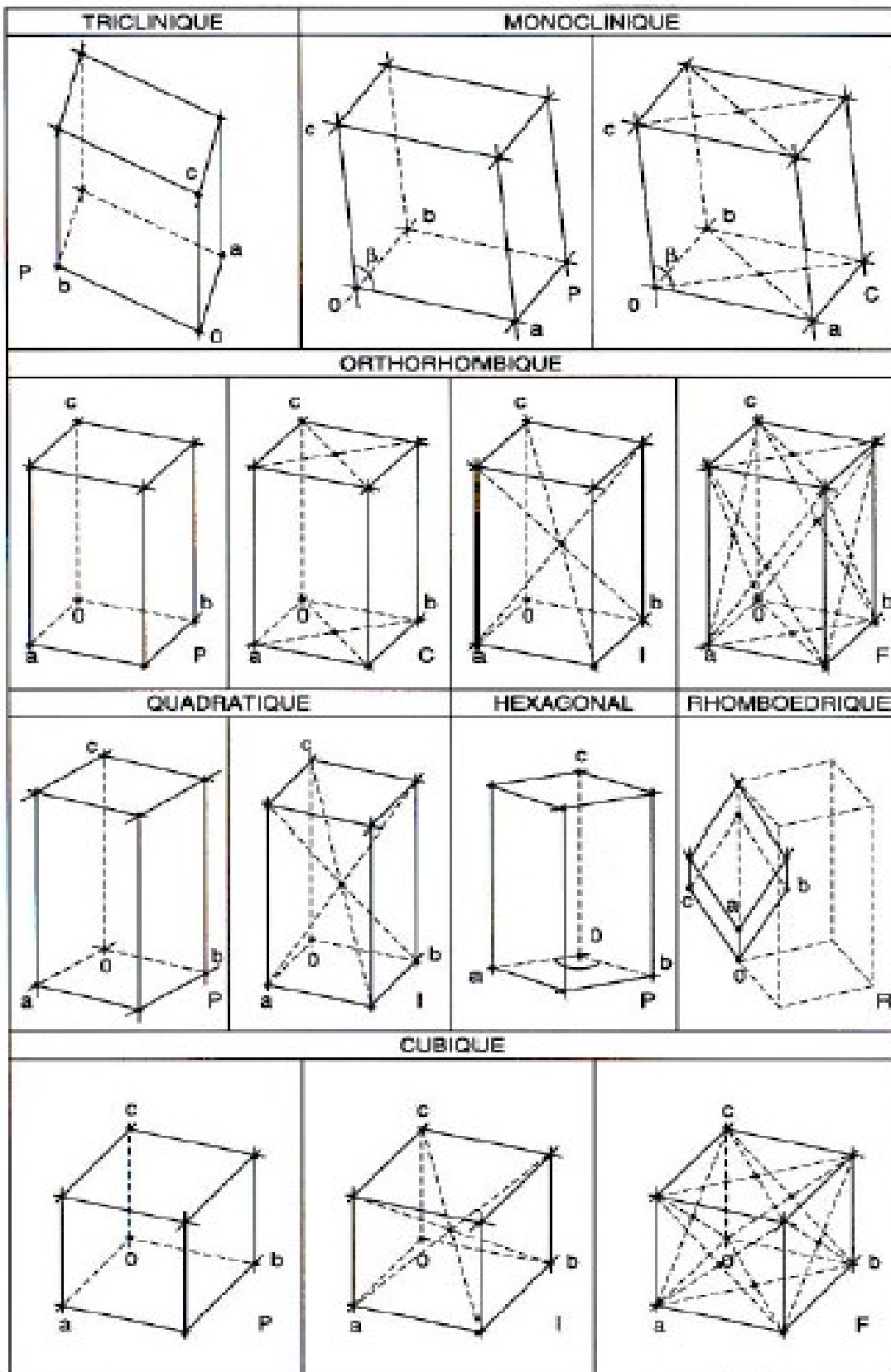


TABLEAU 4 : Valeur de $Q_{hkl} = \frac{1}{a_{hkl}^2}$ pour les différents systèmes

$$\text{maille cubique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{maille quadratique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{maille orthorhombique } \frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

$$\text{maille hexagonale } \frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{maille rhomboédrique } \frac{1}{d^2} = \frac{(1 + \cos \alpha) \left[(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2} \alpha) (hk + kl + lh) \right]}{a^2 (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)}$$

$$\text{maille monoclinique } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

$$\text{maille triclinique } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{ s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{13}hl \}$$

$$V^2 = a^2b^2c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

$$s_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha \quad s_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) = s_{21}$$

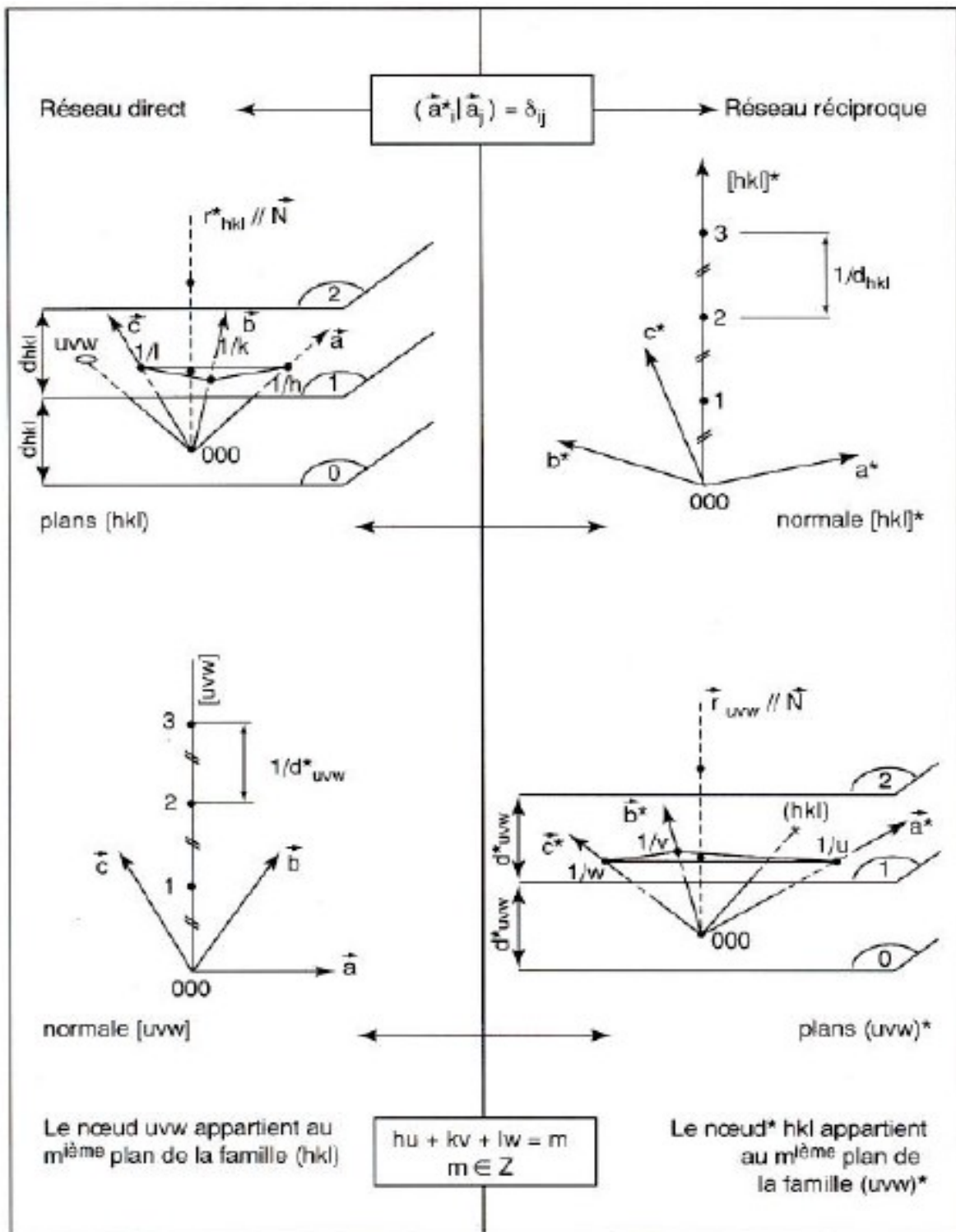
$$s_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta \quad s_{23} = a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) = s_{32}$$

$$s_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma \quad s_{13} = ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) = s_{31}$$

ou encore :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (h, k, l) \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad s_{ij} = s_{ji}$$

TABEAU 5 : Plans réticulaires directs et réciproques



Chapitre II: La symétrie

Chapitre II: La symétrie

II.1- La symétrie dans les réseaux

Comme cela a été montré dans la première partie (chapitre I), il existe dans les cristaux et dans leurs réseaux cristallins des éléments de symétrie d'orientation : axes de rotation, plans de symétrie également appelés miroirs et centres de symétrie appelés également centres d'inversion.

Lorsqu'une figure possède un ou plusieurs éléments de symétrie, les opérations de symétrie forment un groupe au sens mathématique du terme.

- Le produit de deux ou plusieurs opérations de symétrie du groupe est toujours une opération de symétrie de ce groupe.
- L'opération "identité" existe : c'est l'opération 1.
- A toute opération correspond une opération inverse, telle que leur produit soit 1.
- A chaque élément de symétrie correspond un sous-groupe cycle.

Théorèmes

- Tous les éléments de symétrie se coupent au moins en un point d'où le nom groupe ponctuel.
- Si un axe d'ordre pair est perpendiculaire à un plan de symétrie, l'intersection est un centre.
- Si une figure n'a qu'un axe de symétrie, tout plan de symétrie doit passer par l'axe ou lui être perpendiculaire.
- Lorsqu'un axe d'ordre n est dans un plan de symétrie, il existe n plans de symétrie formant entre eux des angles de π/n .
- S'il n'existe qu'un seul axe d'ordre supérieur à 2, tout axe d'ordre 2 doit nécessairement lui être perpendiculaire.
- Si un axe d'ordre 2 est perpendiculaire à un axe d'ordre n , il existe n axes d'ordre 2 formant entre eux des angles π/n et tous disposés dans le plans perpendiculaire à l'axe n .

Deux formalismes, héritages de l'histoire, sont utilisés :

- formalisme de Hermann-Mauguin (dit des cristallographes) ;
- le formalisme de Schoenflies (dit des spectroscopistes).

Le tableau II.1 donne, pour les deux formalismes, les symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux.

Tableau I.2 Symboles utilisés pour représenter les principaux éléments de symétrie d'orientation rencontrés dans les cristaux et dans les réseaux cristallins selon les formalismes de Hermann-Mauguin (H.M.) et de Schoenflies.

Éléments de symétrie d'orientation	Symbole Hermann-Mauguin	Symbole Schoenflies
Axe de rotation d'ordre n n = 1, 2, 3, 4 ou 6	n	C _n
Axe inverse d'ordre n n = 3, 4 ou 6	\bar{n}	S _n
Miroir horizontal (⊥ à l'axe principal)	$\frac{1}{m}$	σ _h
Miroir vertical (// à l'axe principal)	m	σ _v
Centre d'inversion	$\bar{1}$	i

II.2- Les projections cristallographiques: Sphériques et Stéréographiques.

Il est parfois utile de présenter un opérateur de symétrie par l'ensemble des points équivalents que l'on obtient en répétant l'opération autant de fois que nécessaire, au départ d'un point. On énumère alors les points de l'ensemble.

- Soit en donnant la liste des coordonnées des points équivalents.

Exemple: axe 4 (dirigé suivant l'axe Z) est représenté par : xyz; -yxz; -x-yz; y-xz

- Soit en représentant les points équivalents, qui se disposent à la surface d'une sphère.

La projection stéréographique (planche ci-jointe) donne une représentation commode, par ce que inscrite dans un plan, d'un ensemble de points situés à la surface d'une sphère. Dans le plan de projection, à l'intérieur du cercle de l'équateur, une croix (x) indique le pôle stéréographique d'un point se trouvant dans l'hémisphère nord et un rond (o), le pôle d'un point se trouvant dans l'hémisphère sud.

Application

On considère les groupes ponctuels de symétrie (G.P.S) caractérisés par les élémentsgénérateurs suivants (en notation de Hermann-Mauguin): 2; 2/m; 2mm; 222; mmm; 3m; 32; 4/m; 4mm; 4/mmm; 6mm; 622; 6/mmm.

Construire les représentations stéréographiques de ces G.P.S. En déduire la notation de Schonflies. On précisera leur degré de symétrie (ordre du groupe).

Représentation stéréographique des opérateurs, lorsqu'il n'existe qu'un seul axe de rotation, direct ou inverse, il est commode de choisir l'axe des pôles selon cette direction. La figure II.1, ci-dessous donne la projection stéréographique des positions équivalentes obtenues en appliquant les différents axes de symétrie.

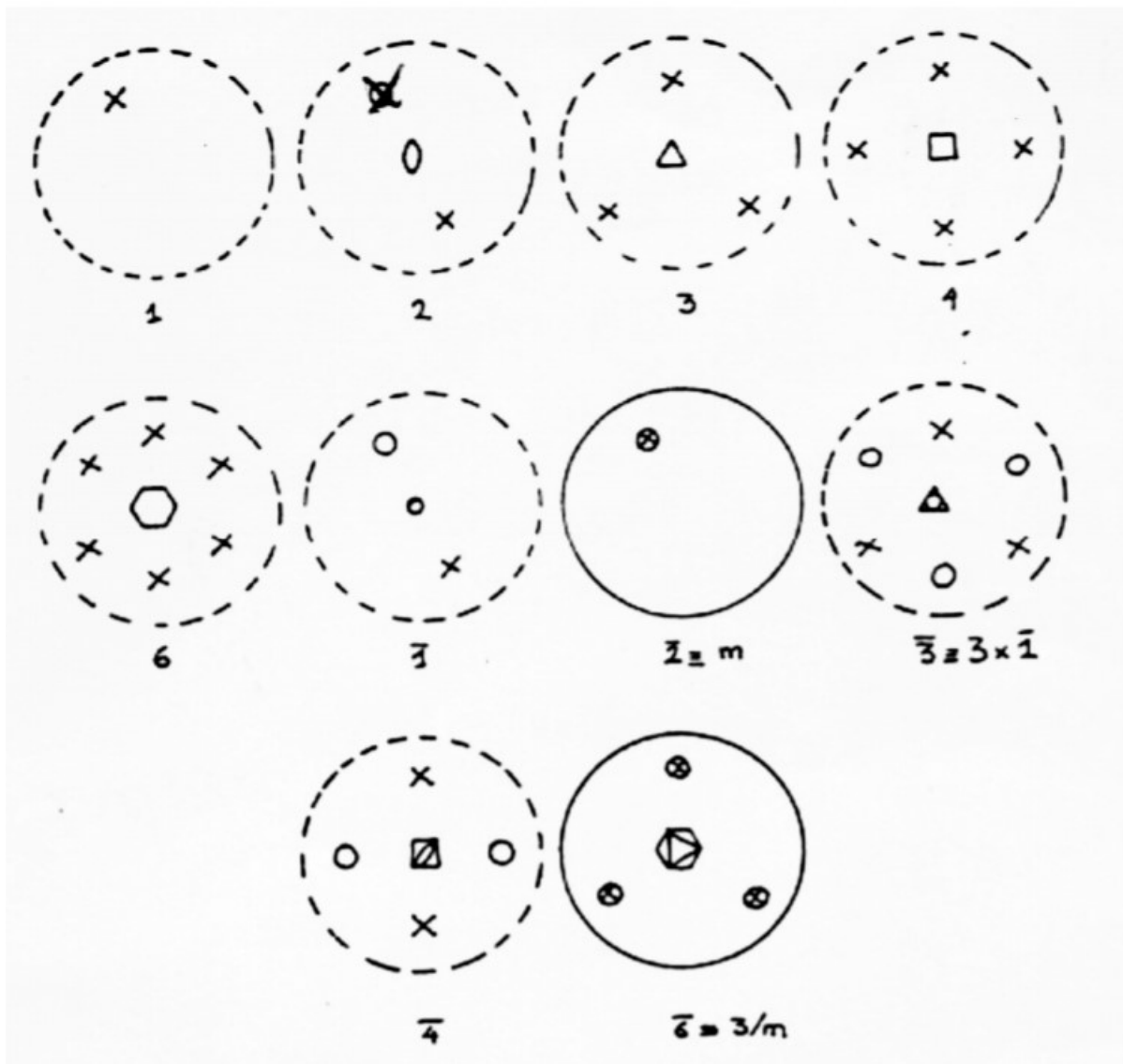


Figure I.1. Projections stéréographiques des différents axes de symétrie.

Chapitre III: Cristallogenèse et étude de quelques minéraux utiles

III.1- Solidification d'un métal liquide

La solidification à partir de l'état liquide se fait par un début de formation d'un germe solide qui croît par consommation de liquide en fusion. Ces deux processus (germination et croissance) gouvernent la formation de nouvelle phase.

III.1.1- Cristallisation d'un métal pur

La figure ci-contre présente la courbe Température-Temps (courbe TT) lors de solidification d'un métal pur.

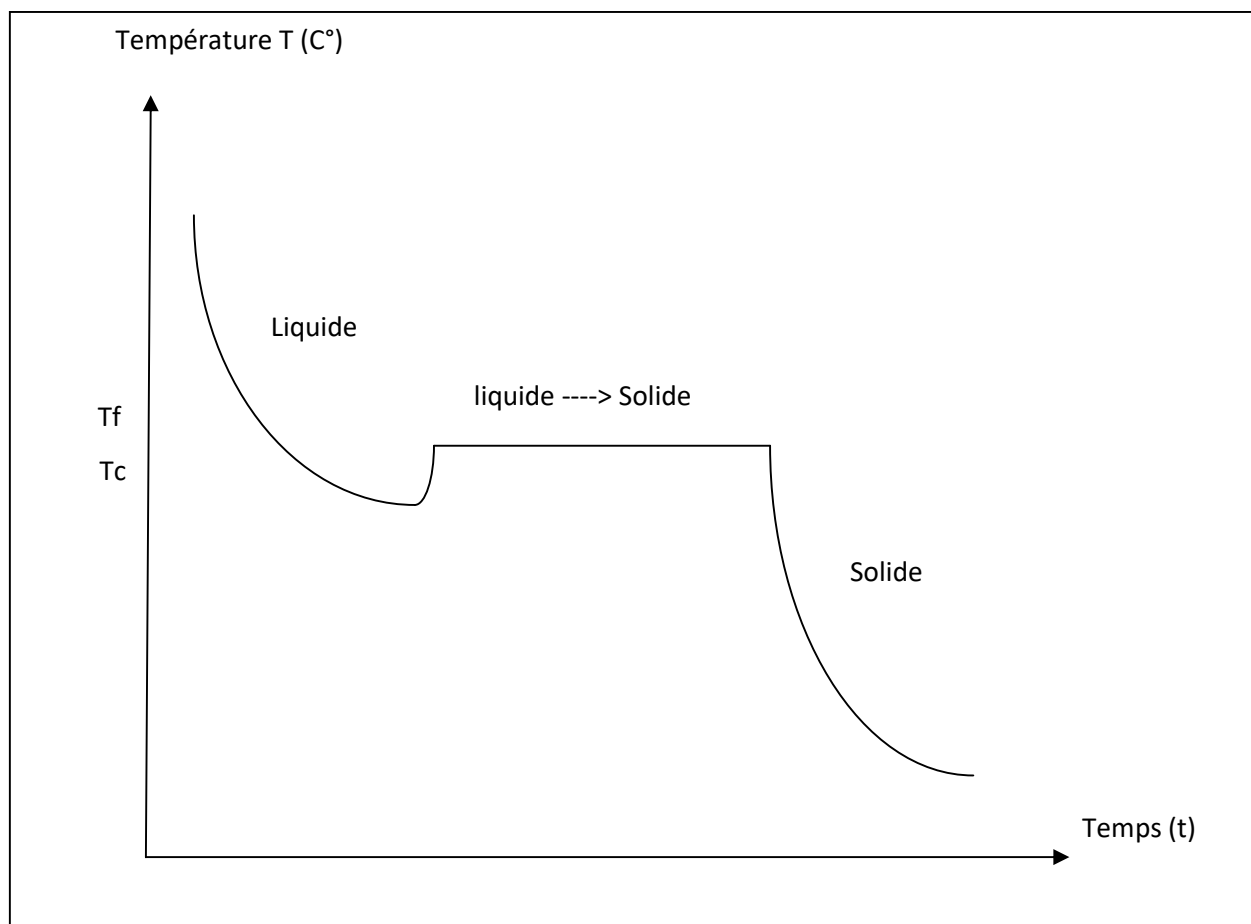


Figure III.1. Courbe TT

Les métaux purs se solidifier difficilement, il commence à solidifier au dessous de T_f et présente ce qu'on appelle le degré de surfusion ΔT . Le degré de surfusion ΔT est caractéristique pour chaque métal, par exemple ΔT (Sb) = 135 °C et ΔT (Sn) = 118 °C.

III.2- Théorie de la germination et croissance

III.2.1- Solidification d'un métal

A une température voisine de la température de fusion, un équilibre entre deux phases liquide et solide :

à $T = T_f$: $L \leftrightarrow S$ ($G_L = G_S$), telle que G est l'énergie libre.

Lorsque $L \rightarrow S$: le passage des atomes de la phase liquide vers la phase solide, donc le taux de la solidification est supérieur à celle de la fusion. Cette réaction est exothermique .

A $T \neq T_f \rightarrow \Delta G_v = -L \frac{(T_f - T)}{T_f}$ (1) ; tel que ΔG_v : la variation de l'énergie libre par unité de volume.

Pour que la solidification se produit il faut que $\Delta G < 0 \rightarrow T_f - T > 0 \rightarrow T < T_f$

T : est la température de réaction (transformation).

$T_f - T$: degré de surfusion

III.2.2- Germination et croissance

La solidification à partir de l'état liquide se fait par un début de formation d'un germe solide qui croît par consommation de liquide en fusion. Ces deux processus (germination et croissance) gouvernent la formation d'un nouveau cristal.

III.2.2.1- Cas de germination homogène

Les germes (nucléons) sont métastables dissolvent si la variation de l'énergie libre est positive. Le cas de : $T > T_f \rightarrow G_S > G_L$ ($\Delta G = G_S - G_L \rightarrow \Delta G_v > 0$).

Le cas de : $T < T_f$:

Les germes qui sont capables de croître doivent vérifier la condition suivante :

$$\frac{d(\Delta G_{Total})}{dr} < 0$$

Le changement général de l'énergie libre lors de formation d'un germe traduit par l'expression suivante :

$$\Delta G = V \Delta g_v + S \sigma$$

Où

V : est le volume du germe de rayon r ,

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

S : surface du germe $\rightarrow 4\pi r^2$

σ : Le coefficient de la tension superficielle entre le germe solide et le liquide.

$$\Delta G_{\text{Homogène}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma$$

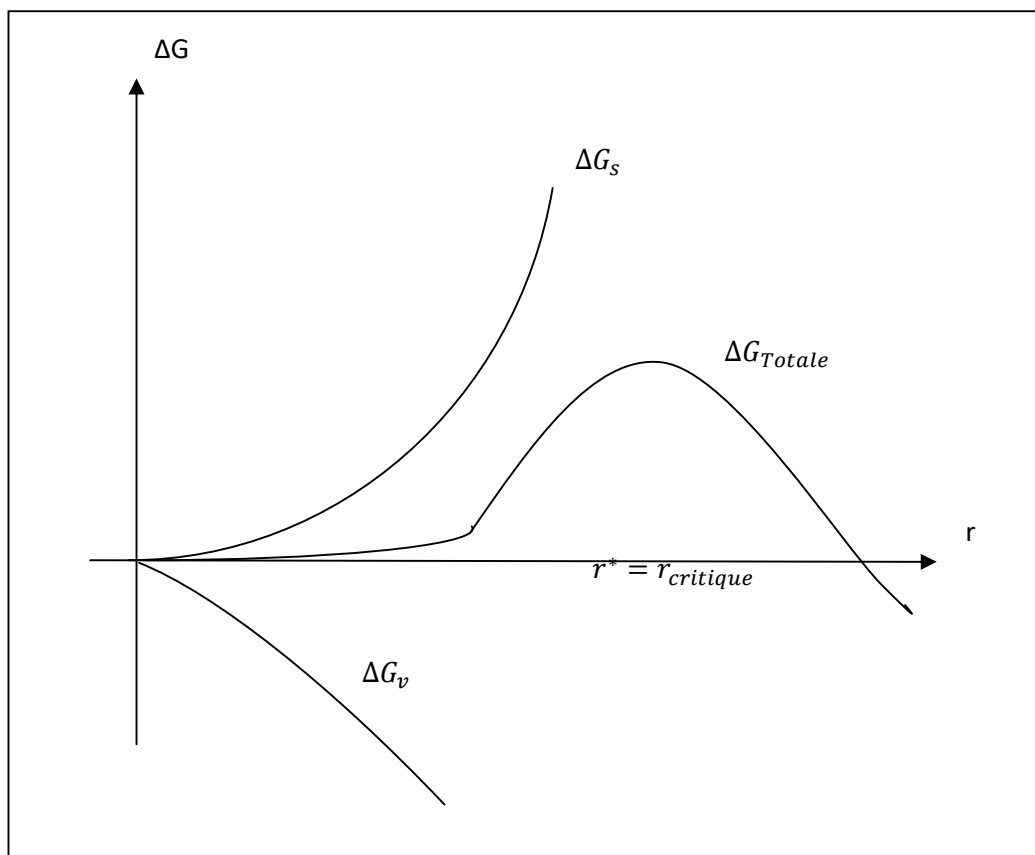


Figure III.2. Variation de l'énergie libre

$r > r_c \rightarrow$ croissance

Si le rayon du germe est inférieur au rayon critique ----> ce germe se dissout (dissolution).

Calcul de r par la dérivation

$$r_c = -2\sigma/\Delta g_v$$

$$\Delta G_{max} = \Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3\Delta g_v^2$$

Appelée barrière énergétique.

III.2.2- Cas de germination hétérogène

La formation d'un germe se fait à l'aide d'un solide préexistant, par exemple sur les parois du substrat, on parle de la germination hétérogène. Les lacunes et les dislocations sont des défauts qui présentent des sites privilégiés par la germination hétérogènes ; ce genre de défauts facilite la formation des germes. Les joints de grains sont aussi des sites privilégiés par la germination hétérogène dont l'énergie est supérieure qui facilite la transformation de phase.

III.3- Défauts dans les solides

Jusqu'ici, nous avons considéré la structure atomique des matériaux cristallins d'un point de vue théorique, comme s'il existait un ordre parfait dans les cristaux. Or, les cristaux parfaits n'existent pas. Les cristaux réels comportent un grand nombre de défauts. En fait, de nombreuses propriétés des matériaux dépendent largement de la présence de défauts dans les cristaux. Et ces défauts ne sont pas nécessairement désavantageux, on modifie souvent les caractéristiques des matériaux en y introduisant des quantités précises de défauts.

Un **défaut** est une imperfection ou une irrégularité de l'ordre du diamètre des atomes, dans la structure cristalline. On classe habituellement les défauts cristallins selon leur géométrie et leur nombre de dimensions.

III.3.1- Défauts ponctuels

III.3.1.1- Lacunes et atomes auto-interstitiels

Le **défaut ponctuel** le plus simple est la **lacune**, qui correspond à l'absence d'un atome dans un site où il devrait normalement y en avoir un. Il est impossible de produire un cristal dépourvu de ce défaut : tous les solides cristallins comportent des lacunes. Cet état de fait s'explique par les principes de la thermodynamique. Essentiellement les lacunes accroissent l'entropie des cristaux.

Le nombre n_l de lacunes en équilibre dans un matériau est fonction de la température, comme l'indique l'équation suivante :

$$n_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{KT}\right)$$

Dans cette équation, N est le nombre de sites atomiques, Q_l représente l'énergie de formation d'une lacune, T correspond à la température absolue en Kelvins et K est la constante de Boltzmann. Selon le type d'unité qu'on utilise pour représenter Q_l , la valeur de K est égale à 1.38×10^{-23} J/K ou à 8.62×10^{-5} eV/K. dans l'équation, quand T augmente, la valeur de l'expression $\exp(-Q_l/KT)$ augmente aussi : n_l est donc une fonction croissante de la température.

Dans un réseau cristallin, un atome **auto-interstitiel** est un atome qui occupe un site interstitiel, c'est-à-dire un petit espace, entre les atomes du réseau, laissé libre dans certaines conditions. Dans les métaux un atome auto-interstitiel crée autour de lui de fortes distorsions dans le réseau, parce qu'il occupe un espace nettement plus grand que le site interstitiel dans lequel il se trouve en quelque sorte coincé. Comme elle exige beaucoup plus d'énergie que pour une lacune, la formation de ce défaut est peu probable.

La concentration des atomes auto-interstitiels est donc beaucoup plus faible que celle des lacunes.

III.3.1.2- Solutions solides

Une solution solide se forme lorsque l'addition d'impuretés ne modifie pas la structure cristalline d'une matière hôte. L'addition d'impuretés dans un corps pur produit deux types de défauts ponctuels. Qui correspondent à deux types de solutions : les **solutions solides de substitution** et les **solutions solides d'insertion**.

Dans les solutions solides de substitution, les atomes en solution remplacent des atomes hôtes. Ce sont les caractéristiques des atomes du soluté et du solvant qui déterminent jusqu'à quel point les atomes du soluté peuvent se dissoudre, selon les règles de miscibilité suivantes :

- 1- **Taille des atomes** : pour qu'une quantité appréciable de soluté puisse entrer en solution de substitution, la différence entre les rayons des deux types d'atomes doit être inférieure à 15% environ.
- 2- **Structure cristalline** : pour que le solvant puisse dissoudre une quantité appréciable de soluté, la structure cristalline de chacun des métaux doit être la même.
- 3- **Electronégativité** : l'électronégativité du solvant et celle du soluté doivent être semblables.
- 4- **Valence** : un métal pourra plus facilement dissoudre un métal de valence plus grande qu'un métal de valence plus petite.

Un exemple de solution solide de substitution est celui des alliages de cuivre et de nickel.

Dans les solutions solides d'insertion, les atomes d'impureté occupent des sites interstitiels parmi les atomes hôtes. Dans les matériaux métalliques ayant une compacité relativement grande, ces sites sont relativement petits. Par conséquent, le diamètre d'un atome interstitiel doit être nettement inférieur à celui des atomes hôtes. Normalement la concentration maximale des atomes d'impureté interstitiels est faible (environ de 10%). Même les très petits atomes d'impureté sont ordinairement plus gros que les sites interstitiels, c'est pourquoi ils créent des déformations dans le réseau cristallin des atomes hôtes. L'addition de carbone au fer donne des solutions solides d'insertion.

- Dans les structures CFC le diamètre du vide laissé au milieu d'une arête et par suite il est possible d'insérer sans créer beaucoup de distorsions, un atome de rayon $r_i < 0.414 r_s$ dans le cas des sites octaédriques et $r_i < 0.225 r_s$ dans le cas des sites tétraédriques.
- Dans le système CC les sites octaédriques occupent le centre des faces et le milieu des arêtes du cube, alors que les sites tétraédriques se trouvent sur les faces et à mi-distance entre deux sites octaédriques. Les sites octaédriques disponibles ont une dimension $r_i (\text{min}) < 0.154 r_s$ et $r_i (\text{max}) < 0.63 r_s$. Alors que les sites tétraédriques ont une dimension $r_i < 0.29 r_s$.

Dans les cristaux métalliques, les éléments qui peuvent passer en insertion sont :
H (0.30 Å), O (0.66 Å), N (0.71 Å), C (0.77 Å), B (0.87 Å).

III.3.2- Défauts non ponctuels

III .3.2.1- Dislocations- défauts linéaires

Une dislocation est un défaut à une dimension, ou défaut linéaire, au voisinage duquel certains atomes sont mal alignés. Il existe trois types de dislocations : la dislocation-coin, la dislocation-vis et la dislocation mixte.

Une **dislocation-coin** est un défaut centré autour d'une ligne le long de laquelle se termine un demi-plan atomique supplémentaire à l'intérieur d'un cristal. Dans la région entourant cette ligne, appelée ligne de dislocation, la structure du réseau cristallin est déformée.

Dans un solide cristallin, une **dislocation-vis** est défaut linéaire résultant d'un cisaillement du réseau. Une telle dislocation, la partie supérieure des faces antérieures du cristal a subi un déplacement vers la droite par rapport à la partie inférieure.

Dans les matériaux cristallins, la plupart des dislocations ne sont ni parfaitement du type vis, ni parfaitement du type coin ; elles combinent les caractéristiques des deux types, et on les appelle **dislocations mixtes**.

III.3.2.2- Défauts de surface

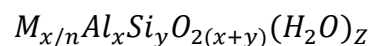
En général, les défauts de surface sont des frontières à deux dimensions séparant les régions des matériaux qui diffèrent par leur structure cristalline ou leur orientation cristallographiques. Ces défauts comprennent les surfaces extérieures, les joints de grains, les plans de maclage, les défauts d'empilement, les interfaces de phases et les parois des domaines ferromagnétiques.

III.3.3- Défauts à trois dimensions

Il existe, dans tous les matériaux solides, d'autres défauts dont la taille dépasse considérablement celle des défauts mentionnés jusqu'ici. Ces défauts comprennent les pores, les fissures, les inclusions et les précipités. En général, ils sont introduits dans les matériaux au cours des différentes étapes de traitement et de fabrication.

Etude d'exemple de silicate : groupe des zéolites

Chimiquement, les zéolites (naturelles ou synthétiques) sont des aluminosilicates hydratés de composition



M étant un cation échangeable de valence n et $(H_2O)_z$ représentant l'eau d'hydratation. Leur structure, ou leur réseau cristallin, est constituée par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par leurs sommets. Les cations M, neutralisant les charges négatives des tétraèdres AlO_4 , peuvent être échangés par d'autres cations, au contact d'une solution saline appropriée.

La charpente d'aluminosilicate, formée par ces enchaînements tridimensionnels, délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores. Certaines zéolites peuvent aussi être synthétisées avec d'autres tétraèdres (comme GeO_4 , GaO_4 et PO_4) qui se substituent partiellement ou complètement aux tétraèdres SiO_4 et/ou AlO_4 . Pour une même structure, ceci peut provoquer des changements dans les dimensions des pores et des cages.

Les chaînes de tétraèdres forment des arrangements caractéristiques, soit des anneaux, soit des polyèdres, qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolites. On classe donc dans un même groupe les zéolites présentant un motif structural donné. Ainsi, la classification en 7 groupes de W. M. Meier est basée sur les motifs représentés sur la figure. La charpente de quelques zéolites utilisées industriellement est visualisée sur la figure. Les micropores

zéolitiques peuvent alors avoir une structure et une géométrie distinctes. Le système poreux peut être mono-, di- ou tridimensionnel, composé de pores droites, ondulaires ou même formé par des cages avec des fenêtres communes. Cette structure détermine les propriétés spécifiques comme tamis moléculaire et catalyseur sélectif.

Exemple de carbonate: La calcite

La calcite est un minéral chimique ou biochimique composé de carbonate naturel de calcium de formule CaCO_3 , avec des traces de Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr et Mo. L'abondance des cations autres que le calcium explique la richesse des variétés décrites pour ce minéral.

Formule : CaCO_3

Classe cristalline et groupe d'espace : Ditrigonale-scalénoédrique; $R\bar{3}m$

Système cristallin : Système cristallin trigonal

Réseau de Bravais : Rhomboédrique

Masse formulaire : $100,087 \pm 0,006$ uma; C 12 %, Ca 40,04 %, O 47,96 %

Chapitre IV :

La Radiocristallographie

Chapitre IV : La Radiocristallographie

IV.1- Propriétés générales des rayons X

IV.1.1- Nature électromagnétique des rayons X

Le nom de « rayon X » provient du mystère qui avait entouré la nature du phénomène au lendemain de sa découverte (1895).

La nature électromagnétique des rayons X est prouvée par les expériences de réflexion, polarisation et diffraction observées avec ce rayonnement. Par contre les rayons X ne subissent pratiquement pas de réfraction. En effet ce phénomène est lié à la longueur d'onde λ du rayonnement étudié. C'est justement le cas des rayons X dont le domaine de longueur d'onde se situe autour de l'angström (fig.2).

Des mesures de vitesse de propagation des rayons X ont montré que celle-ci est la même que celle des ondes électromagnétiques.

- On met en évidence dans les rayons X double aspect :
 - Aspect ondulatoire : celui d'une onde caractérisée par sa longueur d'onde λ ou sa fréquence ν .
 - Aspect corpusculaire : celui des photons X de masse m et de célérité c .

Les deux aspects sont liés par les relations classiques :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\text{Et } w = mc^2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

w : énergie du photon.

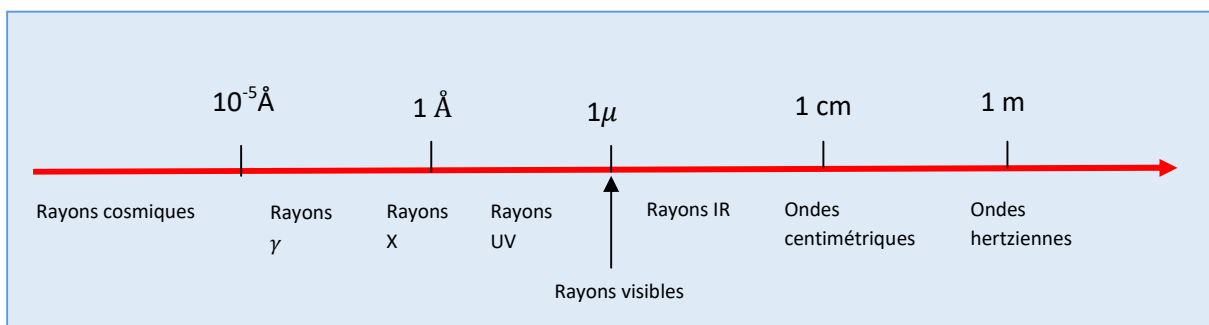


Fig.1 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde

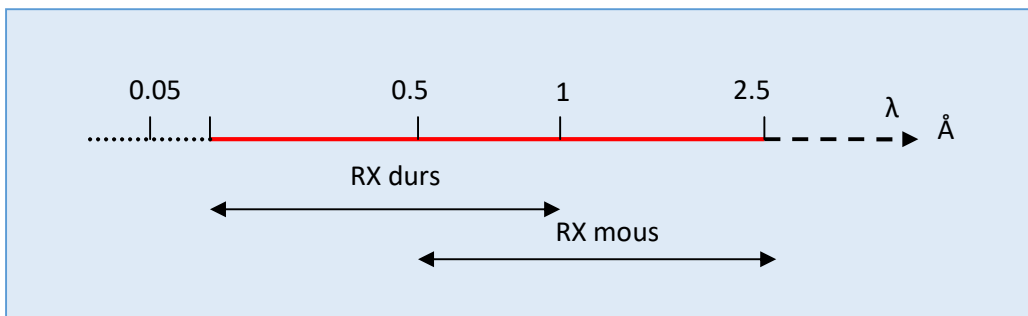


Fig.2 : Domaine de longueur d'onde des RX durs et des RX mous

- On distingue les rayons X durs, des rayons X mous. Les premiers de plus grande énergie, donc de plus faible longueur d'onde, sont plus pénétrants. On les utilise dans les applications médicales (radiographie). Les seconds sont réservés à l'étude des cristaux. Le domaine de la radiocristallographie se limite aux rayons X mous.

Les deux domaines d'applications des rayons X sont délimités en longueur d'onde figure 2. Ils se recouvrent entre 0.5 et 1 Å environ.

IV.1.2- Production des rayons X

- Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Une telle expérience a lieu naturellement sous vide et exige une haute tension pour accélérer les électrons projectiles.
- Le rendement énergétique de cette production est très faible. Il est donné par la formule empirique :
$$\rho = 1.1 \times 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

Z est le numéro atomique de l'anticathode, V la différence de potentiel en volts.

Ex. – anticathode de cuivre : Z = 29

- Tension de 30 kilovolts, soit : V = 3 × 10⁴ volts

On a :

$$\rho = 1.1 \times 10^{-9} \times 29 \times 3 \times 10^4 = 95.7 \times 10^{-5} \cong 10^{-3}$$

Seul 1/1000 de l'énergie incidente est transformé en rayons X !

Les conséquences suivantes découlent de ce faible rendement :

- Nécessité d'évacuer l'énergie perdue (essentiellement sous forme calorifique) par une circulation de fluide (l'eau en énergie) au sein de l'anticathode.

- L'anticathode doit être conductrice de chaleur et suffisamment réfractaire pour supporter l'échauffement.
- La réalisation pratique d'une installation de production de rayons X consiste en :
 - Un générateur de haute tension,
 - Un tube scellé sous vide renfermant cathode et anticathode (ou anode), branchées aux bornes de la haute tension.

Les rayons X proviennent du tube scellé, au niveau de l'anticathode, à partir de fenêtres en béryllium, matériau transparent à ce rayonnement.

IV.2- Absorption des rayons X

IV.2.1- Le phénomène d'absorption

Par traversée de la matière l'intensité des rayons X diminue. On dit qu'il y a absorption. Le phénomène obéit à la loi de Beer-Lambert. La traversée d'une épaisseur dl d'une substance donnée entraîne une diminution $-dI$ de l'intensité I telle que :

$$-dI = \mu \cdot I \cdot dl$$

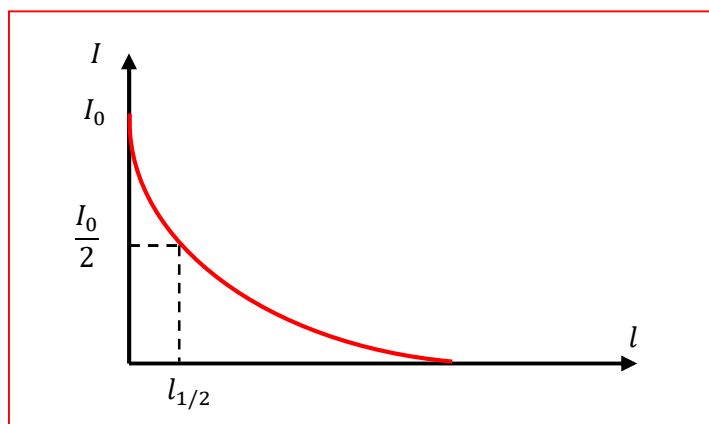
μ : Coefficient linéaire d'absorption, caractéristique de la substance dans un état donné. D'où par intégration :

$$I = I_0 e^{-\mu l}$$

L'intensité initiale I_0 décroît, en fonction de la longueur traversée l , d'une manière exponentielle. La figure 3 représente la variation de I . La longueur $l_{1/2}$ qui réduit de moitié l'intensité initiale est une constante pour une substance donnée :

$$l_{1/2} = \frac{\text{Log } 2}{\mu}$$

$l_{1/2}$ Peut caractériser la capacité d'absorption des rayons X par un écran donné.



- On utilise généralement le coefficient massique d'absorption, rapport de μ et de la masse volumique ρ .

$\frac{\mu}{\rho}$ est indépendant de l'état physique. Les tables donnent les valeurs de $\frac{\mu}{\rho}$ pour les différents éléments (à l'état de corps simples).

La valeur du coefficient massique d'absorption d'un corps composé est une combinaison des valeurs de $\frac{\mu}{\rho}$ des éléments constituants, chacun en fonction de sa fraction massique.

Exemple : calcul de $\frac{\mu}{\rho}$ de NaCl (pour $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{NaCl}} = \frac{23}{58} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Na}} + \frac{35}{58} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cl}} = \frac{23 \times 30 + 35 \times 106}{58}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{NaCl}} = 76 \text{ cm}^2/\text{g}$$

IV.3- Diffraction des rayons X : détermination des structures cristallines

Une grande partie des connaissances acquises en matière d'arrangements atomiques et moléculaires des solides provient d'études effectuées par diffraction des rayons X, qui demeure une technique très importante dans la mise au point de nouveaux matériaux.

Voici donc une description du phénomène de diffraction et un aperçu de la façon dont on établit les distances atomiques interplanaires et les structures cristallines à l'aide des rayons X.

IV.3.1- Le phénomène de la diffraction

Il ya diffraction lorsqu'une onde rencontre une suite d'obstacles régulièrement espacés qui sont susceptibles de la disperser et dont l'ampleur de l'espacement est comparable à celle de la longueur d'onde. La diffraction est également la conséquence des rapports de phase spécifiques qui s'établissent entre plusieurs ondes ayant été dispersées par les obstacles.

La figure 4 a offre l'exemple des ondes 1 et 2, qui ont la même longueur d'onde (λ) et qui sont en phase au point 0-0'. Ces deux ondes sont ensuite dispersées de telle manière qu'elles empruntent différents parcours. Le rapport de phase entre les ondes dispersées, qui est fonction de la différence entre les longueurs des deux parcours, devient alors important. Un des cas possibles survient lorsque cette différence correspond à un nombre entier de longueurs d'onde. Comme le montre la figure 4.a, ces ondes dispersées (devenues 1' et 2') demeurent en phase et se renforcent mutuellement (ou interfèrent positivement). L'onde présentée du coté droit de la figure résulte alors de l'addition des amplitudes des deux

ondes initiales. Il s'agit là d'un exemple de diffraction : un faisceau est diffracté lorsqu'il est composé d'un grand nombre d'ondes dispersées qui se renforcent mutuellement.

D'autres rapports de phase pouvant s'établir entre des ondes dispersées ne produisent pas un tel renforcement mutuel. L'autre cas extrême est présenté à la figure 4.b, où la différence entre les longueurs des parcours suivis après la dispersion est un nombre entier de demi-longueurs d'ondes. Les ondes dispersées sont déphasées : leurs amplitudes s'annulent ou interfèrent négativement et l'onde résultante a une amplitude nulle, comme le montre la partie la plus à droite de la figure 4.b. bien entendu, de nombreux rapports de phases se situent entre ces deux cas extrêmes et produisent donc des renforcements partiels.

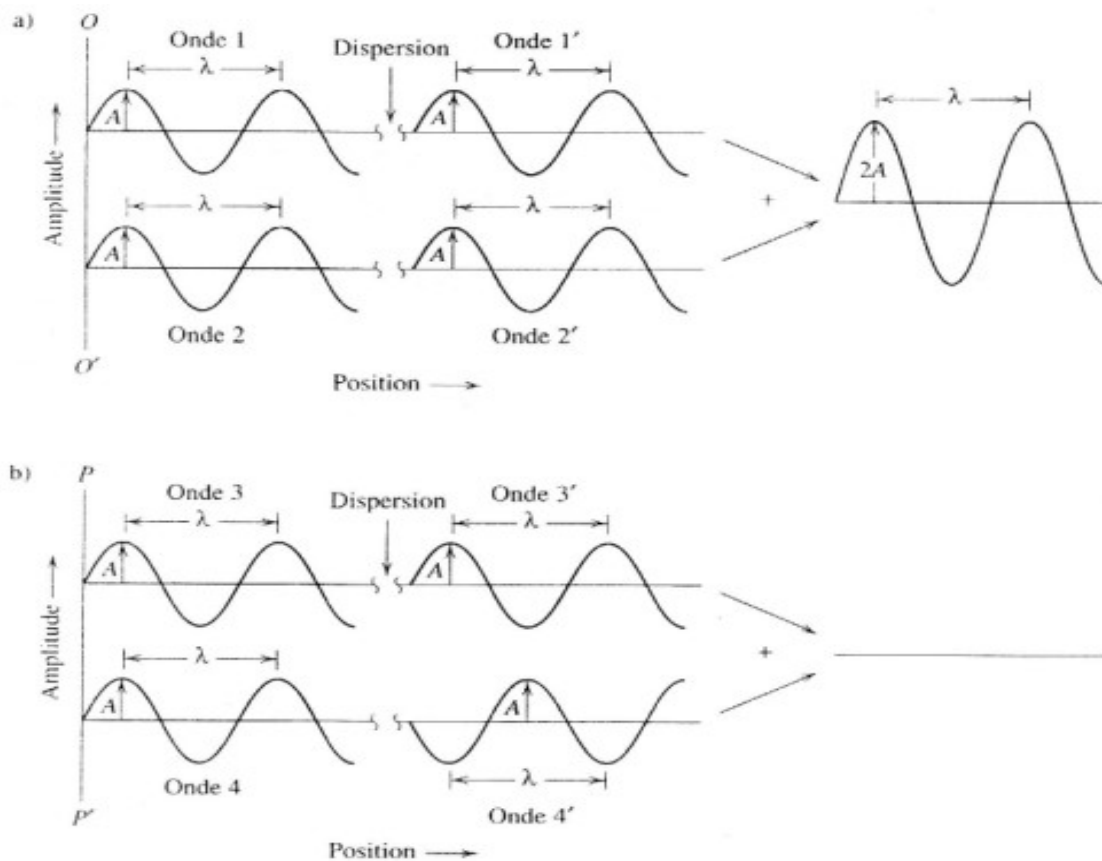


Fig.4 : Représentation du phénomène de la diffraction

IV.3.2- Diffraction des rayons X et loi de Bragg

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques ayant une grande énergie et une faible longueur d'onde, qui est de l'ordre des espacements atomiques dans un solide. Lorsqu'un faisceau de rayons X atteint un matériau solide, une partie en est dispersées dans toutes les directions par les électrons de chacun des atomes ou des ions que frappe le faisceau. Examinons maintenant les conditions rendant possible une diffraction des rayons X par un arrangement périodique d'atomes.

La figure 5 contient deux plans atomiques parallèles A-A' et B-B' qui ont les mêmes indices de Miller, h, k et l, et qui sont séparés par l'espacement interplanair d_{hkl} . Un faisceau de rayons X parallèles, monochromatiques et cohérents (en phase), de longueur d'onde λ , atteint ces deux plans selon un angle d'incidence θ . Deux rayons, 1 et 2 de ce faisceau sont dispersés par les atomes P et Q. l'interférence positive des rayons dispersés 1' et 2' se produit également à un angle θ par rapport aux plans, lorsque la différence entre les longueurs des parcours de 1-P-1' et de 2-Q-2' (c'est-à-dire $\overline{SQ} + \overline{QT}$) représente un nombre entier, n, de longueurs d'onde. En d'autre termes, la diffraction est possible si :

$$n \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$\text{Ou } n \lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2 d_{hk} \sin \theta \quad (1)$$

L'équation (1) est connue sous le nom de **loi de Bragg**, et n est l'ordre de réflexion qui peut être n'importe quel nombre entier (1, 2, 3.....) à condition que $\sin \theta$ ne dépasse pas l'unité. Il s'agit là d'une équation simple établissant un rapport entre la longueur d'onde du rayon X et l'espacement interatomique, d'une part, et l'angle de diffraction du faisceau, d'autre part. Lorsque la diffraction ne relève pas de la loi de Bragg, l'interférence est dite négative et donne un faisceau diffracté de très faible intensité.

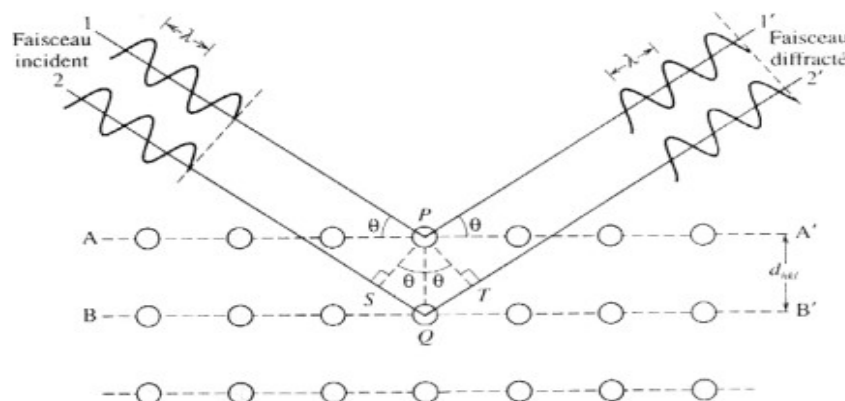


Fig.5 : Diffraction de rayons X par des plans d'atomes (A-A' et B-B')

La distance séparant deux plans atomiques adjacents et parallèles (soit l'espacement interplanaire d_{hkl}) est fonction des indices de Miller (hkl) et des paramètres du réseau.

Dans le cas des structures cristallines à symétrie cubique, l'équation est alors :

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

Où a est le paramètre du réseau (la longueur du côté de la maille élémentaire). Les six autres systèmes cristallins identifiés au tableau ! Présentent des rapports semblables à celui de l'équation (2), mais plus complexes.

La loi de Bragg (équation 1) est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux réels produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction surviendra dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs (sur les faces et à l'intérieur de la maille élémentaire dans les structures CFC et CC) constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon l'équation (1) sont censés être présents. Par exemple, $h + k + l$ doit donner un résultat pair pour qu'il y ait diffraction dans une structure cristalline CC, alors que $h, k,$ et l doivent tous être soit pairs, soit impairs dans une structure CFC.

IV.3.3- Techniques de diffraction

Une des techniques de diffraction courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement.

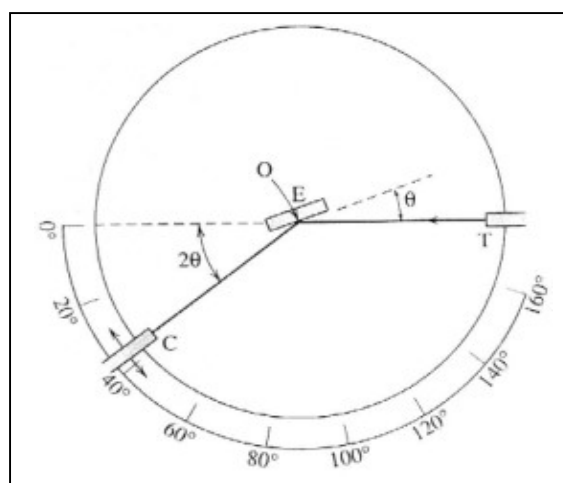


Fig.6 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X, ou T= source des RX, E= échantillon, c =détecteur, et O =axe de rotation de l'échantillon et du détecteur.

La figure 6 offre une représentation schématisée d'un diffractomètre, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés.

Un échantillon E en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe O, qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatique est projeté à partir du point T, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur C. L'échantillon, la source des rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Le détecteur et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de θ de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de 2θ du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux (fig.6). Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de 2θ qui représente l'angle de diffraction mesuré expérimentalement. La figure 7 montre le diagramme de diffraction d'un échantillon de fer polycristallin. Lorsqu'un ensemble de plans cristallographiques satisfait aux conditions de diffraction de Bragg, il en résulte des pics de haute intensité qui sont indiqués par rapport au plan dans la figure.

L'une des utilités premières de la diffractométrie des rayons X réside dans l'identification de la structure cristalline. Les positions angulaires des pics de diffraction révèlent la taille et la géométrie de la maille élémentaire, alors que l'arrangement des atomes au sein de la maille élémentaire est associé à l'intensité relative de ces pics. On fait également appel aux rayons X pour procéder à des identifications chimiques qualitatives et quantitatives et pour mesurer les contraintes résiduelles et la taille d'un cristal.

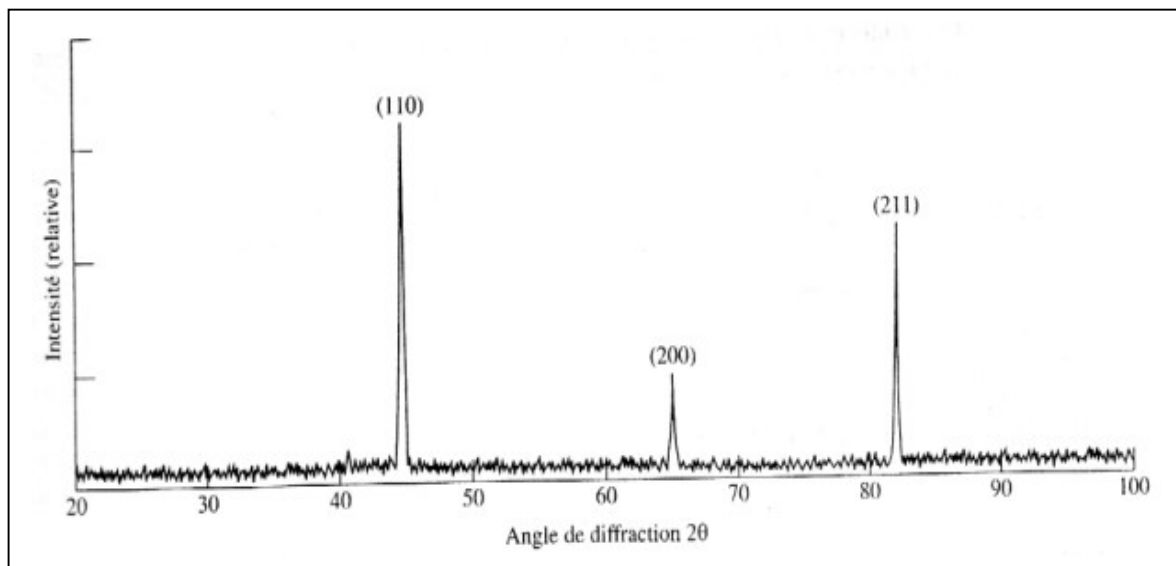


Fig.7 : Diagramme de diffraction d'un échantillon de fer- α polycristallin.

Exercice d'application

Calculez a) l'espacement interplanaire et b) l'angle de diffraction pour l'ensemble des plans (220) de cristaux de fer CC. Le paramètre du réseau du Fe est de 0.2866 nm. La longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé est de 0.1790 nm et l'ordre de réflexion est de 1.

IV.4- Facteur de structure

On exprime le facteur de structure F_{hkl} en fonction de la densité électronique dans la maille :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^S f_j e^{i(\vec{r}_j \cdot \vec{\Delta K})}$$

Tel que \vec{r}_j : vecteur de position des atomes existants dans la maille par rapport un atome situé à l'origine.

S : nombre des nœuds (ou des atomes).

f_j : Facteur de diffusion atomique, représente la densité électronique d'un atome.

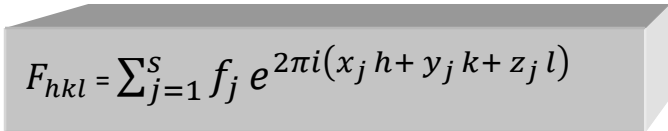
$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} : vecteurs générateurs (vecteurs de base) du réseau direct.

On a $\vec{G} = \vec{\Delta K}$

$$\vec{G} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$\text{Et } \begin{cases} \vec{a}^* \vec{a} = 2\pi \\ \vec{b}^* \vec{b} = 2\pi \\ \vec{c}^* \vec{c} = 2\pi \end{cases}$$


$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^S f_j e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

IV.4.1- Calcul du facteur de structure

Exemple : réseau à mailles simples

$S = 1$, sa position est $\vec{r}_j = 0 \vec{a} + 0 \vec{b} + 0 \vec{c}$

$$F_{hkl} = f e^{2\pi i(0)} = f_1$$

Exemple : réseau à mailles corps centré

$S = 2$, $\vec{r}_1 (0, 0, 0)$; $\vec{r}_2 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(0)} + f_2 e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})}$$

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 e^{\pi i(h+k+l)}$$

f_j : Facteur de diffusion atomique, si les atomes sont identiques ca implique que :

$$F_{hkl} = f [1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

IV.4.2- Extinctions systématiques (de réseau de Bravais)

On peut résumer les règles de distinctions de réseau de Bravais comme suit :

Maille I: $h+k+l = 2n$	2; \implies	$h+k+l = 2n+1$	0	\implies
Maille A: $k+l = 2n$	2; \implies	$k+l = 2n+1$	0	\implies
Maille B: $h+l = 2n$	2; \implies	$h+l = 2n+1$	0	\implies
Maille C: $h+k = 2n$	2; \implies	$h+k = 2n+1$	0	\implies
Maille F: hkl même parité	\implies	4; hkl parité différente	0	\implies

En conclusion, les extinctions systématiques permettent l'identification du réseau de BRAVAIS.

REFERENCES

1. D. William, Jr. Callister, Science et génie des matériaux, Canada 2001.
2. M. Picon et J. Flahaut, Elements de Minéralogie et Cristallographie, 1957.
3. J. J. Rousseau, Cristallographie et radiocristallographie, 2007.
4. G. Cezaro, Cours de Minéralogie et de cristallographie, 2010.