

Chapitre 3

Architecture atomique

Solides cristallins : état solides, amorphes...

Approches descriptif de l'état solide:

Maille, Différents types de mailles, Réseaux de Bravais, Plans cristallographiques et Indices de Miller, Réseau réciproque

Exemples de quelques structures cristallines :

Cubique centrée, Cubique à faces centrées, Structure Diamant Hexagonal compact

Notion de coordinence

Distance interréticulaire

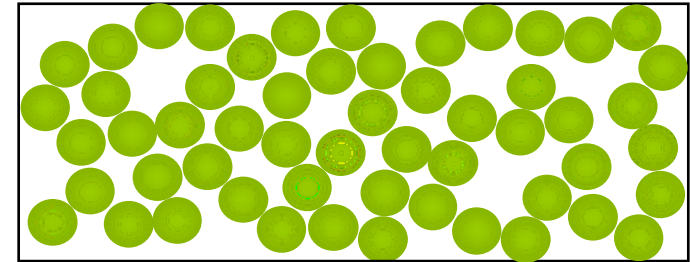
Défauts cristallins : plans, linéaires et ponctuels

Ensemble d'atomes : ordre et désordre

Comment, dans 1 cm^3 de solide, disposer 10^{24} atomes ?

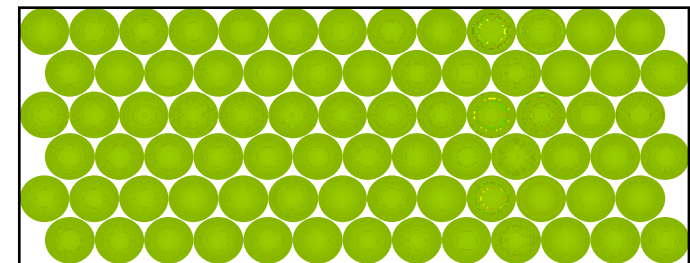
* *En désordre : solides amorphes*

- plastiques
 - céramiques
 - verres
- } *en partie*



* *En ordre : solides cristallins*

- métaux
 - céramiques
 - plastiques
- } *en partie*

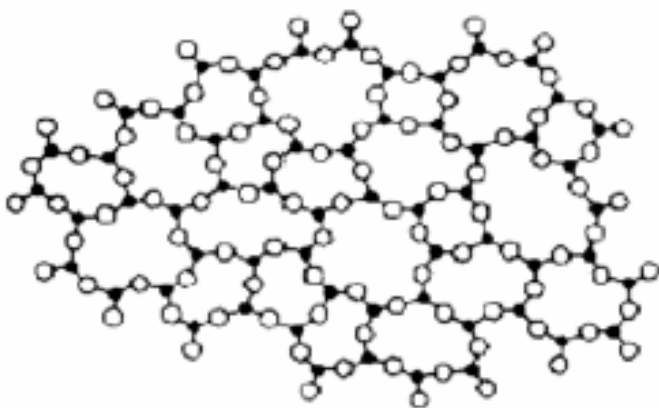


Solides cristallins

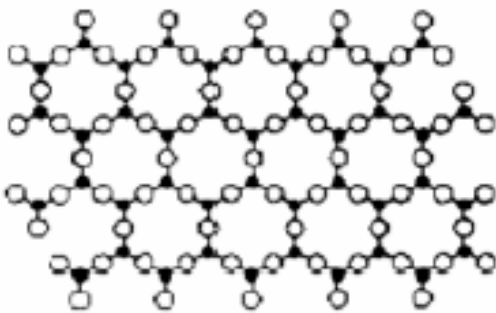
Il y a deux type de solide: les solides cristallisés et amorphes

- Solides cristallisés: Fer, Nacl, Cu....
- Solides amorphes: Verre, Caoutchoux....

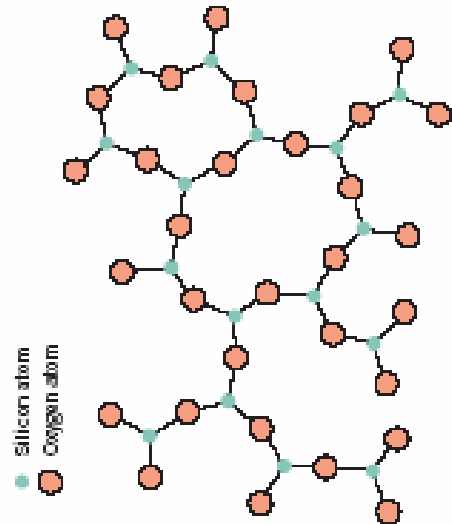
Solides cristallisés	Solides amorphes
<ul style="list-style-type: none">•Forme cristallines bien déterminée•Isotropes: les propriétés physico chimiques dépendent de l'orientation et la direction du cristal•Diffraction des RX: les atomes, anions ou molécules sont ordonnées	<ul style="list-style-type: none">•Pas de forme typique, le moulage et le laminage détermine la forme•Anistropie: les propriétés physico chimiques ne dépendent pas de la direction•La répartition des atomes est aléatoire dans l'espace, pas d'ordre



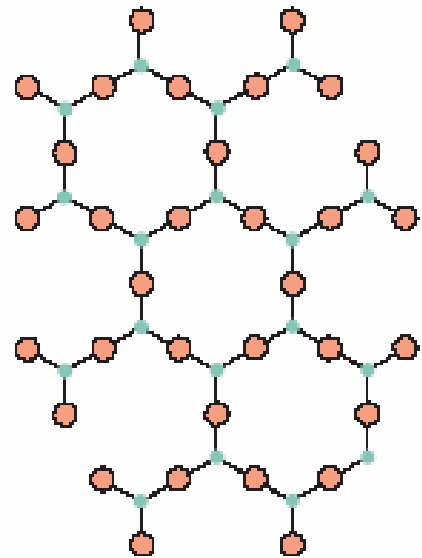
Amorphe



Crystal \bullet Si \circ O



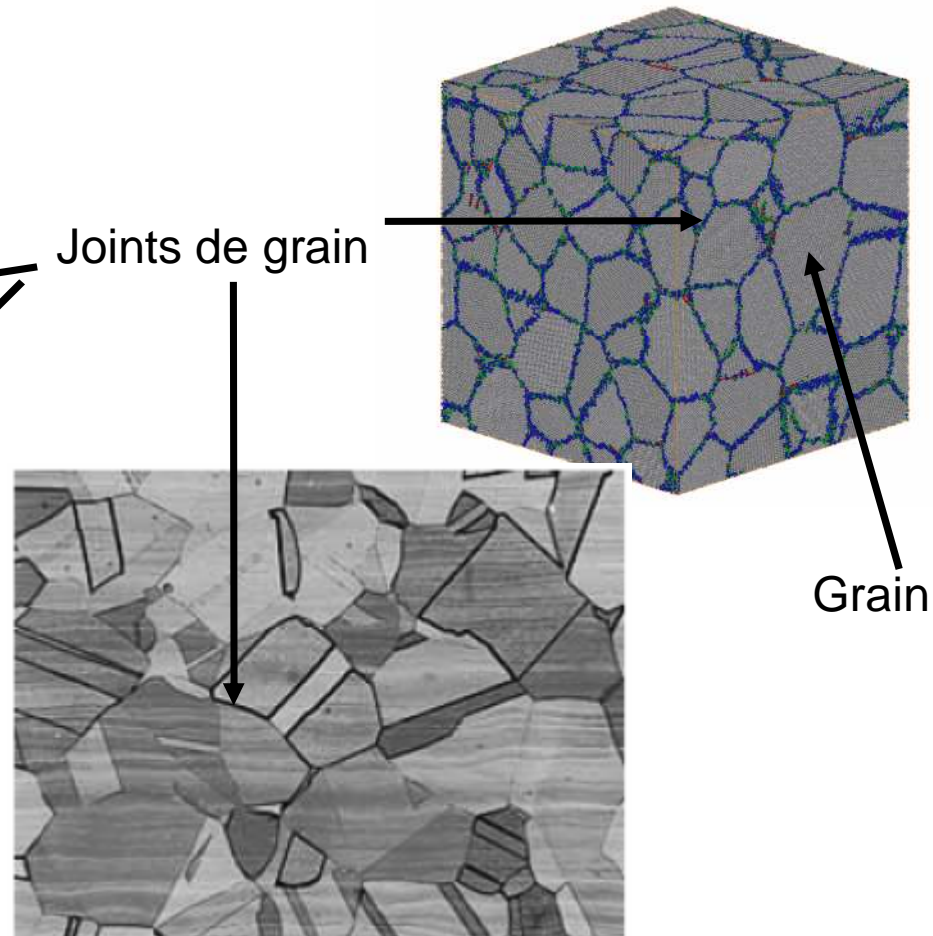
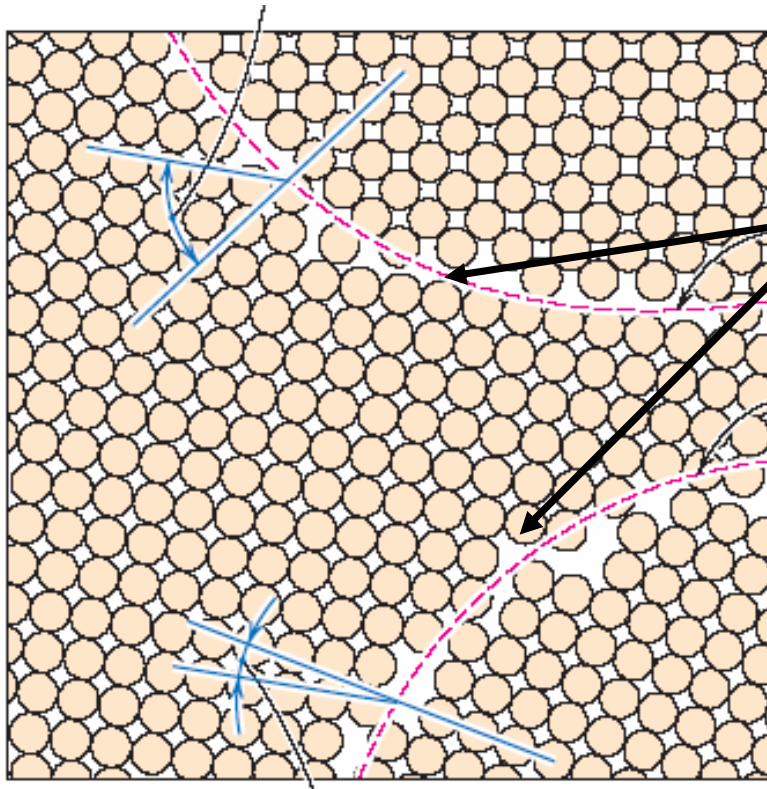
● Silicon atom
● Oxygen atom



Monocristaux et Matériaux polycristallins

- Monocristaux : solide cristallin sans discontinuité—un cristal parfait.
- Polycristallin: Solide cristallin composé d'un grand nombre de cristaux.

Angle de disorientation

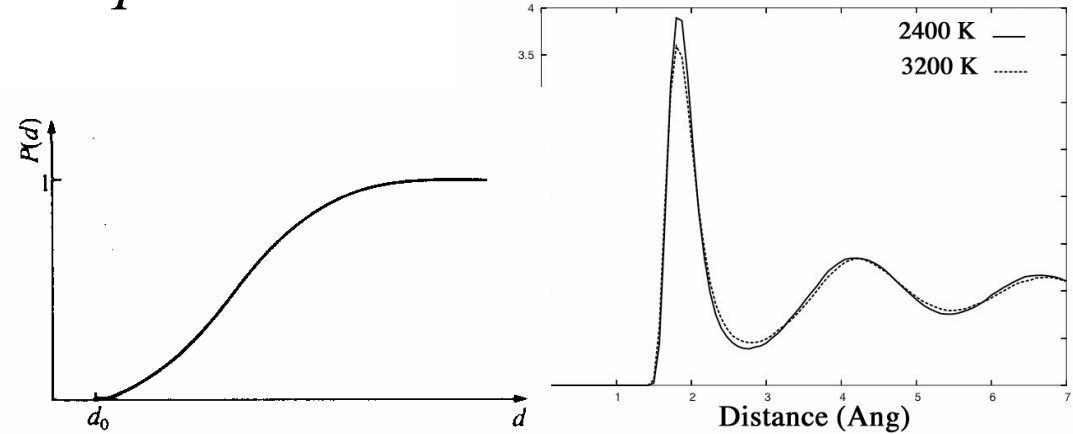


acier austénitique (Fe, α)

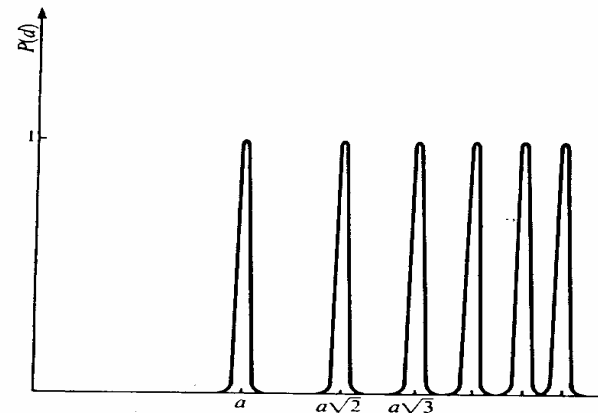
Ensemble d'atomes: ordre et désordre

L'architecture atomique, c'est la disposition des atomes dans l'espace et les relations géométriques qui en découlent.

*En ce sens, les gaz représentent le **désordre complet** puisque la position d'un atome par rapport à un autre est tout à fait arbitraire. En mouvement continu.*



*À l'opposé, les solides cristallins démontrent un **ordre parfait** puisque la position d'un atome par rapport à un autre est bien définie.*

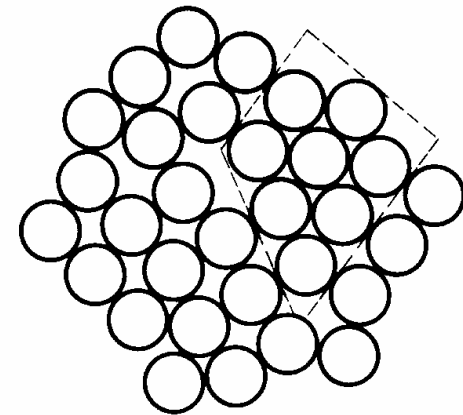


Les gaz

- * *Les atomes ne sont pas en contact et occupent tout l'espace disponible (compressible)*
- * *Les atomes sont toujours en mouvement (aucun ordre)*

Liquide ou solide amorphe

- * *Atomes sont en contact (incompressible)*
- * *Ordre à courte distance*
- * *Arrangement irrégulier (au hasard) dans l'espace*
- * *Conséquence \Rightarrow isotropie*



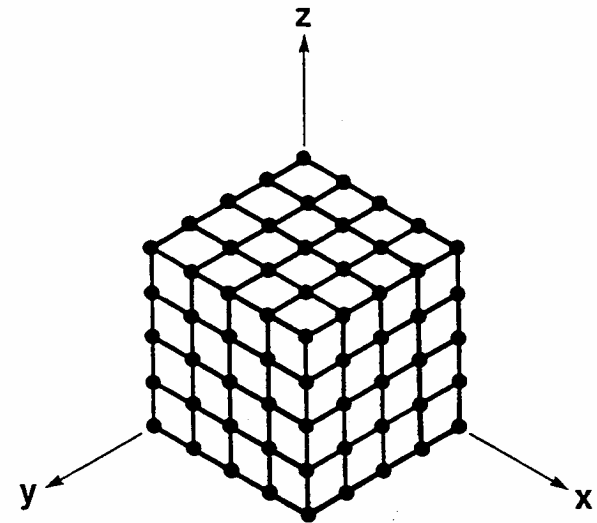
- *les propriétés des corps isotropes sont les mêmes quelque soit la direction selon laquelle on les mesure.*

Liquide

- * *Les groupe d'atomes sont toujours en mouvement*
- * *Viscosité du liquide dépend, entre autre, de la taille et de la forme des groupe d'atomes*

Solide cristallin

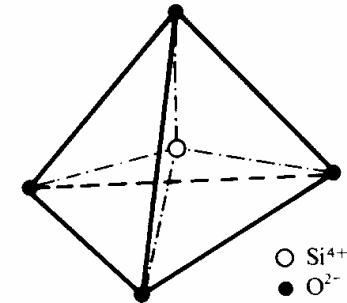
- * *Symétrie*
- * *Ordre à longue distance*
- * *Arrangement régulier dans l'espace*
- * *Conséquence \Rightarrow anisotropie*



Ensemble d'atomes : ordre et désordre

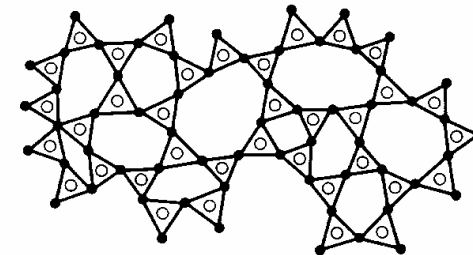
* *Exemple de la silice (SiO_2)*

(a) tétraèdre de base



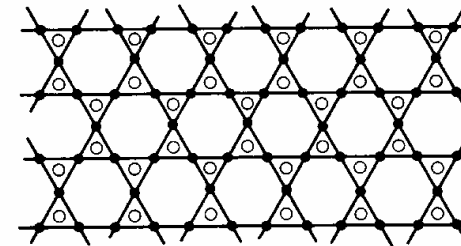
(a)

(b) état amorphe (vitreux)



(b)

(c) état cristallin



(c)

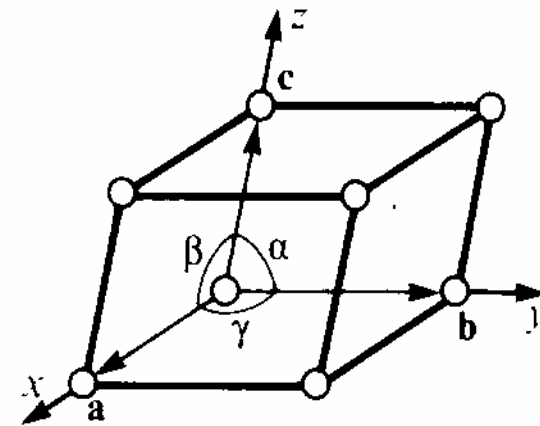
Approches descriptif de l'état solide

Un **crystal parfait** est un empilement *ordonné, infini, d'atomes identiques*:

- périodicité: le motif cristallin se répète dans l'espace ;
- symétries : plans, axes ou centres de symétries

Maille :

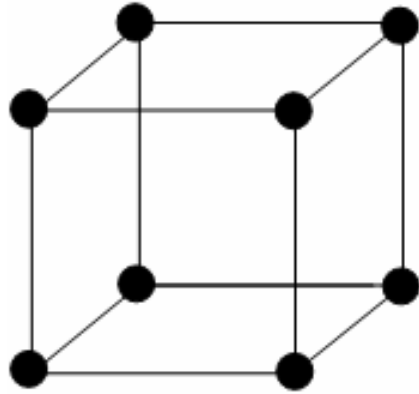
La plus petite entité correspondant à un parallélépipède, elle est défini par: a , b , c et α , β et γ . Les vecteurs et les angles sont appelés les paramètres de la maille.



○ nœuds de la maille

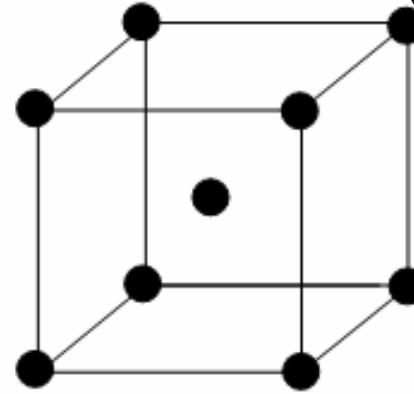
Différents types de mailles

Simple



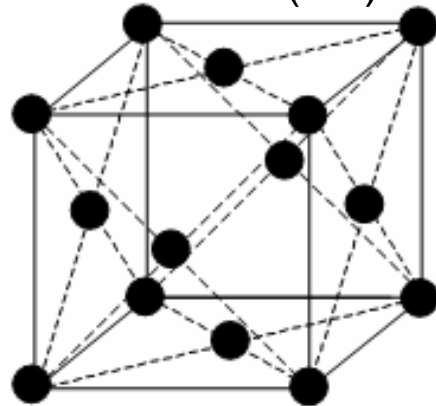
Mode P

au centre de la maille (C)



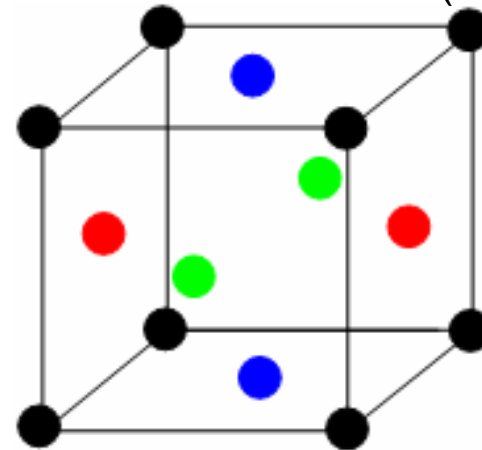
Mode I

au centre des faces (FC)



Mode F

au centre des bases (BC)

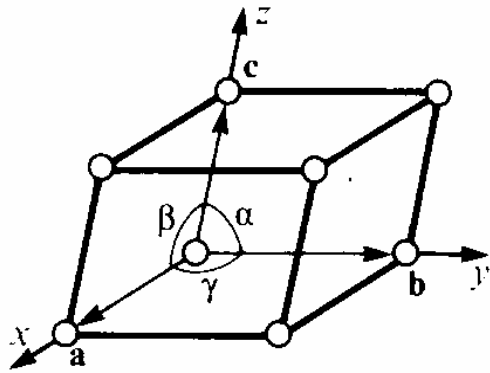


Mode A, B et C

Réseaux de Bravais



Systemes cristallins

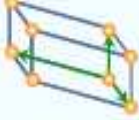
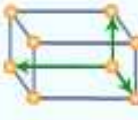
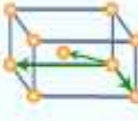
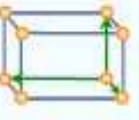
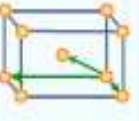
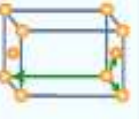
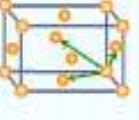
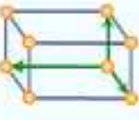
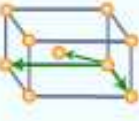
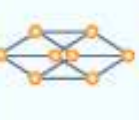
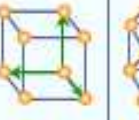
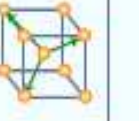
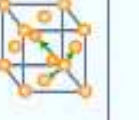
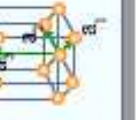


○ nœuds de la maille

Systeme	(a, b et c) et (α , β et γ)
Triclinique	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonale	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120$
Rhomboédrique	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cubique	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

La combinaison des 7 systemes cristallins et les modes de reseau P, I, F et A, B ou C genèrent les 14 reseaux de Bravais

4 Lattice Types

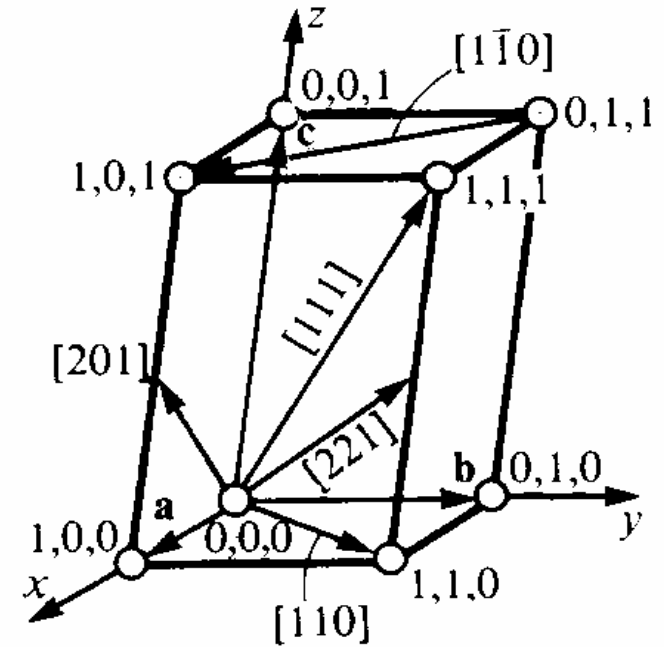
Bravais Lattice	Parameters	Simple (P)	Volume Centered (I)	Base Centered (C)	Face Centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

7 Crystal Classes

Repérage des directions et des plans

* *Indexation des directions*

- $[u,v,w]$: entiers sans dénominateur commun
- vecteur $r = ua + vb + wc$
- famille de direction : même densité de noeuds par unité de longueur
notation : $\langle u,v,w \rangle$



* *Les familles de direction*

* *ystème cubique (3 axes de même longueur, 3 angles droit)*

$$[110] = 6 \quad [110] \quad [101] \quad [011] \quad [\bar{1}10] \quad [\bar{1}01] \quad [01\bar{1}]$$

* *ystème quadratique (2 axes de même longueur, 3 angles droit)*

$$[110] = 2 \quad [110] \quad [\bar{1}10]$$

Plans cristallographiques et Indices de Miller

Une autre description: plans réticulaires notés (h,k,l) .

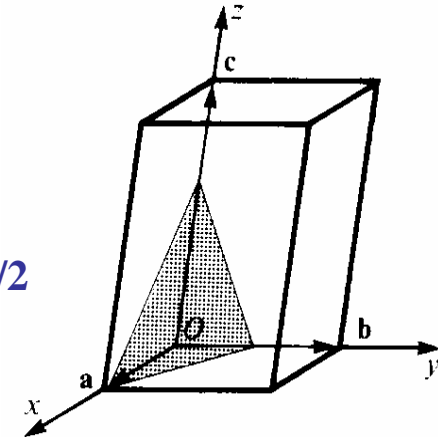
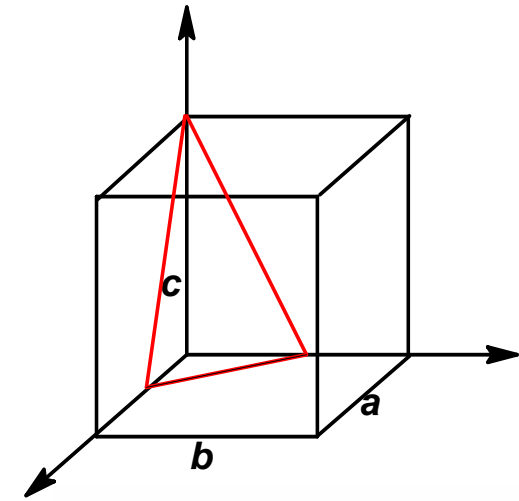
$d(hkl)$: distance interréticulaires.

Un plan (h,k,l) coupe les axes a , b et c respectivement en a/h , b/k et c/l .

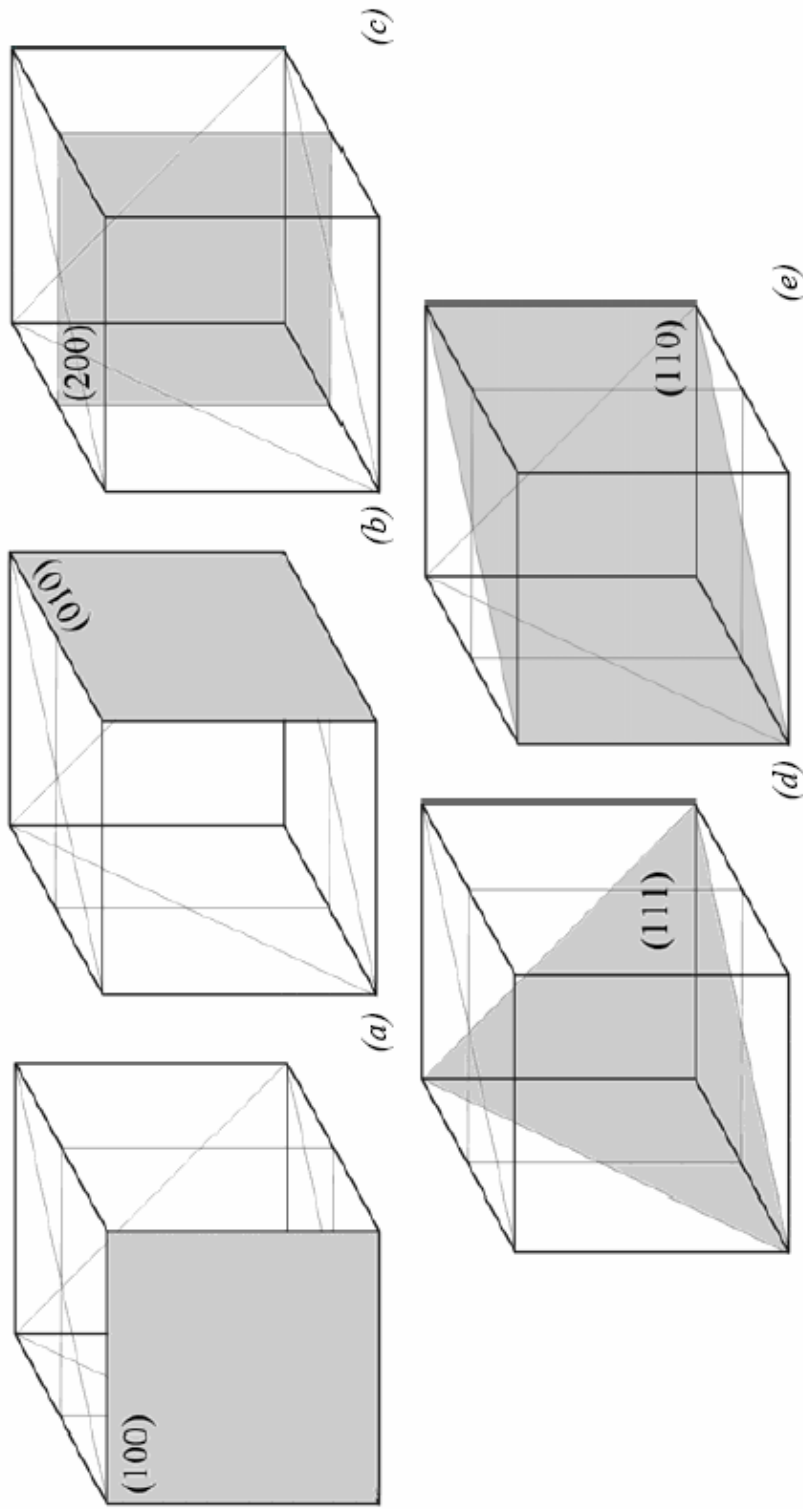
h , k et l : indices de Miller.

Le plan en triangle coupe les trois axes en $1/2a$, $1/2b$ et $1c$, ce plan est noté (221) .

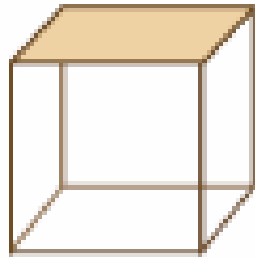
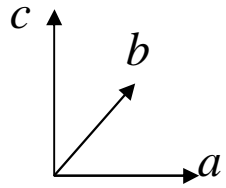
- 1- déterminer les points d'intersection l'origine des 3 axes ne doit pas être dans le plan) $1, 1/2, 2/3$
- 2- prendre les inverses $1, 2, 3/2$
- 3- réduire les 3 fractions au plus petit commun dénominateur $2/2, 4/2, 3/2$
- 4- prendre les numérateurs $2, 4, 3$



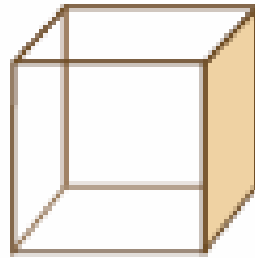
Plans cristallographiques et Indices de Miller



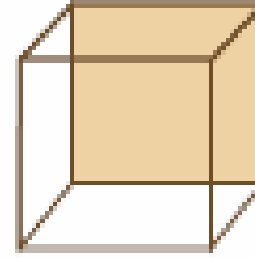
Déterminez les indices de Miller des plans suivants:



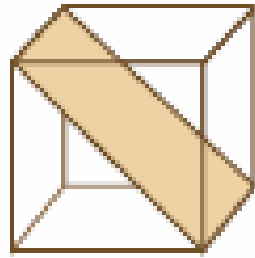
(001)



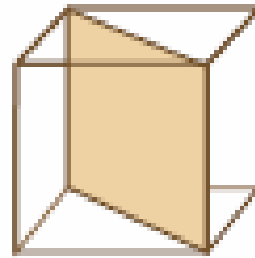
(100)



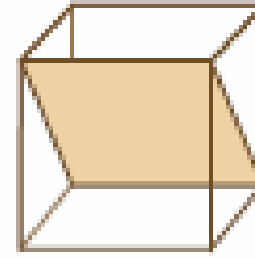
(010)



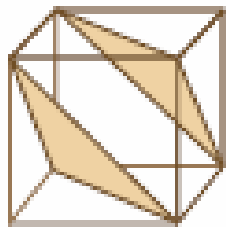
(101)



(110)

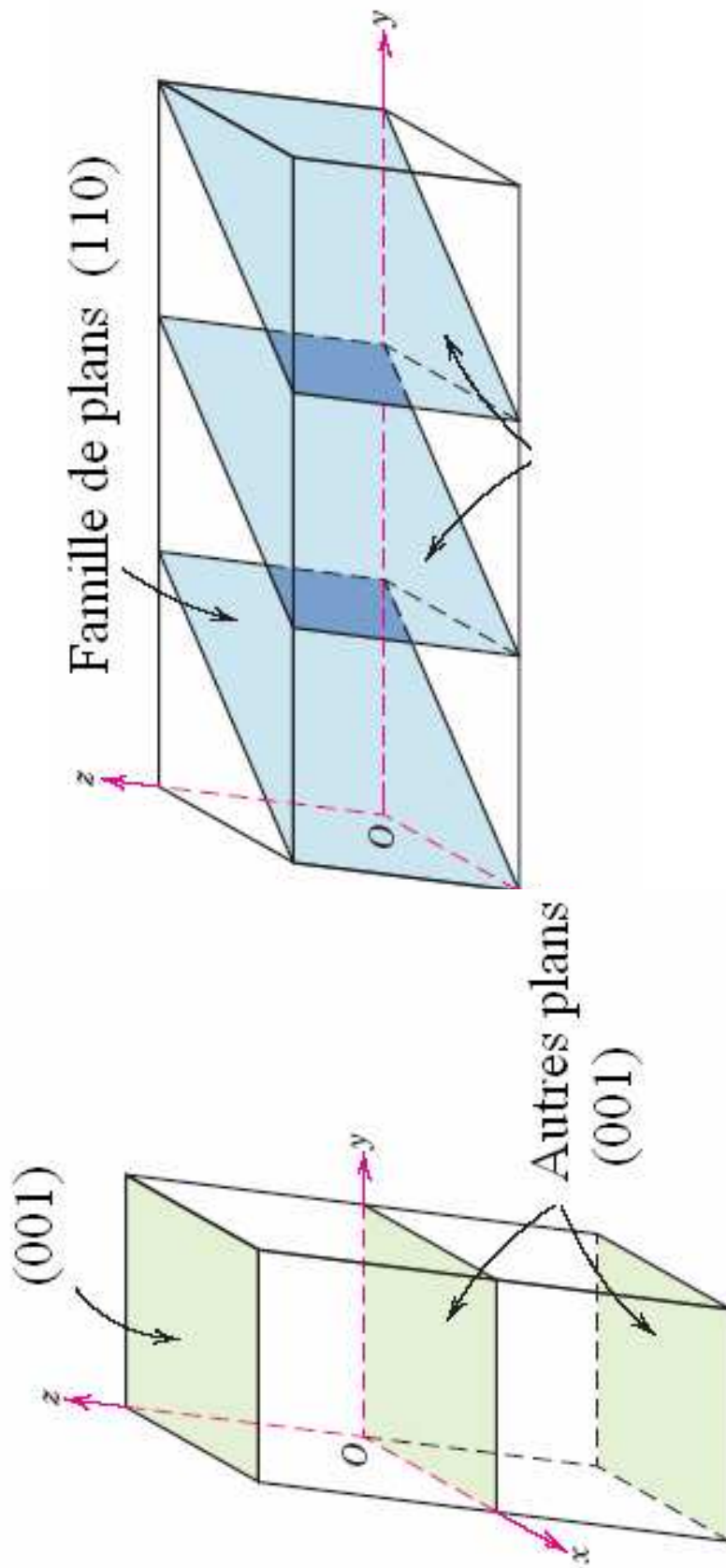


(011)



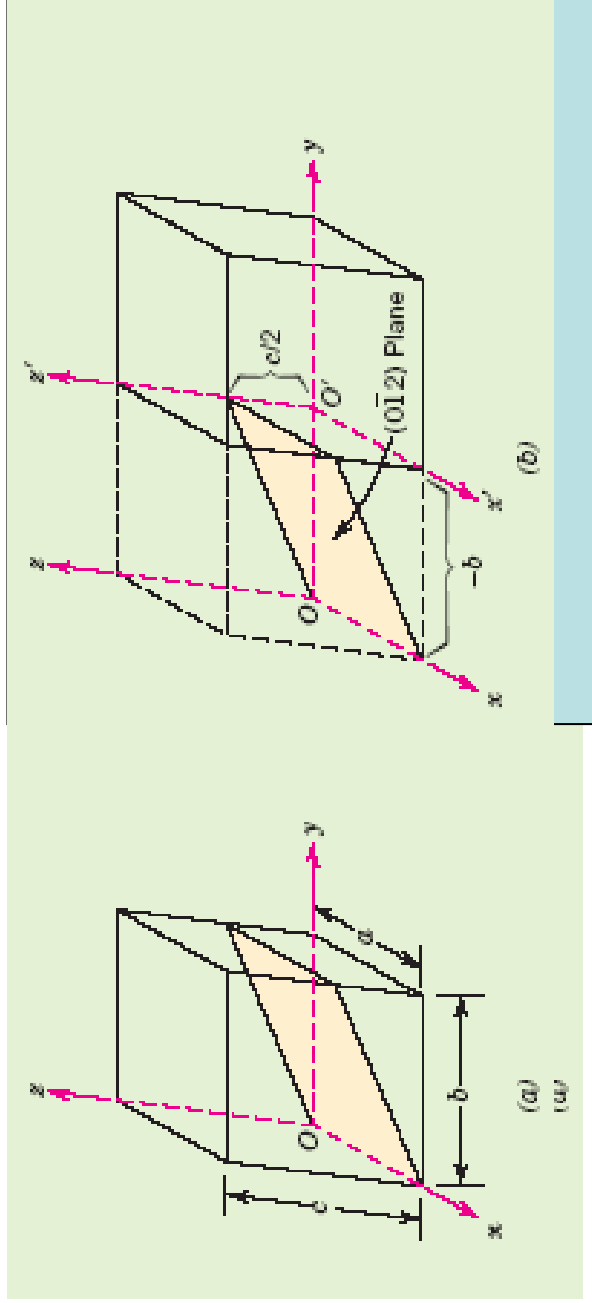
(111)

Famille de plans équivalents



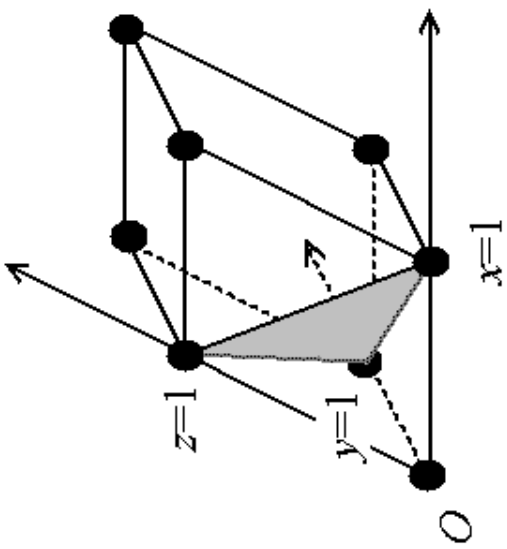
Exemple

les indices de Miller pour le plan montré ci-dessous

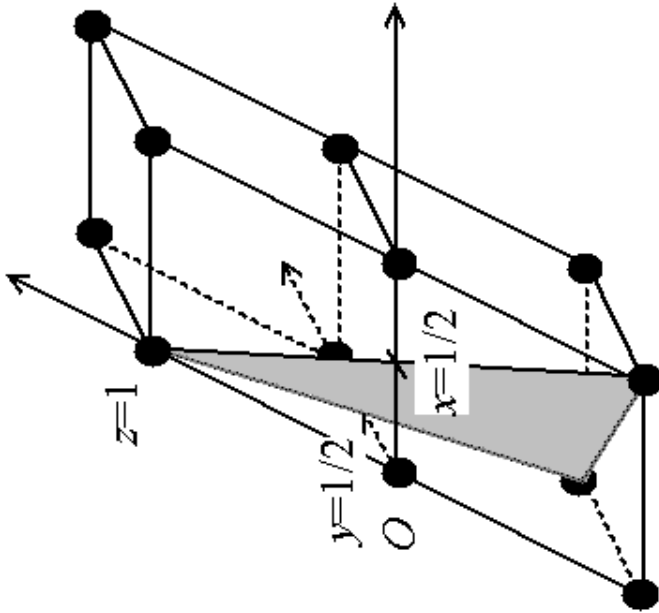


	x	y	z
Intercepts	∞a	$-b$	$c/2$
Intercepts (in terms of lattice parameters)	∞	-1	$\frac{1}{2}$
Reciprocals	0	-1	2
Reductions (unnecessary)			
Enclosure		$(0\bar{1}2)$	

plan (111)



plan (221)



Cas des structures cubiques

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

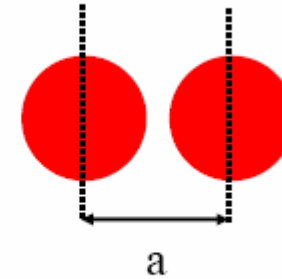
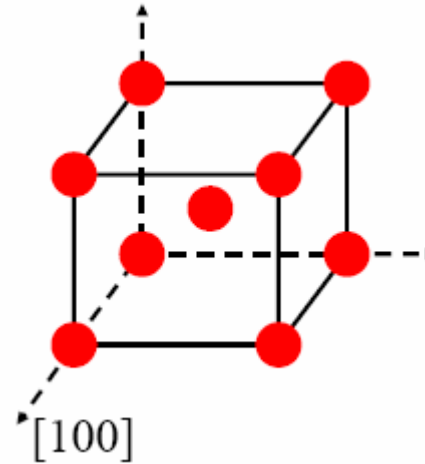
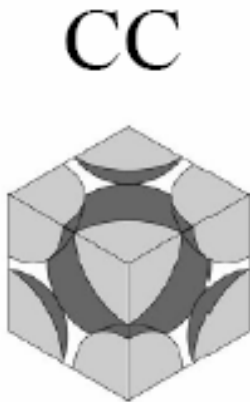
Famille de plans {hkl}.

Symétries cubiques : les plans (100), (010) et (001) sont équivalents.

La famille {110} comprend les plans:

$$(110), (\bar{1}10), (101), (\bar{1}01), (011) \text{ et } (0\bar{1}1)$$

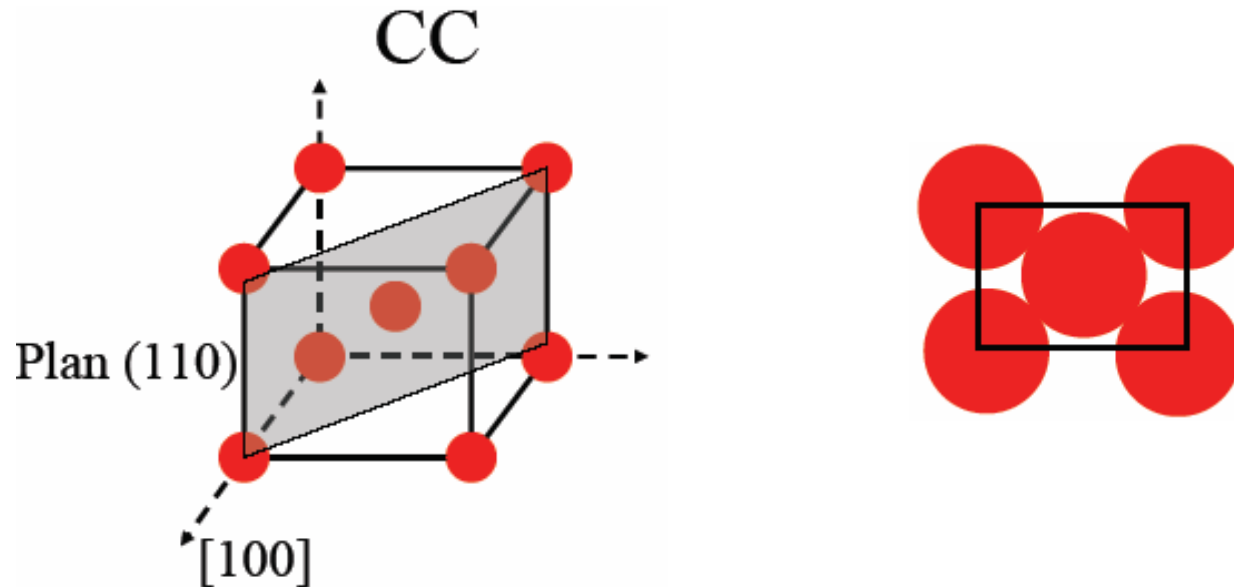
Densité linéaire



La densité linéaire est donnée par le rapport entre la longueur des atomes par la longueur totale selon la direction considérée

$$DL_{[100]} = \frac{L_{\text{atomes}}}{L_{[100]}} = \frac{2R}{a} = \frac{2R}{4R/\sqrt{3}} = 0,866$$

Densité planaire



La densité planaire est donnée par le rapport entre la surface atomique par la surface totale selon le plan considérée

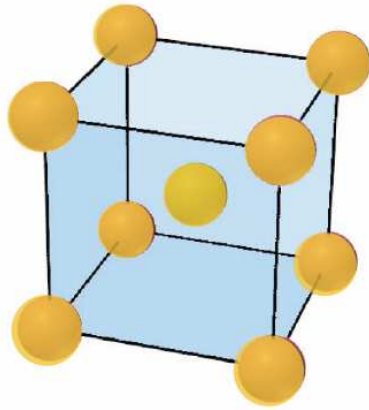
$$DS_{(110)} = \frac{S_{\text{atomes}}}{S_{\text{plan}}} = \frac{2 \times \pi R^2}{a \times \sqrt{2}a} = \frac{2 \times \pi R^2}{\sqrt{2} \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^2} = 0,833$$

Isotropie et anisotropie

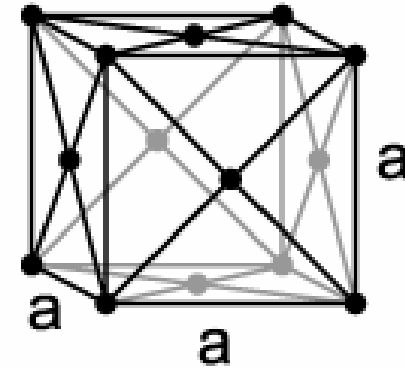
- Les différences de DS et DL provoquent généralement des différences dans les propriétés mécaniques
- Caractère directionnel des propriétés est appelé anisotropie. S'observe dans les monocristaux.

Métal	Module élastique [GPa]		
	[100]	[110]	[111]
Aluminium (CFC)	63,7	72,6	76,1

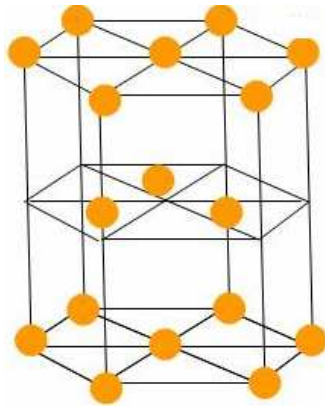
Structures cristallines



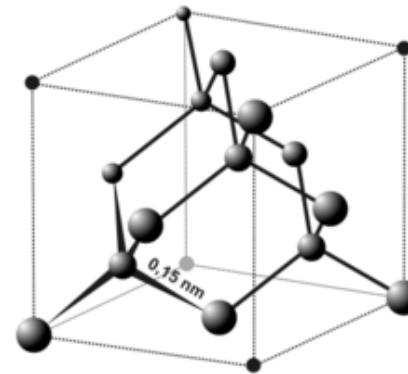
Cubique centré



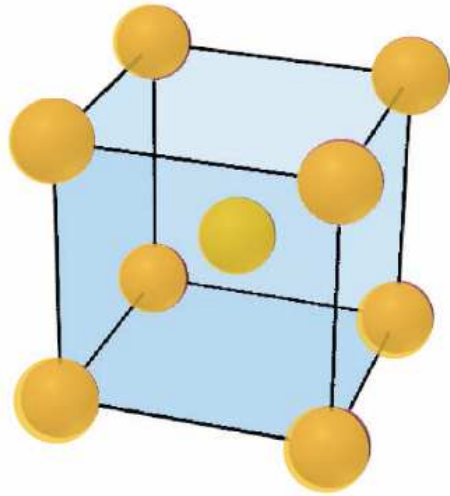
Cubique à faces centrées



Hexagonal compacte



Diamant

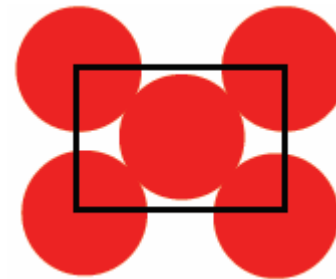
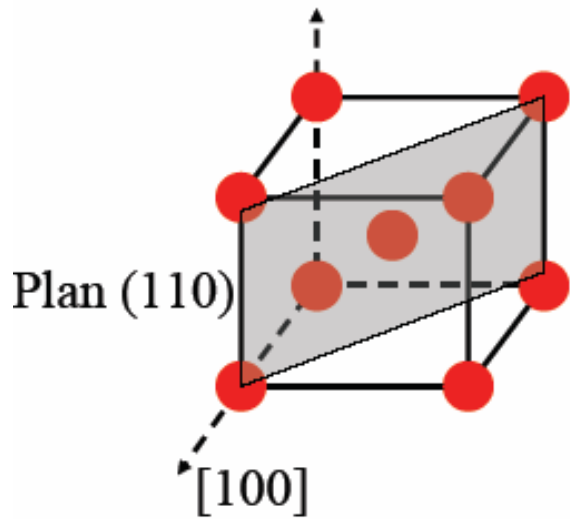


Cubique centré

- 8 ats aux sommets X 1/8
- 1 ats au centre X 1



2 atomes/maille



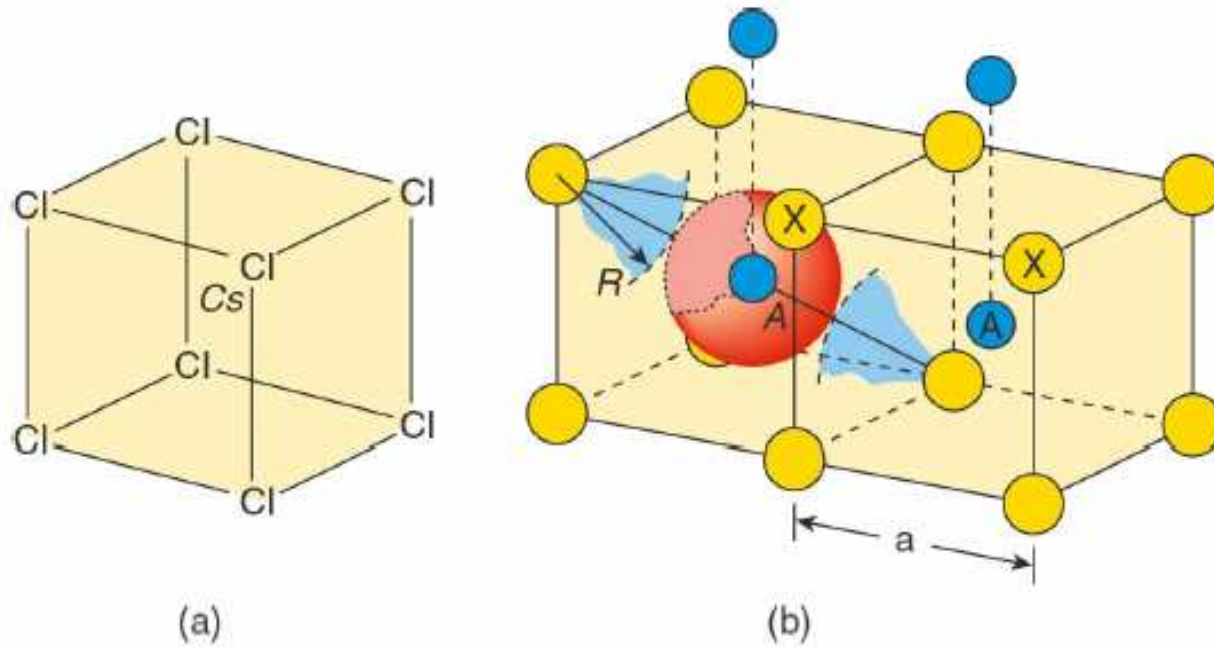
$a?$

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

Compacité (densité volumique):

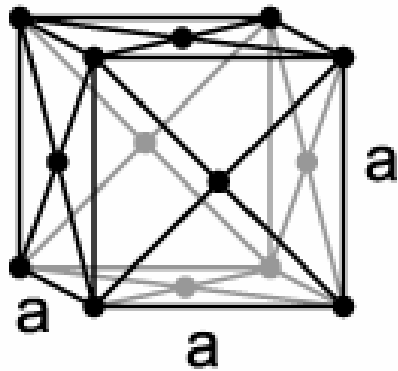
$$c = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume total}} = \frac{2 \times V_{\text{atome}}}{a^3} = \frac{2 \times \left(\frac{4}{3} \cdot \pi R^3\right)}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot R\right)^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} \simeq 0,68$$

Structure de type chlorure de césium CsCl



Structure CS (2 atomes différents)

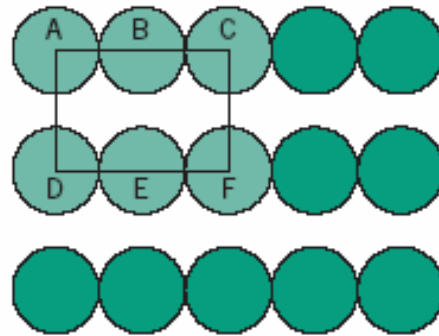
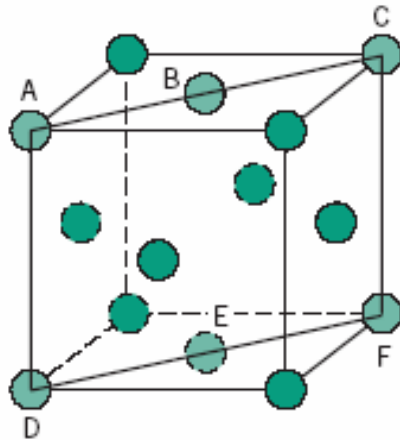
Cubique à faces centrées



- 8 ats aux sommets : 1/8
- 6 ats au centres des faces : 1/2



4 ats/maille



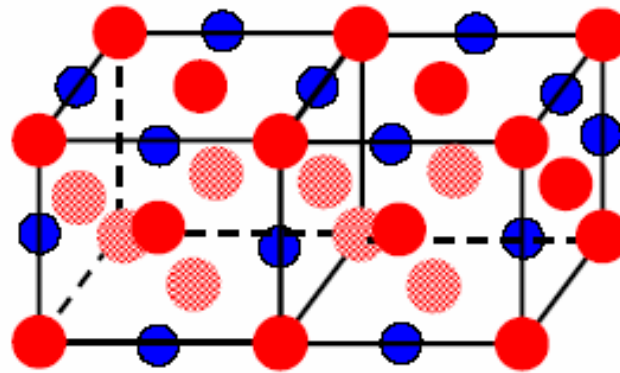
$$a\sqrt{2} = 4R$$

Compacité (densité volumique):

$$c = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume total}} = \frac{4 \times V_{\text{atome}}}{a^3} = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \cdot \pi R^3\right)}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

Structure Type NaCl

CFC – Cl⁻



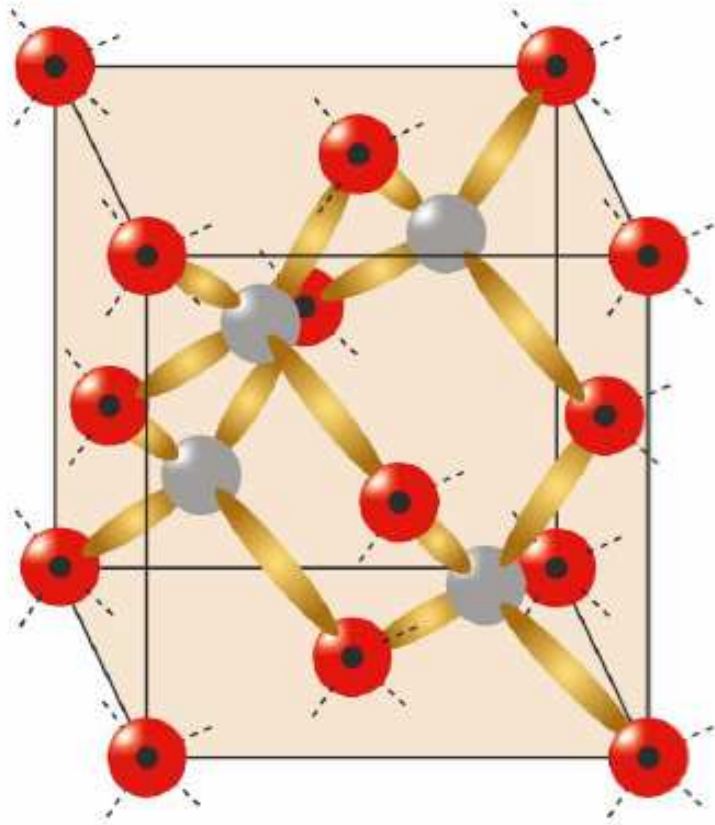
2 réseaux CFC imbriqués



changement du volume de la maille, de la compacité

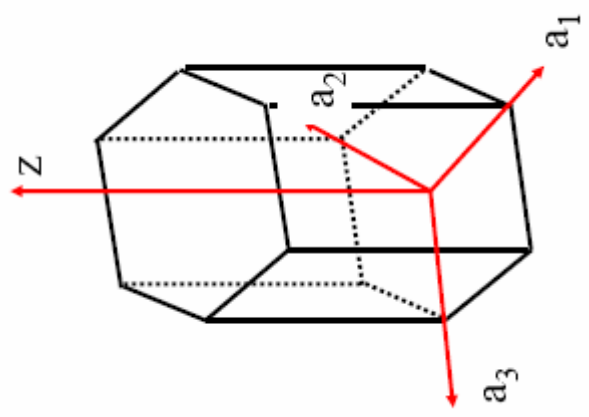
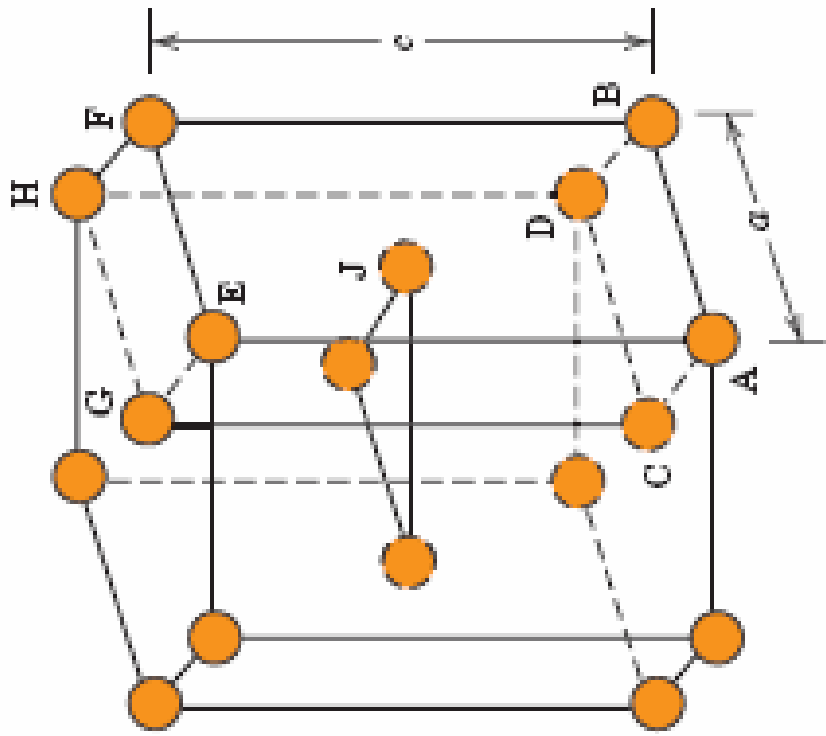
$C \neq 0,74$

Structure diamant (carbone)



CFC + Site tetrahédrique (gris)

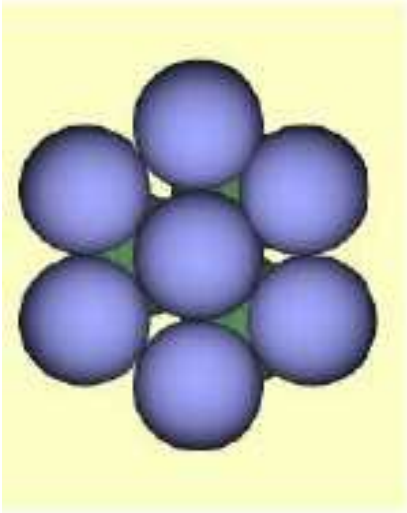
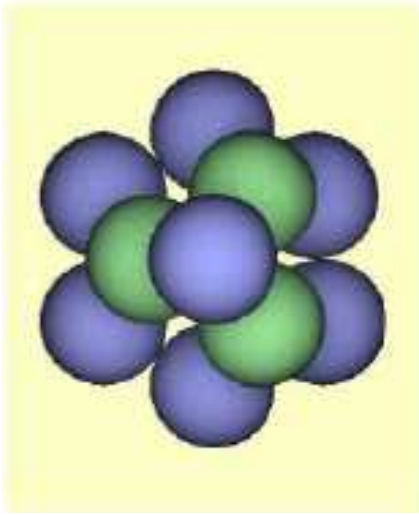
Structure hexagonale



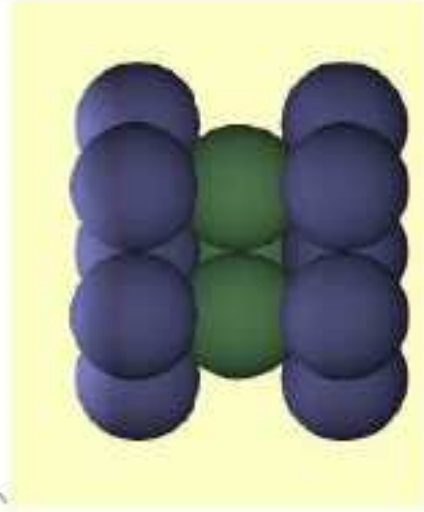
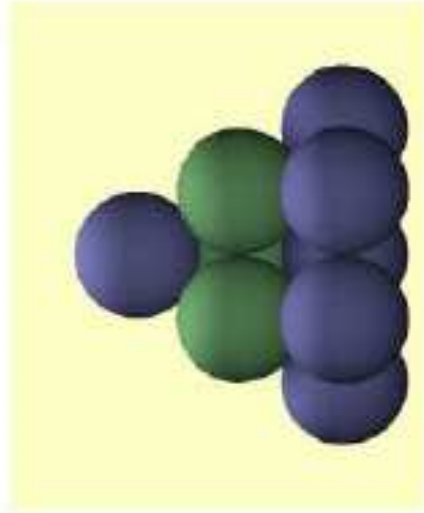
Directions
[uvtw]

$$t = -u -v$$

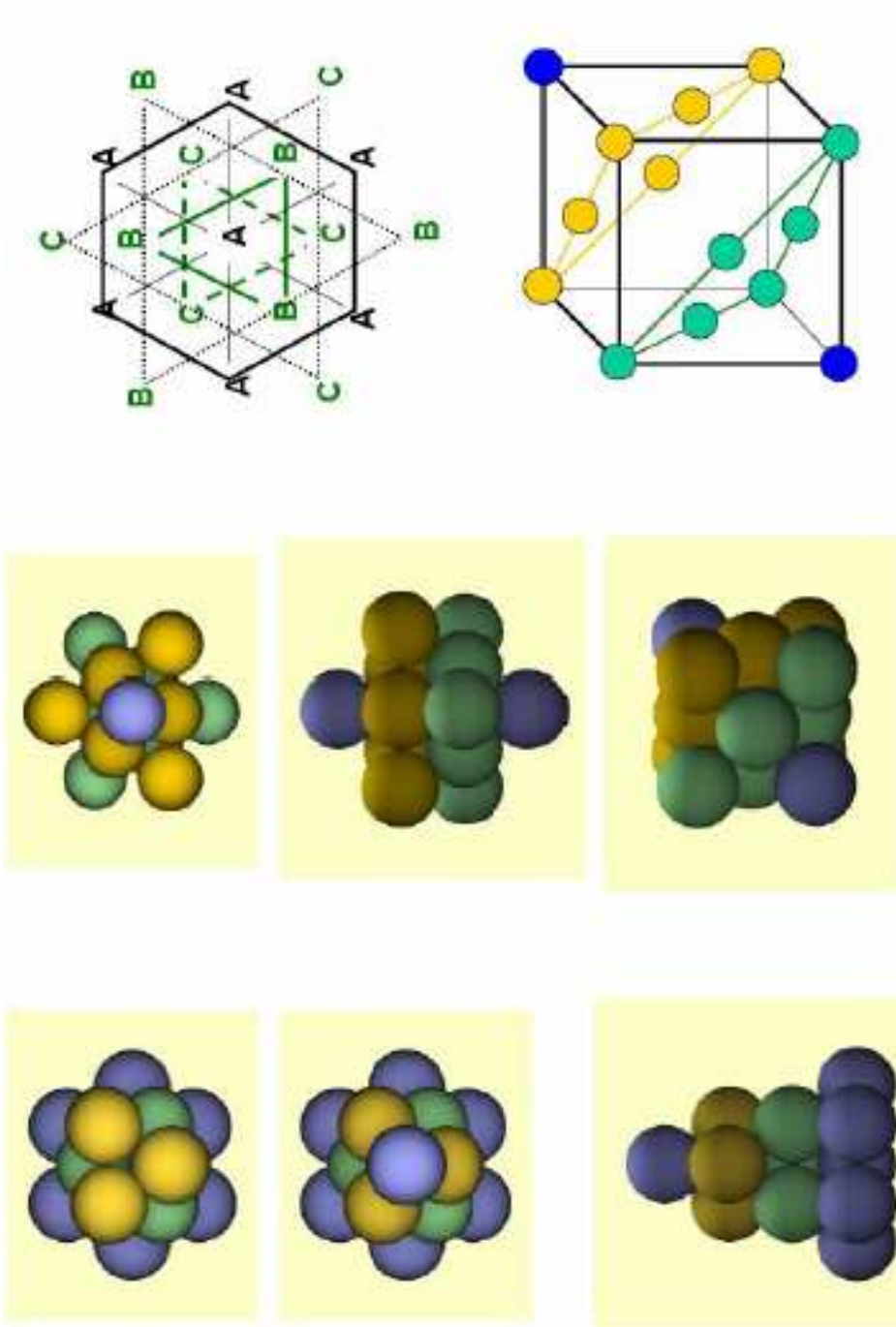
Structure hexagonale compacte



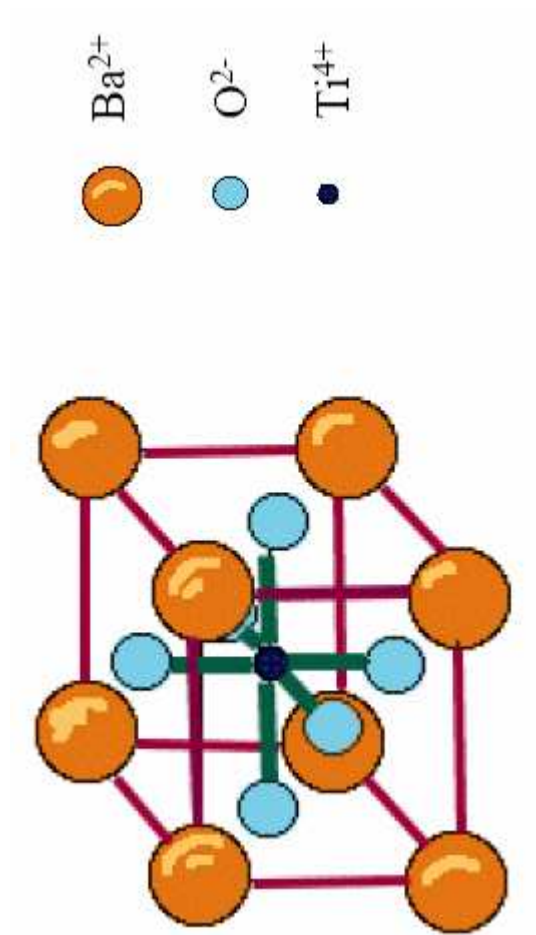
$C = 0,74$



Hexagonale → CFC



Structure Pérovskite



Exemples de structures métalliques

<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure^a</i>	<i>Atomic Radius^b</i> (nm)	<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Atomic Radius</i> (nm)
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

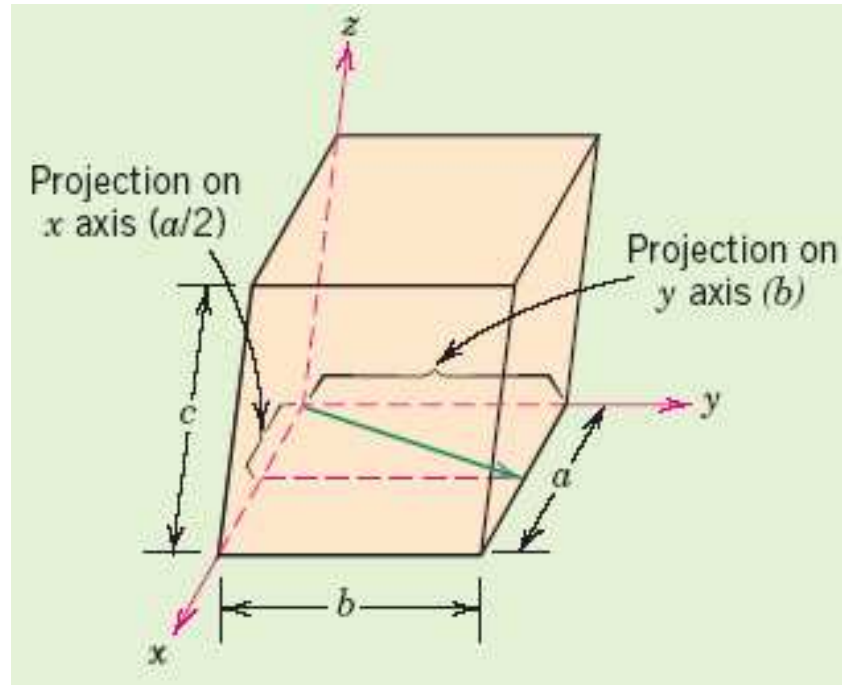
BCC= Cubique centré

FCC= Cubique à faces centrées

HCP= Hexagonal compact

Exercice 1

Déterminez les indices pour la direction montrée sur la figure.



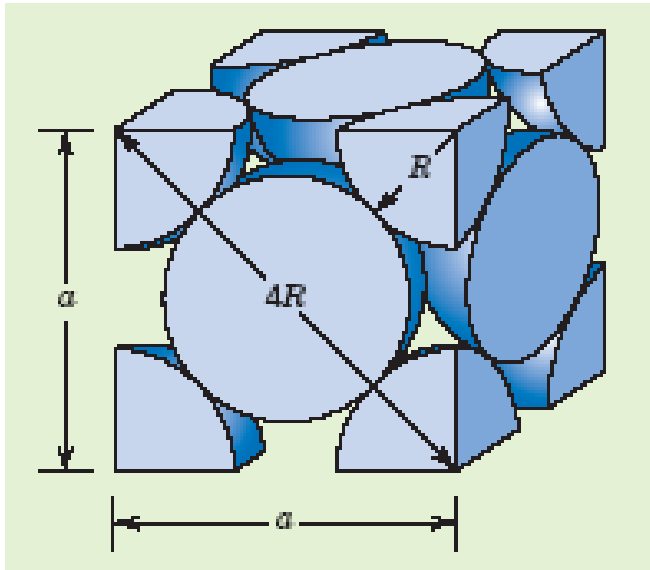
Projections sur x, y, z : $(a/2, b, 0)$, c -à- d $(1/2, 1, 0)$ en fonction des paramètres (a, b, c) .

Reduction: $[1, 2, 0]$

Question : direction $[1, -1, 0]$?

Exercice 2

- Calculez le volume de la maille d'un CFC en fonction du rayon atomique R .
- En déduire la compacité c du CFC



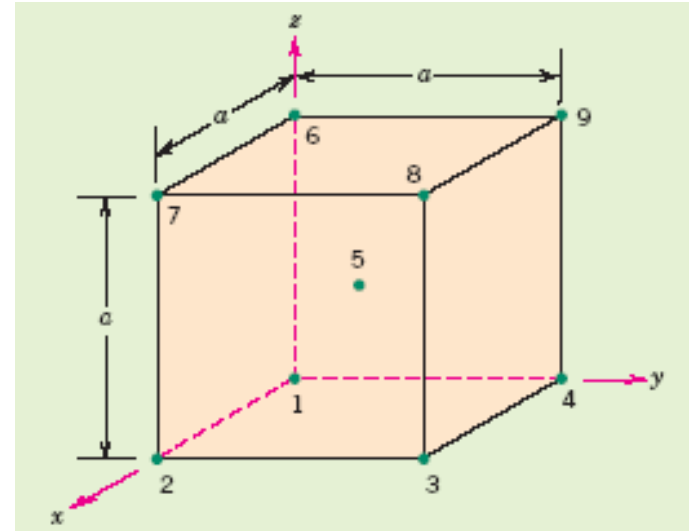
$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

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

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$$

Exercice 3

Les coordonnées relatives de tous les atomes dans un CC?



<i>Point Number</i>	<i>Fractional Lengths</i>			<i>Point Coordinates</i>
	<i>x axis</i>	<i>y axis</i>	<i>z axis</i>	
1	0	0	0	0 0 0
2	1	0	0	1 0 0
3	1	1	0	1 1 0
4	0	1	0	0 1 0
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
6	0	0	1	0 0 1
7	1	0	1	1 0 1
8	1	1	1	1 1 1
9	0	1	1	0 1 1

Même question pour un CFC ?

Exercice 4

Densité Théorique du cuivre :

Le cuivre possède un rayon atomique de 0.128 nm, une structure CFC, et une masse atomique de 63.5 g/mol. Calculer sa Densité Théorique et comparez votre réponse à la valeur expérimentale (8.94 g/cm³).

$$\rho = \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_{\text{C}}N_{\text{A}}}$$

n : Nombre d'at/maille

A_{Cu} : masse/atome de Cu

V_{C} : Volume/maille

N_{A} : Nombre d'Avogadro

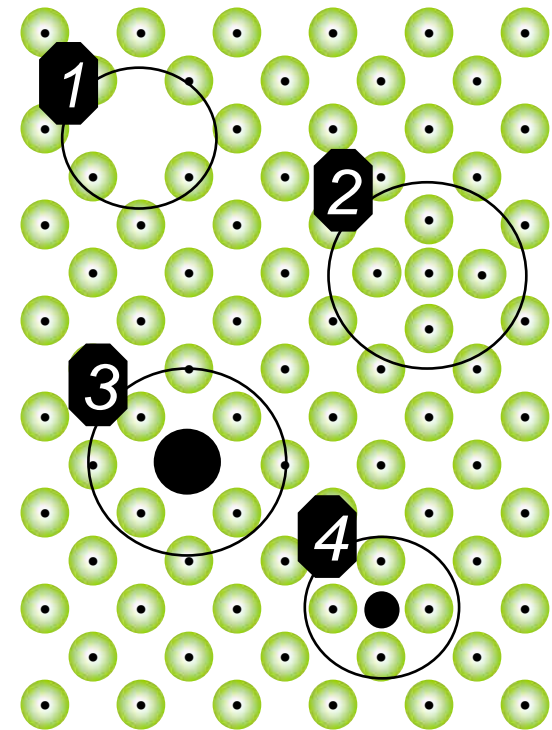
$$V_{\text{C}} = 16R^3 \sqrt{2}$$

$$\rho = \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_{\text{C}}N_{\text{A}}} = \frac{nA_{\text{Cu}}}{(16R^3 \sqrt{2})N_{\text{A}}} = 8.89 \text{ g/cm}^3$$

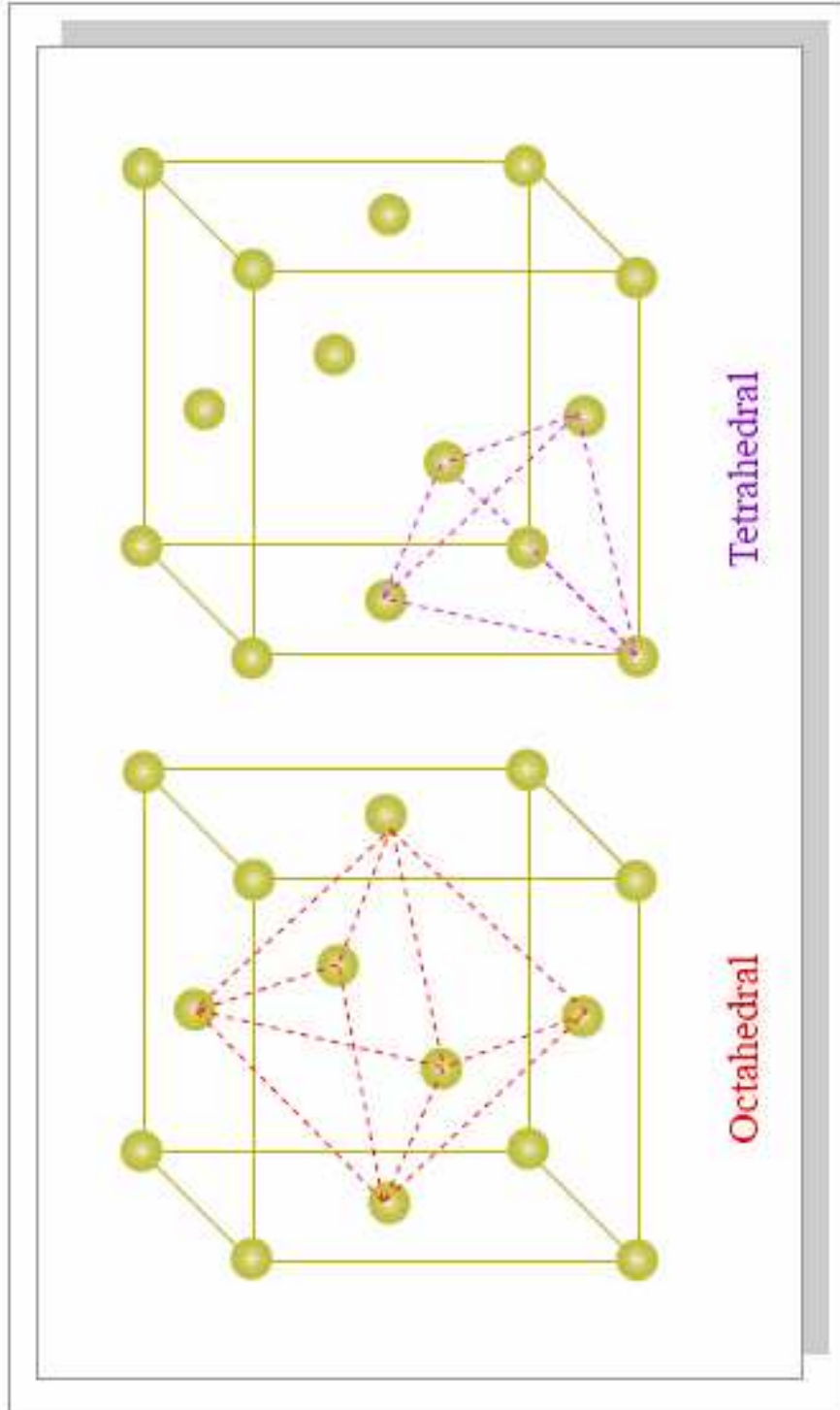
Défauts cristallins

défauts ponctuels

- * **1** *Lacune*
- * **2** *Atome autointerstitiel*
- * **3** *Atome étranger en substitution*
- * **4** *Atome étranger en insertion*



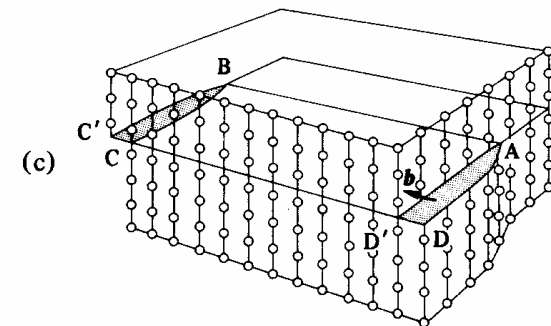
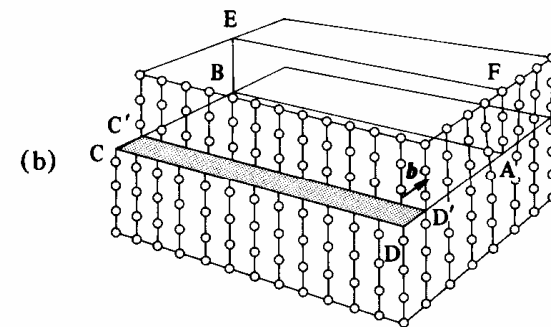
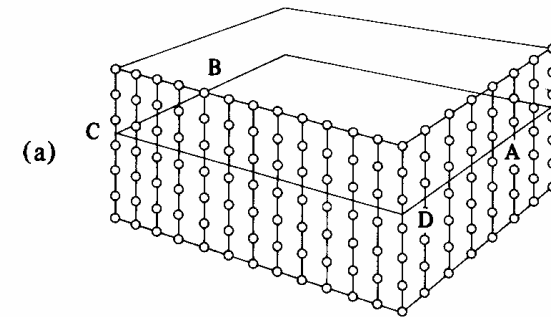
Interstitials dans les compactes



Défauts cristallins *défauts à une dimension*

* *Les dislocations*

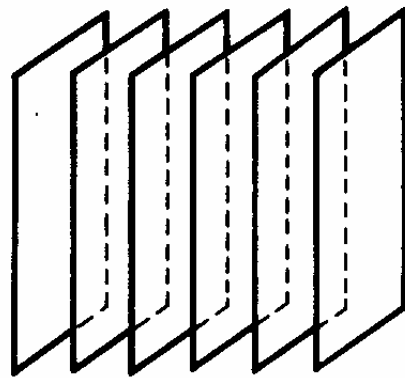
- (a) cristal parfait
- (b) dislocation-coin
- (c) dislocation-vis



Architecture atomique

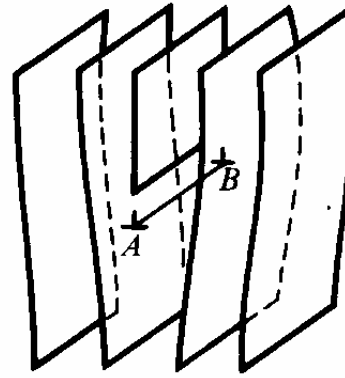
* *Dislocations : visualisation selon les plans cristallins*

- (a) cristal parfait
- (b) dislocation-coin
- (c) dislocation-vis



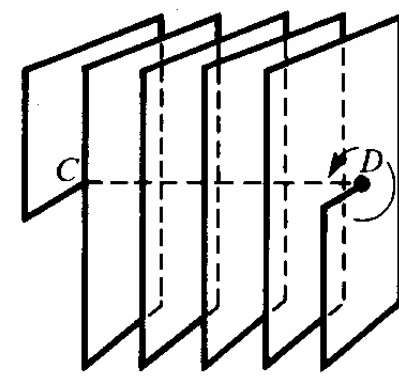
$\mathbf{b} = 0$

(a)



$\mathbf{b} : \rightarrow$

(b)



$\mathbf{b} : \rightarrow$

(c)

Défauts cristallins

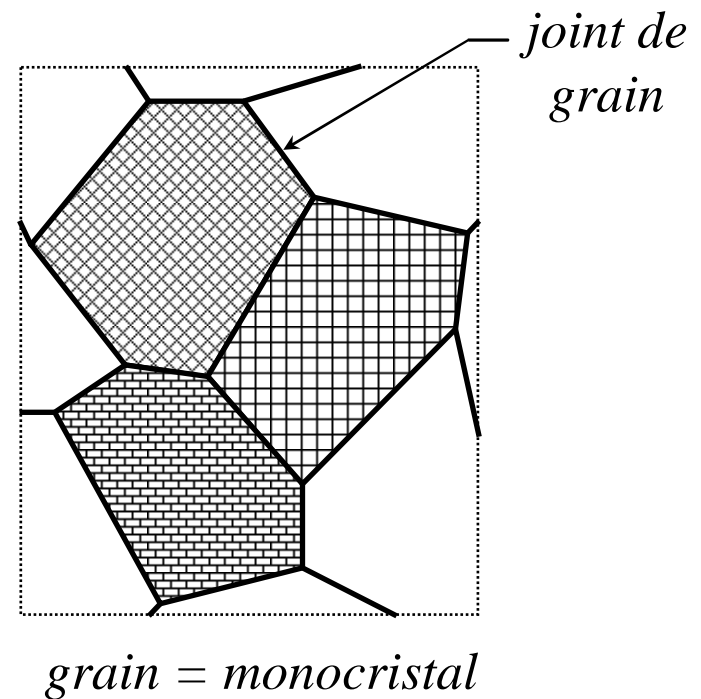
défauts à deux et trois dimensions

* *Deux dimensions*

- Macle
- Joints de grains

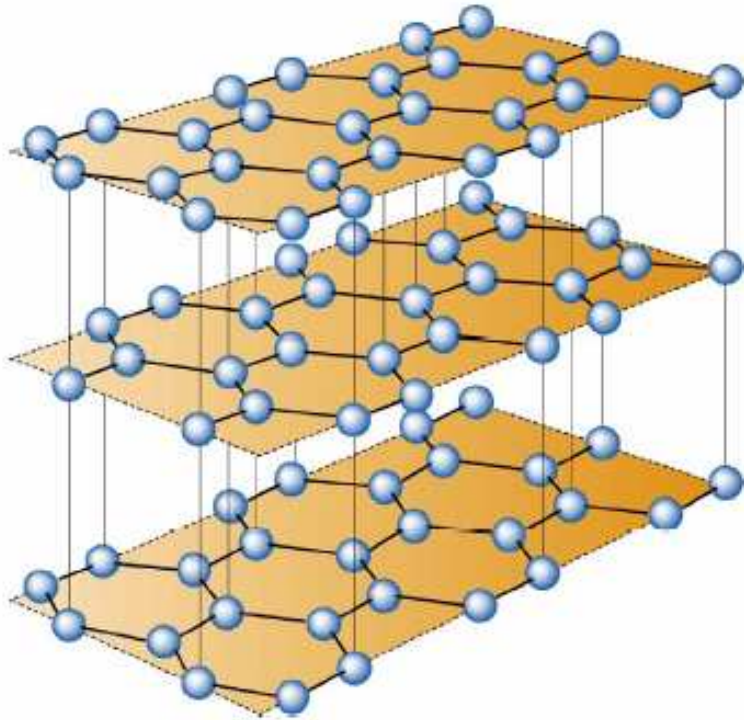
* *Trois dimensions*

- Précipités

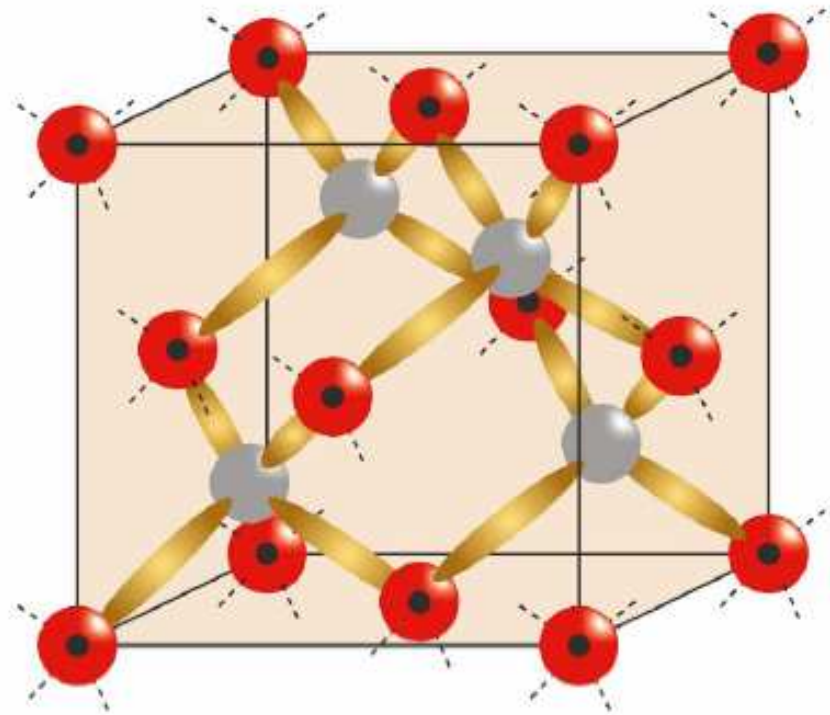


Différentes structures = Différentes propriétés

Graphite (carbone) Empilement hexagonal



Structure diamant (carbone)



différentes Structures = différentes Propriétés

Allotropie—Un matériau peut présenter plus d'un structure cristalline

- Le diamant est le matériau le plus dur, le graphite est un matériau très mou.
- Le diamant est un excellent isolant électrique, le graphite est conducteur d'électricité.
- Le diamant est un matériau abrasif, le graphite est un excellent lubrifiant.
- Le diamant est habituellement transparent, le graphite est opaque.

Réseau réciproque

Si on appelle $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$

les vecteurs définissant la maille élémentaire, ces vecteurs définissent une base de l'espace. On peut définir une base réciproque par

$$(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$$

vérifiant
$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \vec{e}_1^* &= \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_2 \wedge \vec{e}_3 \\ \vec{e}_2^* &= \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_3 \wedge \vec{e}_1 \\ \vec{e}_3^* &= \frac{1}{V} \cdot \vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2 \end{aligned}$$

où V est le volume de la maille