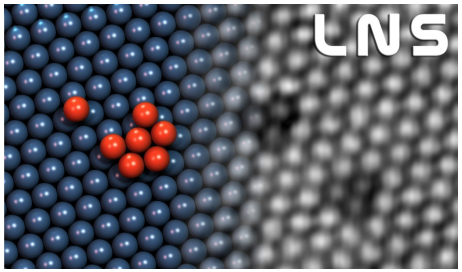
Réseaux cristallins dans l'éspace réel et réciproque

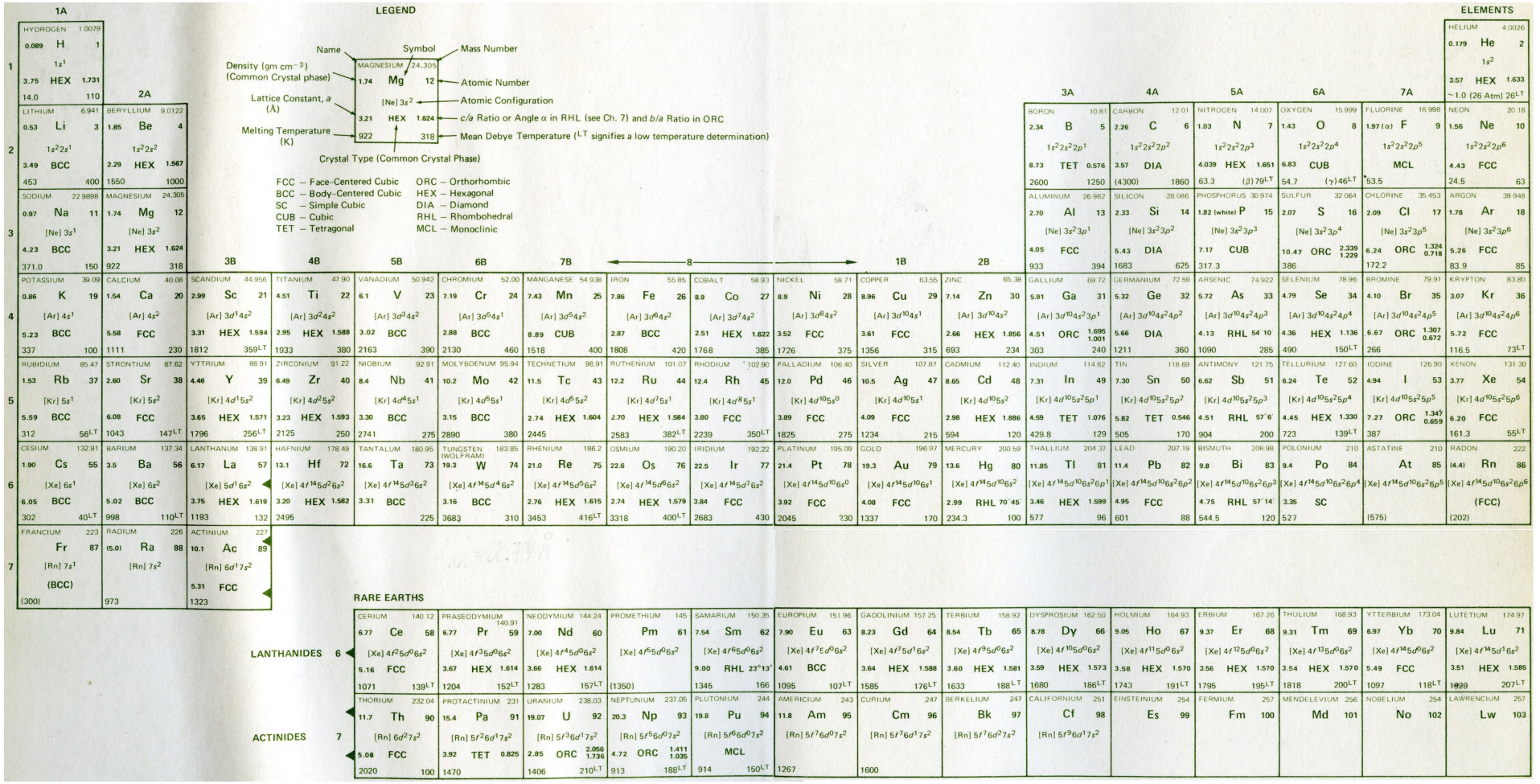
1. La nature des liaisons dans un solide
2. Réseaux de Bravais
3. Exemples de structures cristallines simples souvent rencontrées
4. Réseau direct et réseau réciproque
5. Les zones de Brillouin
6. Détermination de la structure cristalline

EPFL



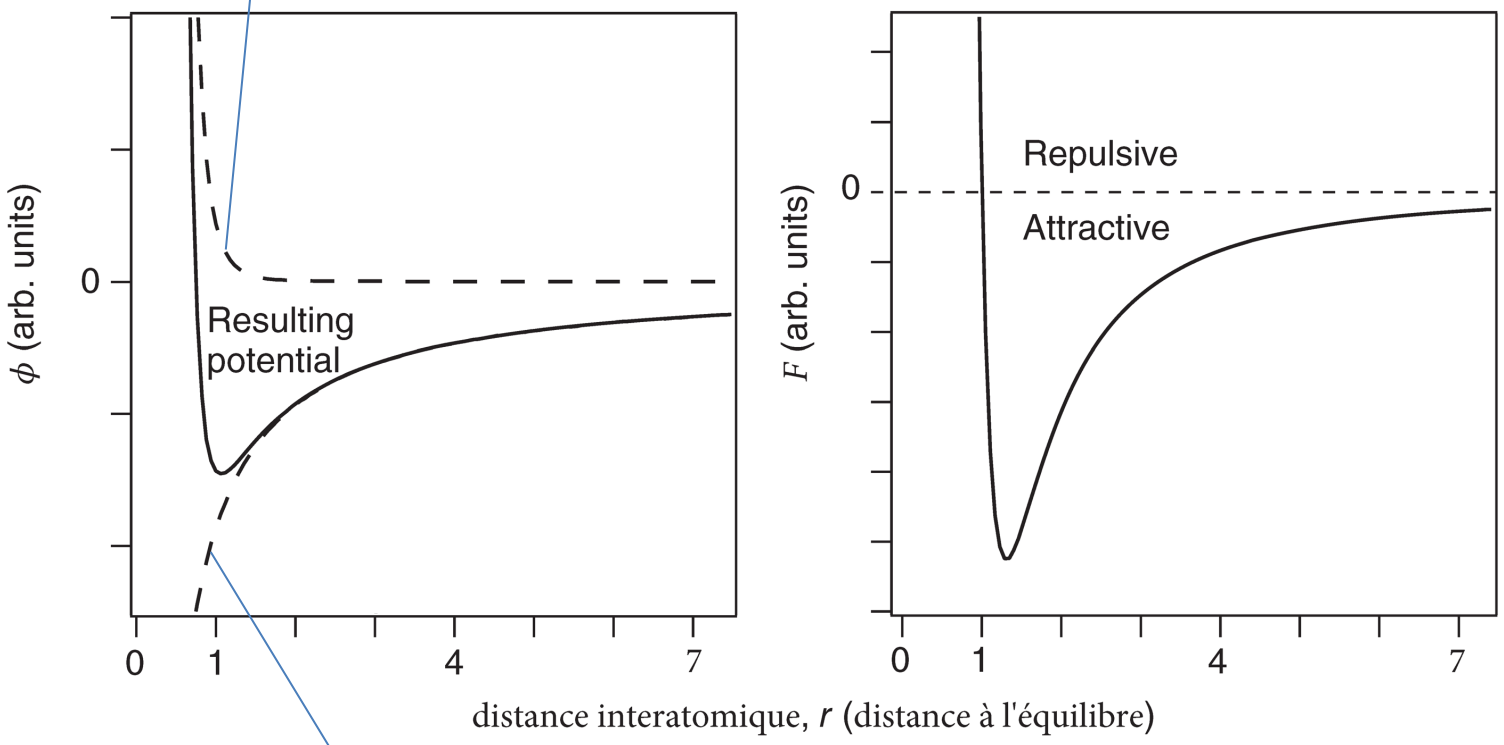
Structures cristallines simples souvent rencontrées

cubique face centrée (fcc = face centered cubic)
cubique centrée (bcc = body centered cubic)
hexagonale (hcp = hexagonal closed packed), ici hex
diamant (dia)



La nature des liaisons dans un solide

partie répulsive: générale, origin: principe d'exclusion de Pauli



partie attractive

- ionique, cte de Madelung
- covalente
- métallique
- Van der Waals

Energies cohésives de cristaux formés d'un seul élément

Table 1 Cohesive energies

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL report 3720 Rev.

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
158.	320.											561	711.	474.	251.	81.0	1.92
1.63	3.32											5.81	7.37	4.92	2.60	0.84	0.020
37.7	76.5											134	170.	113.4	60.03	19.37	0.46
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
107.	145.	← kJ/mol →										327.	446.	331.	275.	135.	7.74
1.113	1.51	← eV/atom →										3.39	4.63	3.43	2.85	1.40	0.080
25.67	34.7	← kcal/mol →										78.1	106.7	79.16	65.75	32.2	1.85
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
90.1	178.	376	468.	512.	395.	282.	413.	424.	428.	336.	130	271.	372.	285.3	237	118.	11.2
0.934	1.84	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44	3.49	1.35	2.81	3.85	2.96	2.46	1.22	0.116
21.54	42.5	89.9	111.8	122.4	94.5	67.4	98.7	101.3	102.4	80.4	31.04	64.8	88.8	68.2	56.7	28.18	2.68
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
82.2	166.	422.	603.	730.	658	661.	650.	554.	376.	284.	112.	243.	303.	265.	211	107.	15.9
0.852	1.72	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	5.75	3.89	2.95	1.16	2.52	3.14	2.75	2.19	1.11	0.16
19.64	39.7	100.8	144.2	174.5	157.2	158.	155.4	132.5	89.8	68.0	26.73	58.1	72.4	63.4	50.34	25.62	3.80
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
77.6	183.	431.	621.	782.	859.	775.	788.	670.	564.	368.	65.	182.	196.	210.	144.		19.5
0.804	1.90	4.47	6.44	8.10	8.90	8.03	8.17	6.94	5.84	3.81	0.67	1.88	2.03	2.18	1.50		0.202
18.54	43.7	103.1	148.4	186.9	205.2	185.2	188.4	160.1	134.7	87.96	15.5	43.4	46.78	50.2	34.5		4.66
Fr	Ra	Ac															
	160.	410.															
	1.66	4.25															
	38.2	98.															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
417.	357.	328.		206.	179.	400.	391.	294.	302.	317.	233.	154.	428.
4.32	3.70	3.40		2.14	1.86	4.14	4.05	3.04	3.14	3.29	2.42	1.60	4.43
99.7	85.3	78.5		49.3	42.8	95.5	93.4	70.2	72.3	75.8	55.8	37.1	102.2
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
598.		536.	456	347.	264.	385							
6.20		5.55	4.73	3.60	2.73	3.99							
142.9		128.	109.	83.0	63.	92.1							

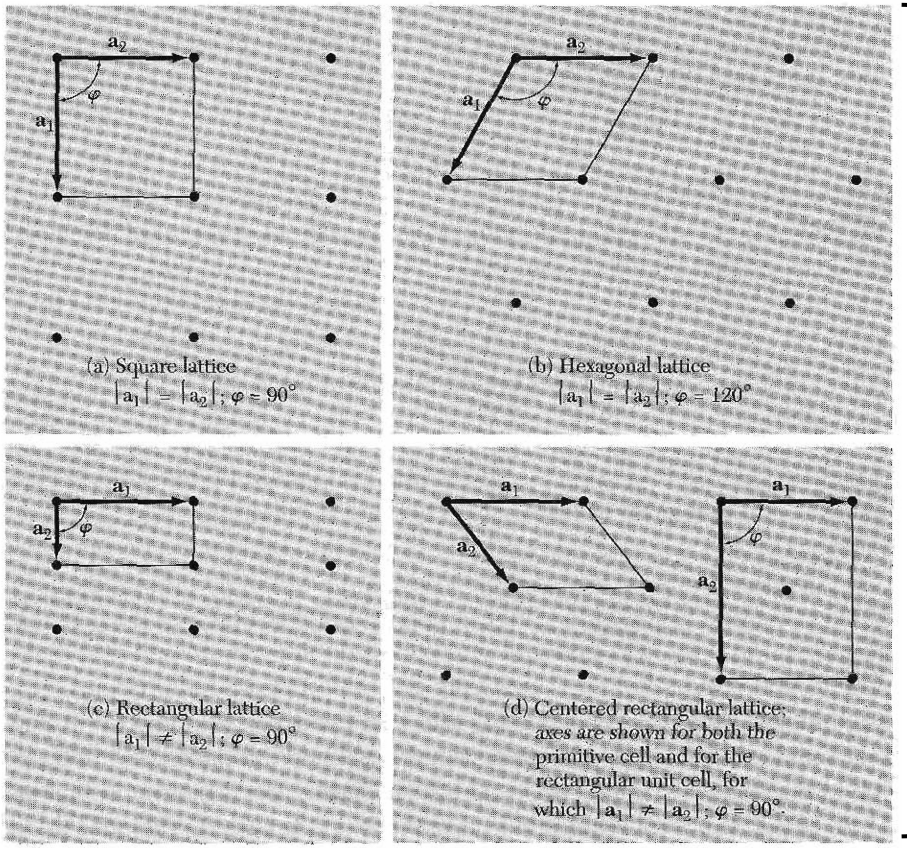
Réseaux de Bravais

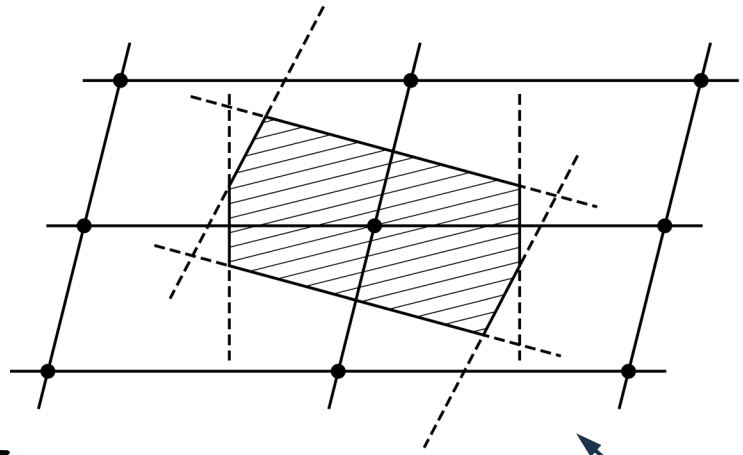
réseau de Bravais: ensemble de points $\boldsymbol{R}$: $\boldsymbol{R} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$

$\boldsymbol{a}_i$ vecteurs primitifs, non-situés dans le même plan, $n_i \in \mathbb{Z}$

cellule primitive, sa translation remplit exactement l'espace, sans recouvrement

cas spécial d'une cellule primitive: Wigner Seitz





en 2D: **5** réseaux de Bravais:
réseau oblique (général)
4 réseaux spéciaux

14 réseaux de Bravais en 3D

les groupes de symétrie de points en 3D demandent 14 réseaux de Bravais:

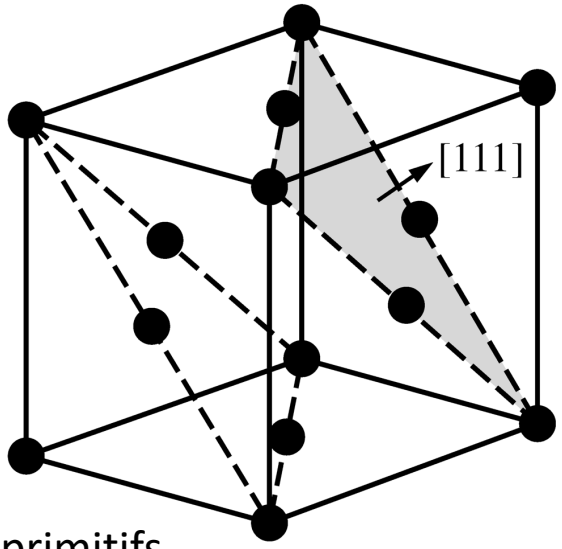
Table 1 The 14 lattice types in three dimensions

System	Number of lattices	Restrictions on conventional cell axes and angles
Triclinic	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Orthorhombic	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Cubic	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°, \neq 90°$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$

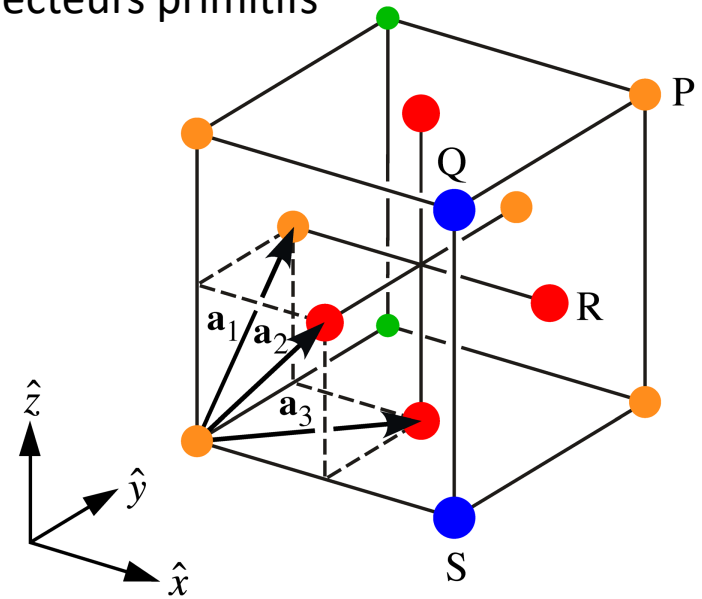
le cristal est formé en ajoutant à chaque point du réseau de Bravais la base

cubique face centrée (fcc – face centered cubic)

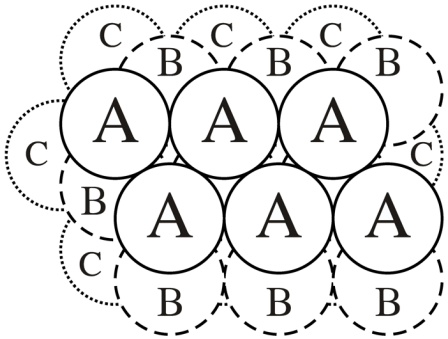
le cube est une cellule conventionnelle
elle contient 6 x ½ + 8 x ¼ = 4 atomes



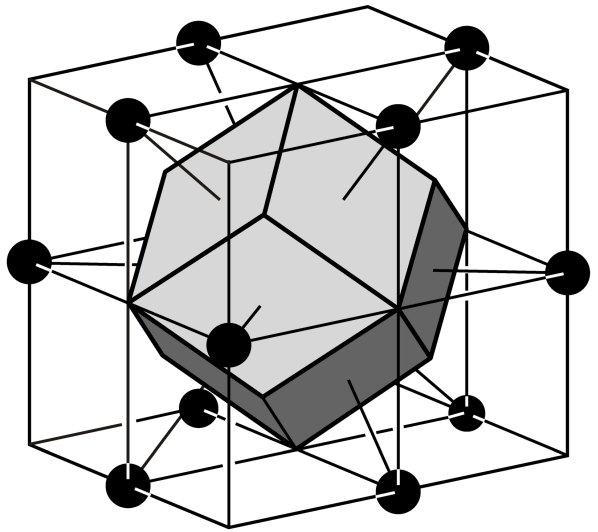
les vecteurs primitifs



empilement ABC selon [111]
de premiers voisins 6 dans le plan (111), 3 au dessus, 3 au dessous, donc 12
c'est le nombre de coordination



cellule de Wigner Seitz

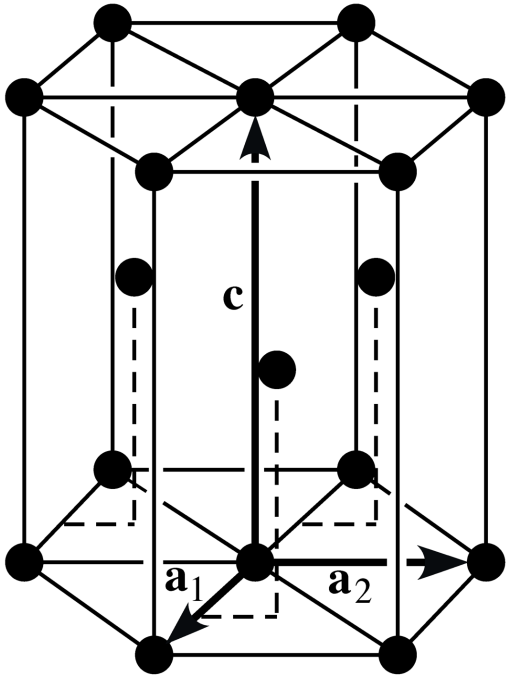


hexagonale compacte (hcp – hexagonal closed packed)

deux réseaux de Bravais hexagonaux,
intercalés et déplacés de $\frac{2}{3}\boldsymbol{a}_1 + \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{c}$

empilement ABA selon [001]
nombre de coordination 12

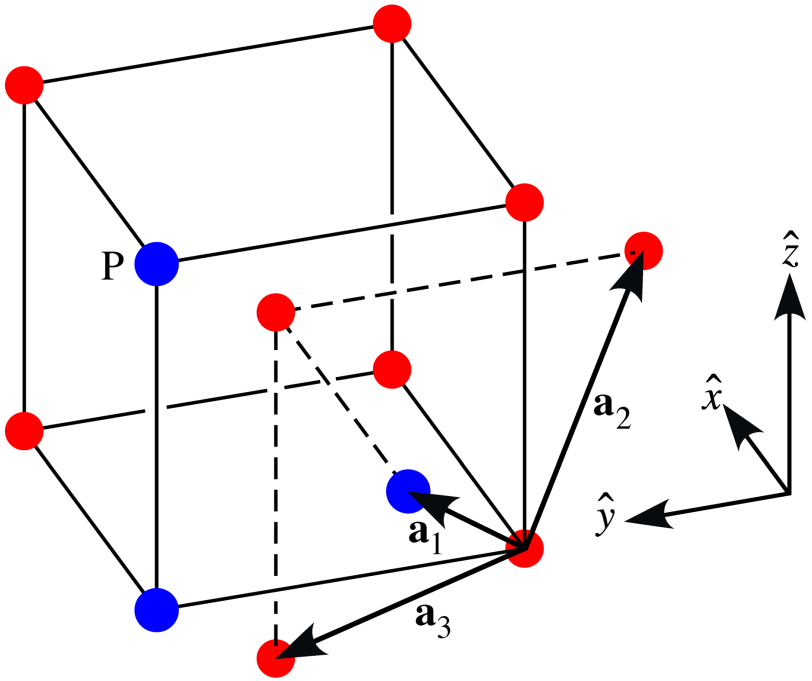
hcp idéale $c = 1.633\ a$



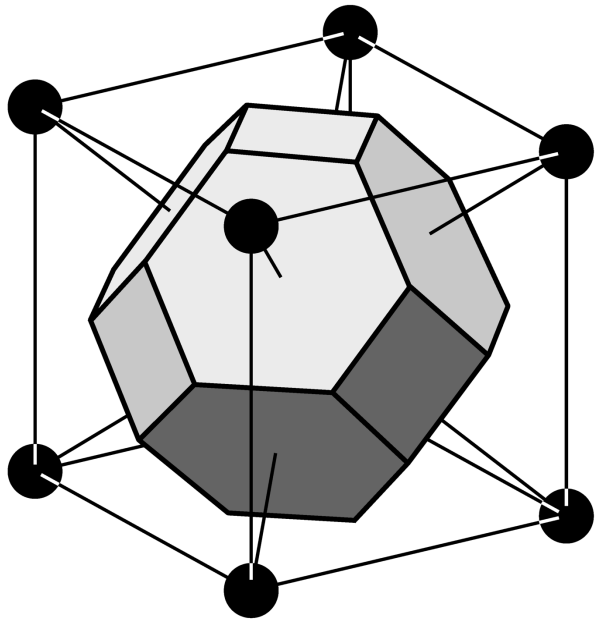
Crystal	*c/a*	Crystal	*c/a*	Crystal	*c/a*
He	1.633	Zn	1.861	Zr	1.594
Be	1.581	Cd	1.886	Gd	1.592
Mg	1.623	Co	1.622	Lu	1.586
Ti	1.586	Y	1.570		

cubique centré (bcc – body centered cubic)

nombre de coordination 8
plus proches voisins sont à √3/2 *a*
deuxièmes voisins sont à a



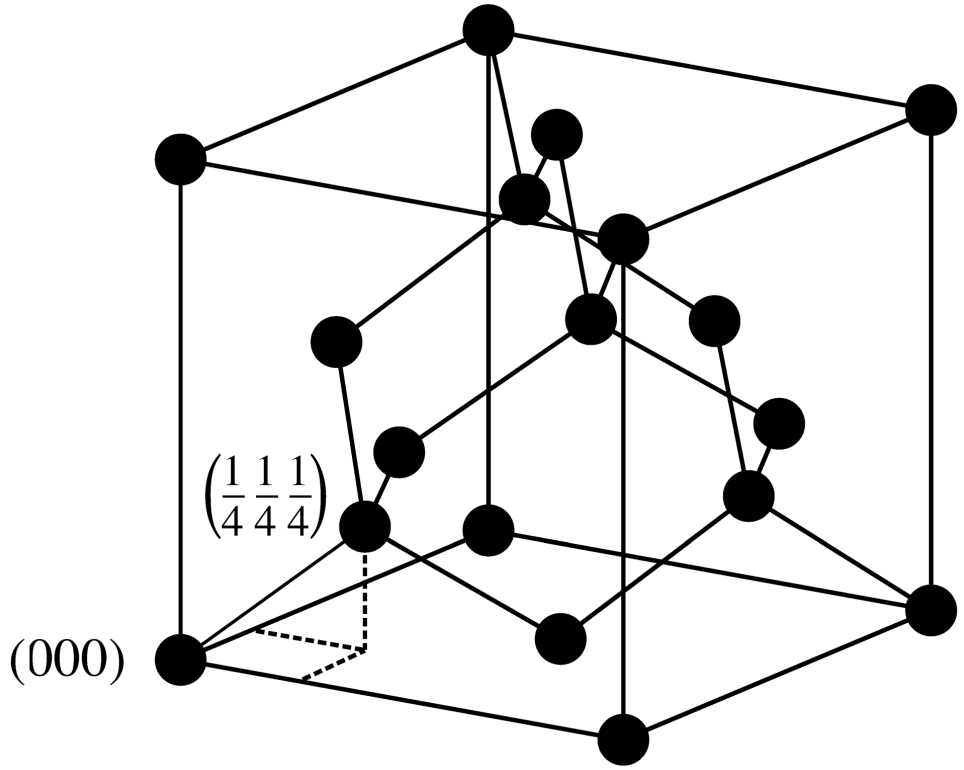
Cellule de Wigner Seitz



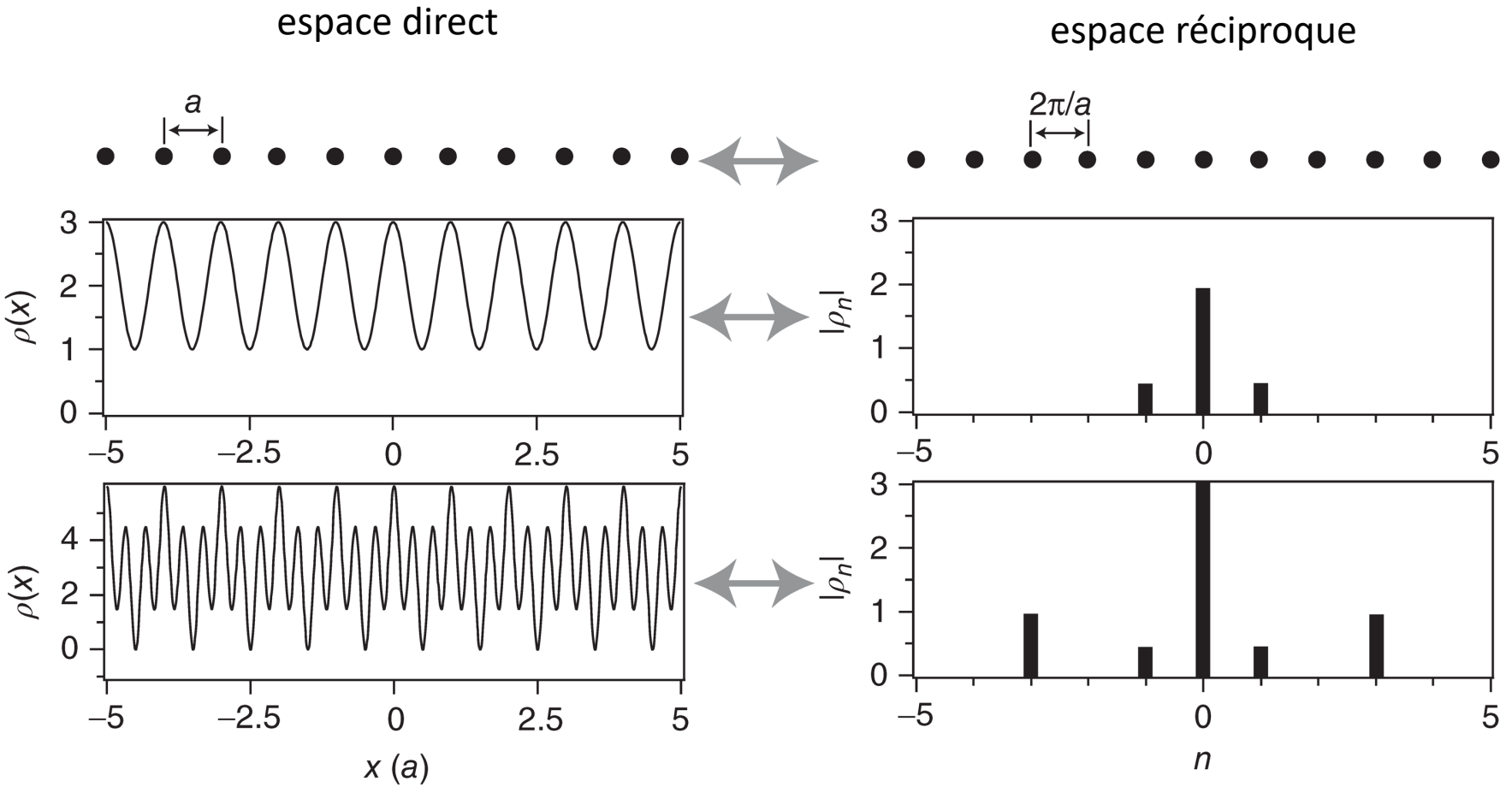
La structure diamant (dia)

deux réseaux de Bravais fcc
déplacés de ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)

nombre de coordination 4
tetragonale – hybridisation sp^3



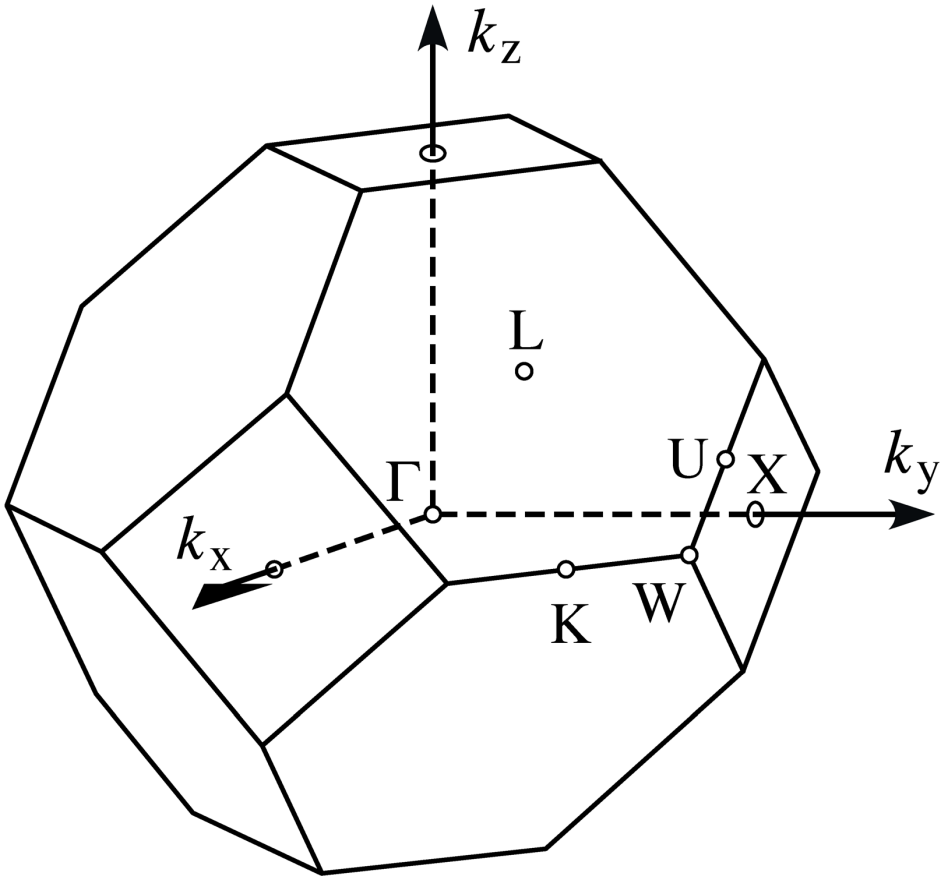
Réseau réciproque 1D – 2 exemples pour $\rho(x)$



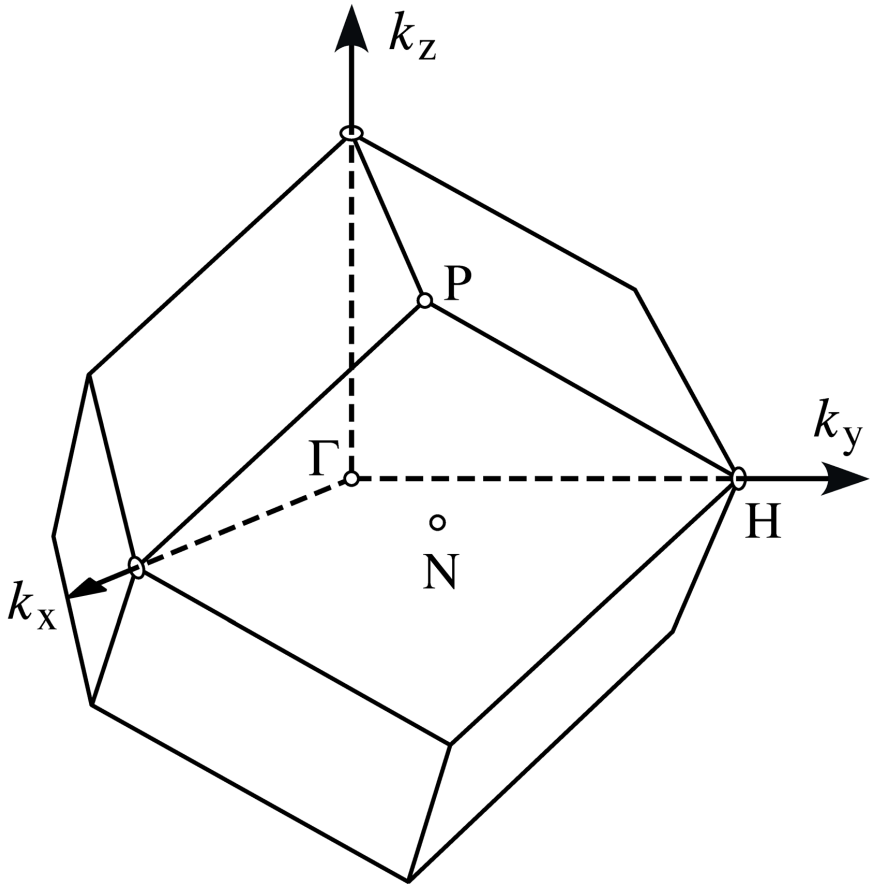
$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_n e^{ix\frac{n2\pi}{a}} \qquad \rho_n = \rho_{-n}^*$$

1ère zone de Brillouin d'un réseau fcc et bcc

fcc



bcc



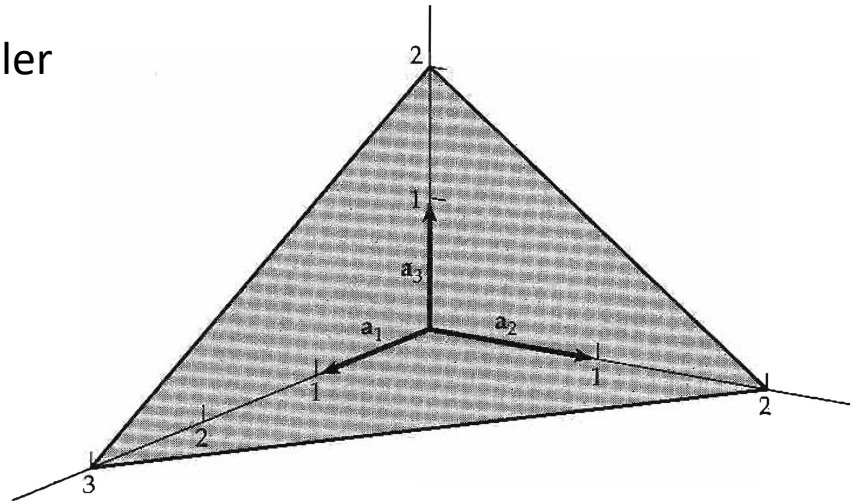
Système d'indexation pour les plans cristallins

un plan coupe les axes $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, et $\boldsymbol{a}_3$ par exemple en 3, 2, 2

l'inverse de ces chiffres est $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

les plus petits nombres entiers avec le même rapport sont (2,3,3), on parle du plan (233)

Les chiffres *hkl* s'appellent les indices des Miller

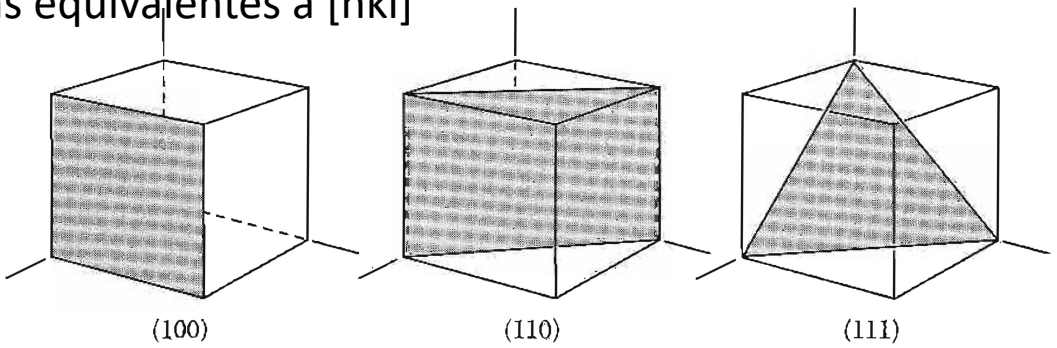


{*hkl*} réfère à tous les plans avec avec une symétrie équivalente à un plan (*hkl*)
par exemple {100} signifie les plans (100), (010), (001)

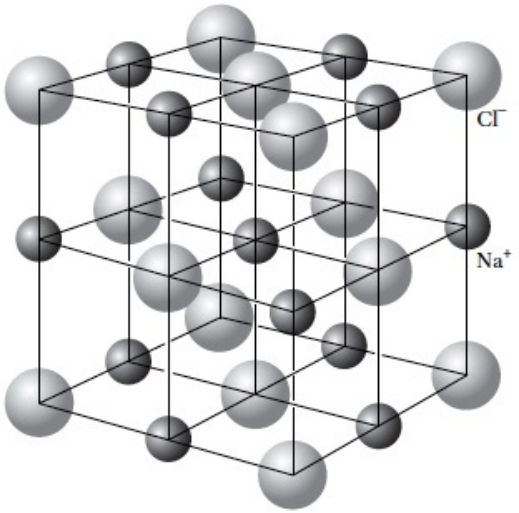
la direction $h\boldsymbol{a}_1$, $k\boldsymbol{a}_2$, $l\boldsymbol{a}_3$ s'écrit [*hkl*]

$\langle hkl \rangle$ est l'ensemble des directions équivalentes à [hkl]

dans un cristal cubique
la direction [*hkl*] est la normale du plan (*hkl*)



Diffraction – facteur de forme atomique



fcc avec base

nombre atomique (Z)

K	19
Cl	17
Br	35

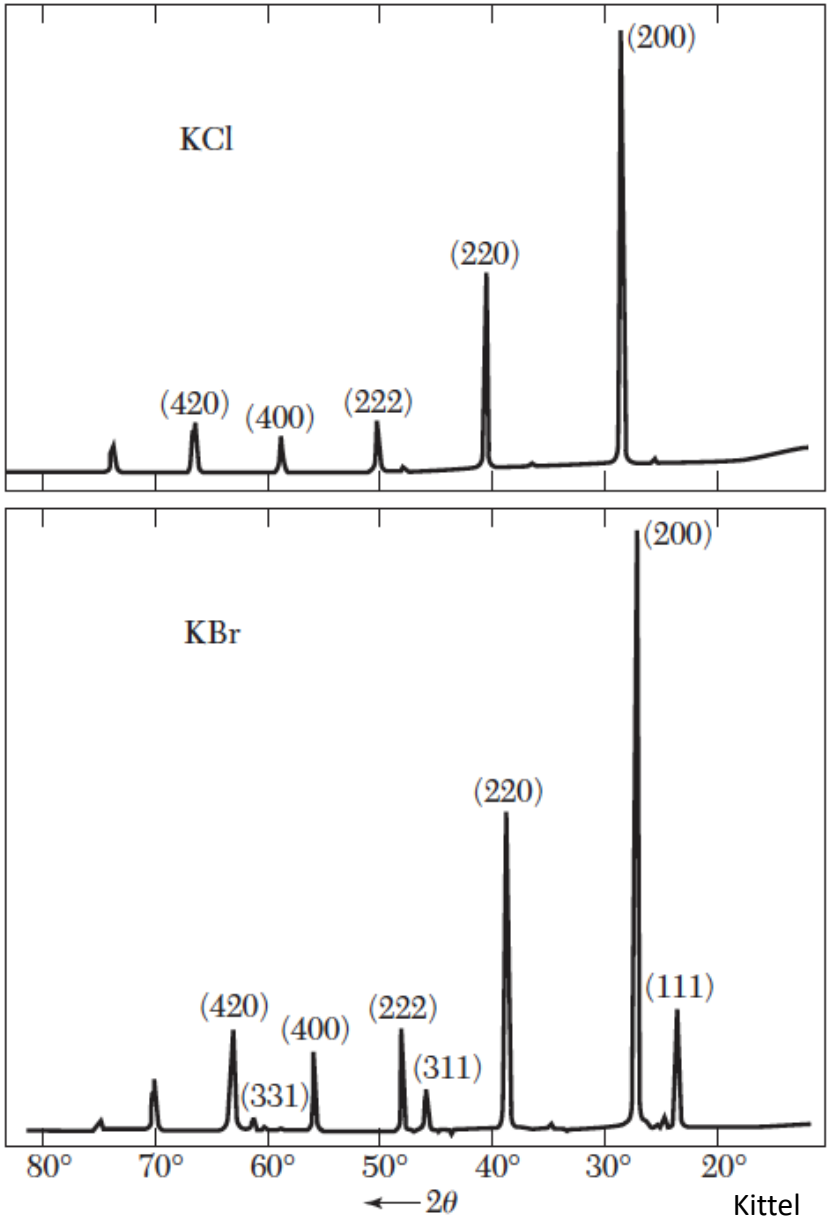


Figure 17 Comparison of x-ray reflections from KCl and KBr powders. In KCl the numbers of electrons of K^+ and Cl^- ions are equal. The scattering amplitudes $f(K^+)$ and $f(Cl^-)$ are almost exactly equal, so that the crystal looks to x-rays as if it were a monatomic simple cubic lattice of lattice constant $a/2$. Only even integers occur in the reflection indices when these are based on a cubic lattice of lattice constant a. In KBr the form factor of Br^- is quite different to that of K^+, and all reflections of the fcc lattice are present. (Courtesy of R. van Nordstrand.)

Kittel