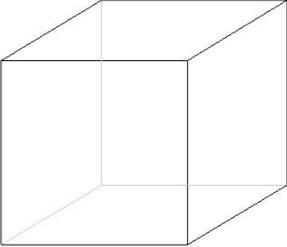
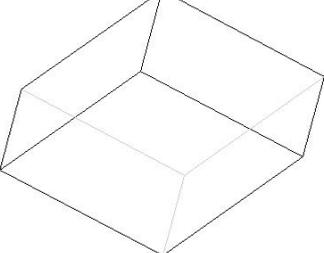
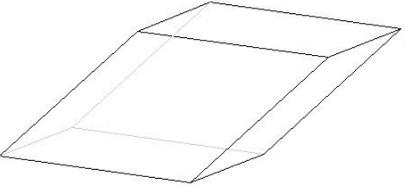
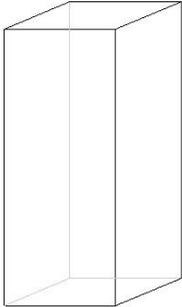
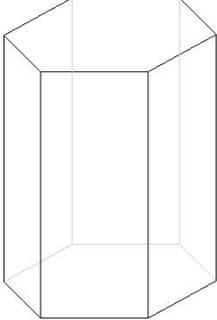
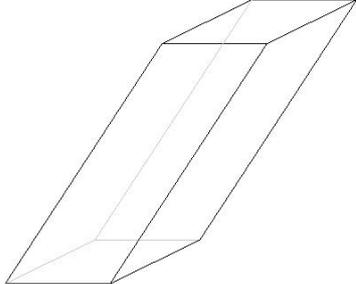
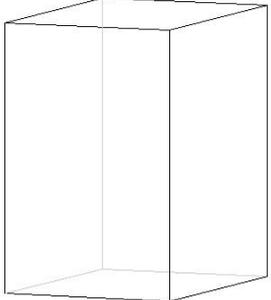


I-7/ Les 7 systèmes cristallins

Les **mailles cristallines** constituant un réseau en trois dimensions représentées par les périodicités (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c}) correspondent aux parallélépipèdes et il existe sept types de mailles cristallines représentatives des sept grands **systèmes cristallins** (Fig. 34). Ces systèmes cristallins sont obtenus par les combinaisons possibles entre les paramètres linéaires (a, b et c) et les paramètres angulaires (α , β et γ).

<p>Système cubique</p>  <p>$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Système rhomboédrique</p>  <p>$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Système triclinique</p>  <p>$a \neq b \neq c / \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>
<p>Système quadratique</p>  <p>$a = b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Système hexagonal</p>  <p>$a = b \neq c / \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$</p>	<p>Système monoclinique</p>  <p>$a \neq b \neq c / \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma \neq 90^\circ$</p>
<p>Système orthorhombique</p>  <p>$a \neq b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Figure. 34 : Les sept systèmes cristallins</p>	

Les formes obtenues des parallélépipèdes sont, donc, fonction de la variation de leurs dimensions suivant la longueur (\vec{ox}), la largeur (\vec{oy}) et la hauteur (\vec{oz}) d'une maille élémentaire.

I-8/ Les 14 modes de réseaux de Bravais

Comme nous avons montré précédemment, en 3 dimensions, il existe sept différents systèmes cristallins en mailles primitives possédant que des nœuds aux sommets (sauf pour le système hexagonal formé de deux mailles primitives losangiques).

Il existe sept autres systèmes cristallins différents possédant des nœuds supplémentaires, soit au centre de la maille, au centre des six faces, au centre des bases; on parle de 14 réseaux modes de réseaux de Bravais. En deux dimensions, on parle plutôt de cinq réseaux de Bravais différents (voir page 10).

Le physicien français Auguste Bravais, en 1848, a prouvé qu'il y avait 14 arrangements de points espacés régulièrement et que chaque point ait un environnement identique. Ces réseaux de points portent le nom de Bravais en son honneur; ces quatorze réseaux de Bravais présentent un modèle solide pour arranger les structures périodiques répétées dans l'espace en 3D. Donc, ces réseaux sont l'ensemble de tous les réseaux de mailles répétitives d'un espace donné.



Le réseau de Bravais montre la forme des briques primitives ou mailles simples et comment elles sont ordonnées dans l'espace et ne peut pas nous renseigner sur la nature d'un cristal. Chacun des sept systèmes cristallins peut ne pas posséder des nœuds supplémentaires à savoir les systèmes triclinique, rhomboédrique (trigonal) et hexagonal.

Le système cubique, par exemple, montre un mode primitif dans lequel les atomes occupent les huit sommets, un centré où un nœud (atome) occupe le centre de la maille et un mode à faces centrées avec des nœuds (atomes) occupant le centre des faces.

Le système orthorhombique, quant à lui, montre, en plus de sa maille primitive, un nœud au centre de la maille, au centre des faces et des nœuds au centre des bases.

Le système monoclinique montre un mode primitif et un mode à bases centrées. Le système quadratique (tétragonal) montre un mode primitif et un mode centré où un nœud occupe le centre de la maille (Fig. 35).

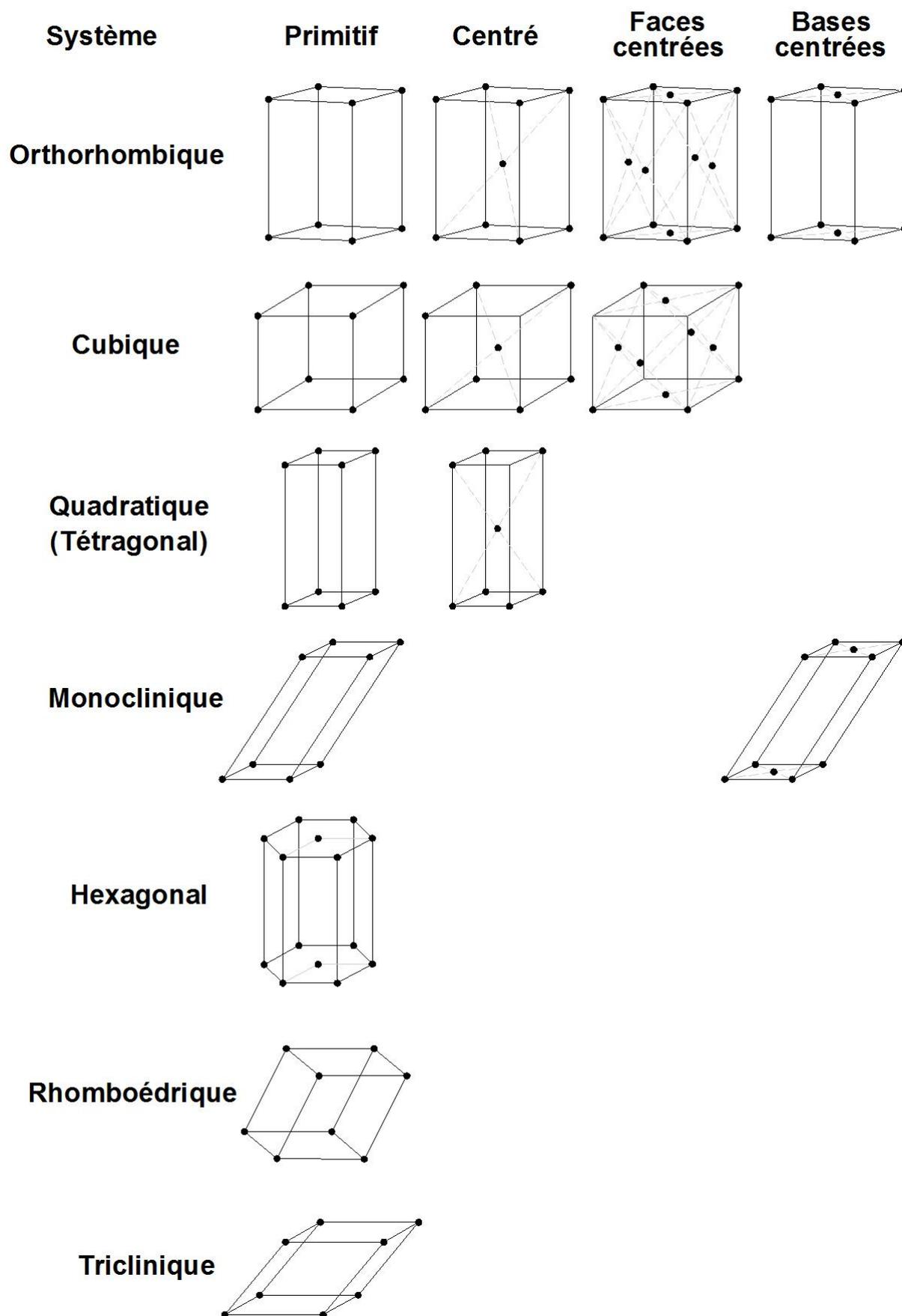


Figure. 35 : Les quatorze réseaux de Bravais

I-9/ La structure cristalline

Généralement, Les cristaux constituant des objets naturels possèdent des formes géométriques externes régulières qui sont caractérisés par une régularité des faces extérieures liées à une régularité de structure à l'échelle microscopique. Un cristal est formé par l'assemblage périodique des atomes ou molécules. Des méthodes expérimentales (ex, radiocristallographie) ont montré que les solides sont, en fait, polycristallins formés de petits cristaux assemblés en dimensions microscopiques. La texture des corps minéraux est liée à l'arrangement des molécules constitutives bien ordonnées entre elles. Lors de sa mise en place, ces molécules créent un réseau semblable parfaitement régulier sans aucun désordre lorsque nulle cause perturbatrice ne les dévie de leur disposition et permettra la formation d'un cristal avec des faces présentant des figures géométriques et symétriques. La distinction entre la forme cristalline et la structure cristalline est faite en prenant en considération l'apparence extérieure et intérieure. Un corps minéral, en s'accumulant et en se formant dans un milieu limité et perturbé, peut ne pas avoir une forme cristalline mais la structure cristalline se maintient dans toutes les parties de ce corps. Donc la forme cristalline possède toujours une structure cristalline.

Tout solide cristallin possède une structure cristalline propre à lui représentée par un motif atomique ou moléculaire répété périodiquement dans l'espace par un réseau dit de Bravais défini par les trois périodicités \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} dont les nœuds sont occupés par ce motif (Fig. 36). Donc, nous pouvons dire que :

Structure cristalline (Corps) = Motif (Chair) + Réseau de Bravais (Os)

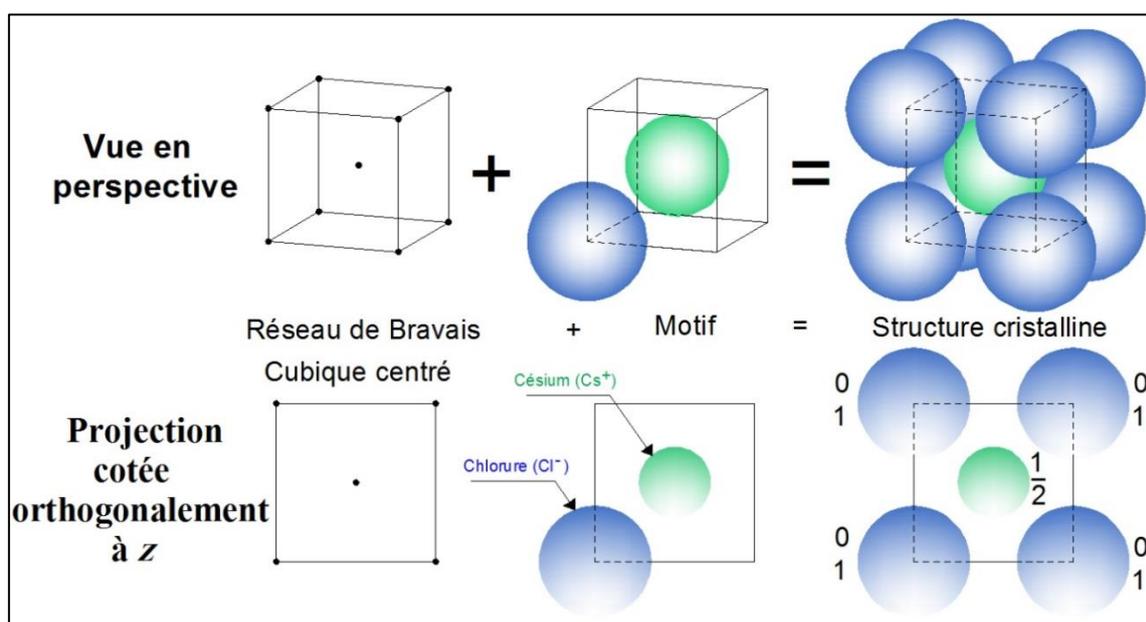


Figure. 36 : La structure cristalline du chlorure de césium (CsCl)

I-9-1/ Exemples de quelques structures cristallines

Pour mieux connaître une structure cristalline, il est nécessaire de spécifier certaines caractéristiques référentielles de cet édifice cristallin. Les systèmes cristallins, les motifs et leur répartition périodique réticulaire sont les paramètres les plus reconnus dans l'identification d'un solide cristallin. Nous citons comme exemple : l'Halite (NaCl), le diamant et le graphite (C) et la chalcopryrite (CuFeS₂).

I-9-1-1/ Le chlorure de sodium (NaCl)

La structure cristalline du chlorure de sodium (Fig. 37) est définie dans un réseau cubique à faces centrées (CFC) et suivant deux motifs de sodium (Na) et de chlorures (Cl) qui se rapportent à la famille des cristaux ioniques. Les sommets et le milieu des faces sont occupés par les atomes de Cl, alors que les atomes de Na se trouvent positionner au centre de la structure et au milieu de chaque arête.

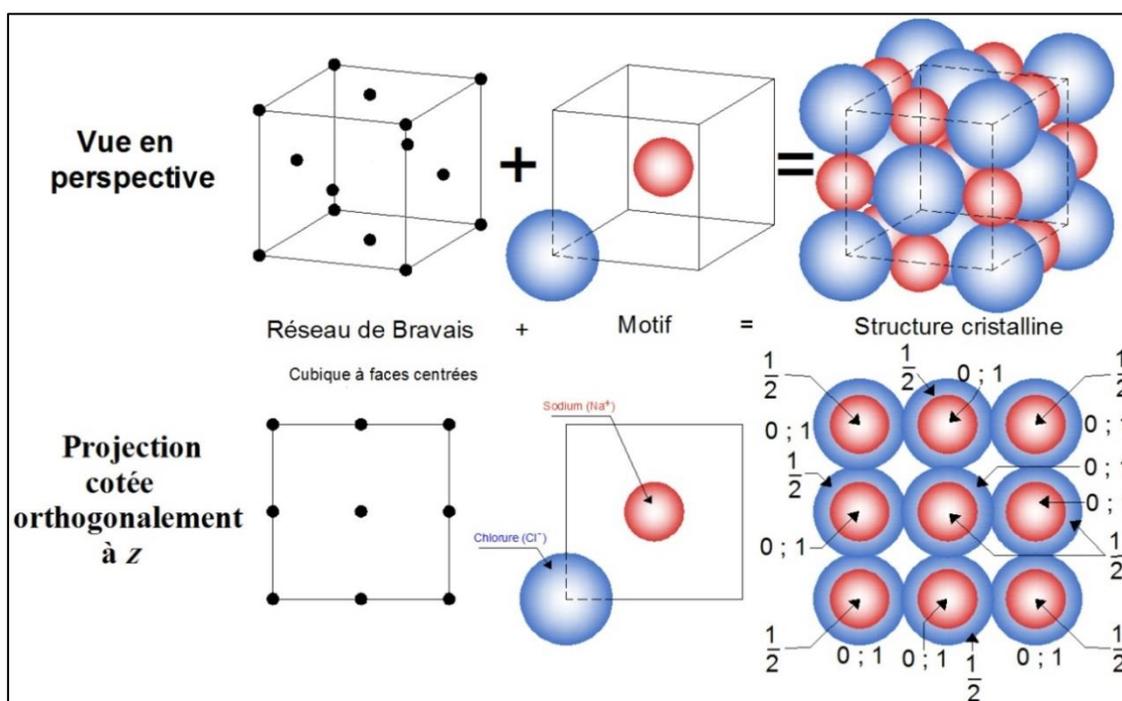


Figure. 37 : La structure cristalline du chlorure de sodium

Chaque atome de Cl est entouré de six atomes de Na et vice versa. Ainsi la distribution de l'atome de Cl et de Na dans la maille représentative est donc :

Cl (0 0 0) => Na (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2).

I-9-1-2/ Le chlorure du diamant et du graphite (C)

Ici, nous avons choisi deux variétés de structures cristallines qui sont composées d'un même motif qui est le carbone (C) : la structure cristalline du diamant (Fig. 38) et celle du

graphite ((Fig. 39). Le diamant est défini dans un réseau cubique à faces centrées (CFC). Le motif est formé d'atomes de C qui occupent les sommets + le centre des faces et à l'intérieur du cube de coordonnées : $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}) (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}) (\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}) (\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$.

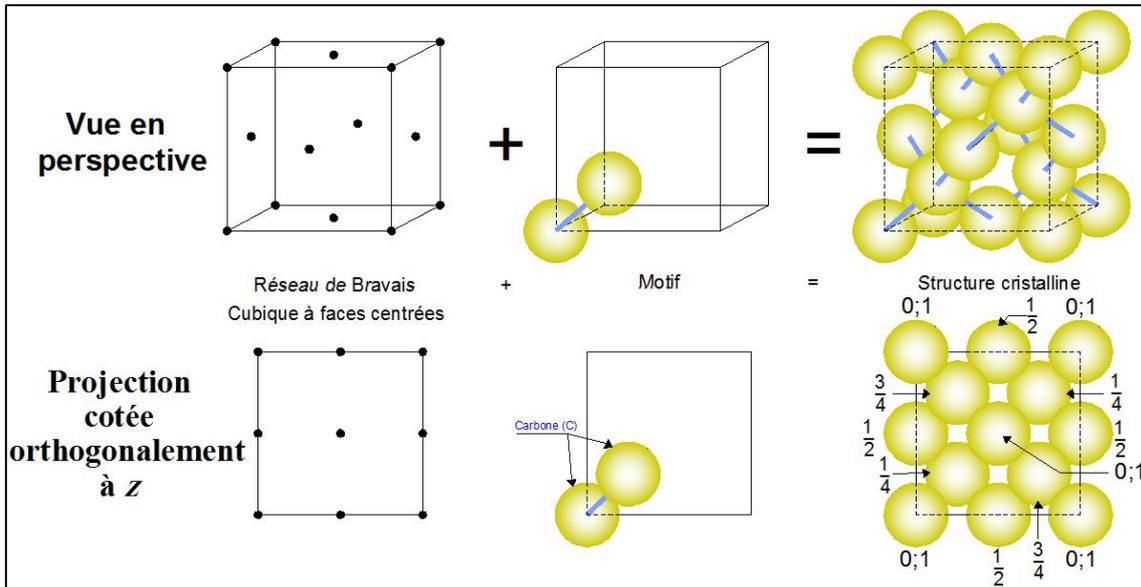


Figure. 38 : La structure cristalline du carbone diamant

Le graphite, quant à lui, est représenté dans une structure plus complexe composée de chaînons de carbone hexagonaux en feuillets arrangés parallèlement et distants entre eux. Il est défini dans un réseau hexagonal à base d'un losange d'un angle de $120^\circ (2\pi/3)$.

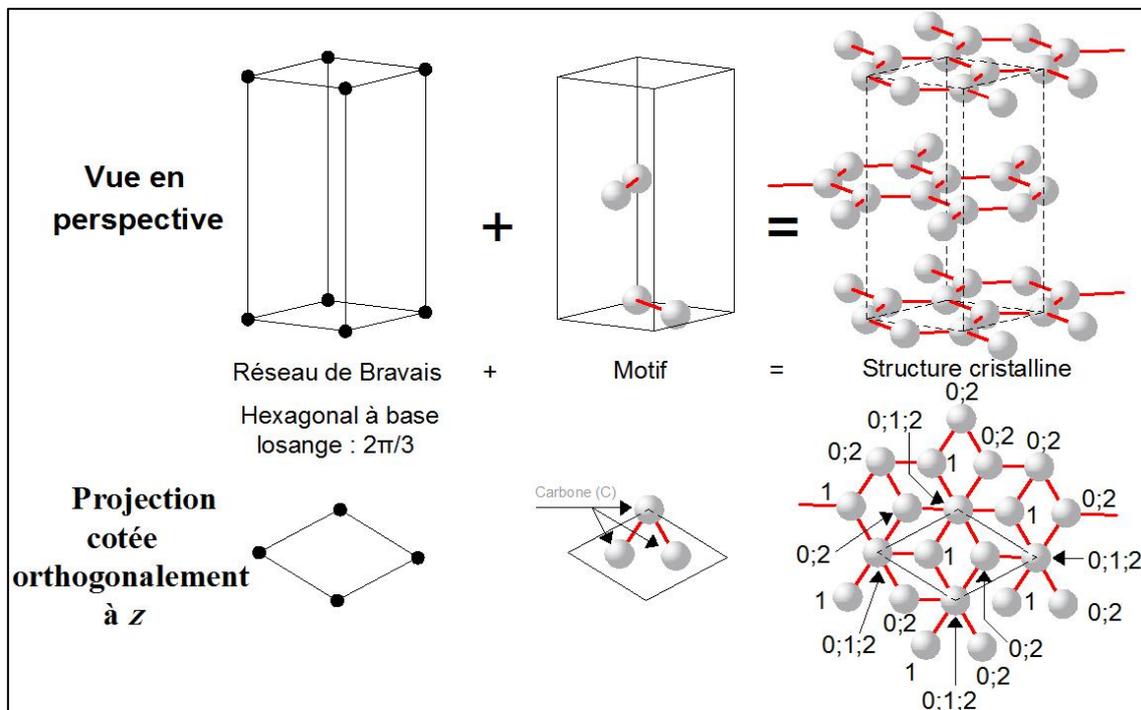


Figure. 39 : La structure cristalline du carbone graphite

Les deux structures (diamant et graphite) appartiennent à la famille des cristaux de liaisons covalentes. Contrairement au diamant, le graphite est un solide mou et un bon conducteur électrique.

I-9-1-3/ La chalcopryrite (CuFeS₂)

La structure cristalline de la chalcopryrite (Fig. 40) est définie dans un réseau tétragonal (quadratique) centré (I) qui est constituée de trois motifs de cuivre (Cu), de fer (Fe) et de sulfure (S) d'où son expression bisulfure de fer et de cuivre.

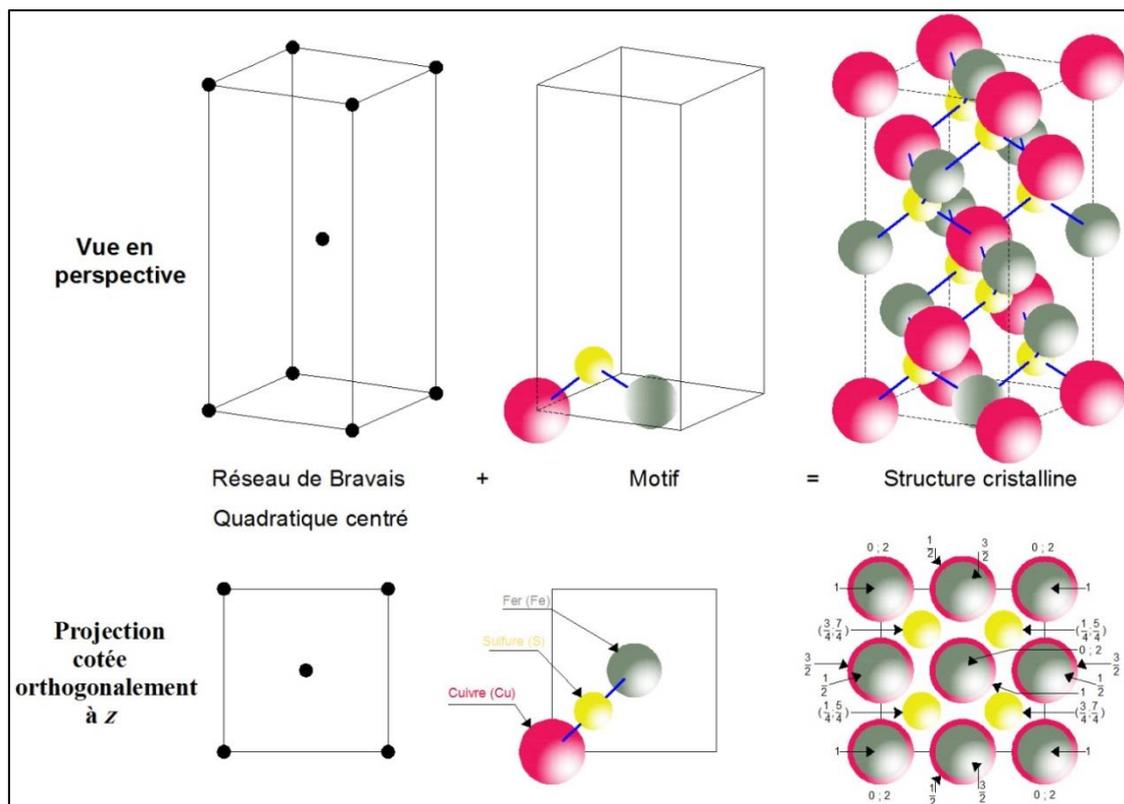


Figure. 40 : La structure cristalline de la Chalcopryrite

Les sommets, le centre et les faces du parallélépipède sont occupés par les atomes de Cu, alors que les atomes de Fe se trouvent positionner au milieu des arêtes d'axe oz et dans les faces du parallélépipède. Les atomes du sulfure se trouvent à l'intérieur de la structure de coordonnées : $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}) (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{5}{4}) (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}) (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{7}{4}) (\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}) (\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{7}{4}) (\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}) (\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{5}{4})$.

I-9-2/ Anomalies de la structure cristalline

Les anomalies ou les défauts rencontrés dans la structure cristalline peuvent influencer sur les propriétés des minéraux. Les désordres affectant la répartition réglementaire spatiale des atomes d'un cristal idéal infini déterminent les défauts cristallins qui augmentent l'énergie

d'un solide normalement en équilibre stable pour une structure cristalline périodique. Les défauts dits de structure sont de trois catégories :

- ✚ Les défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome ;
- ✚ Les défauts linéaires ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atomes ou d'une rangée réticulaire ;
- ✚ Les défauts bidimensionnels ou défauts plans incitent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

Le plus important pour nous est d'étudier le premier type concernant les défauts ponctuels quand un défaut occupant un certain volume et existe à l'échelle d'un atome dans (1) des lacunes et atomes étrangers (2) des solides ioniques :

I-9-2-1/ Lacunes et atomes étrangers

Les réseaux sont modifiés par les défauts ponctuels qui peuvent générer un champ de contrainte dans un cristal de volume beaucoup plus grand que ce défaut qui est montré dans la figure 41 par des flèches. Les défauts ponctuels sont de trois types :

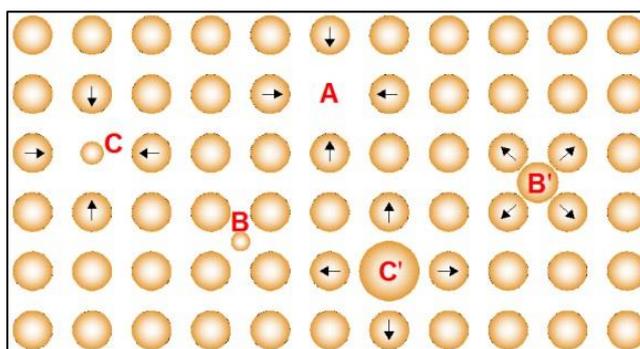


Figure. 41 : Type de défauts ponctuels : (A) Lacune ; (B) Atome étranger interstitiel ; (B') Atome auto-interstitiel ; (C, C') Atomes étranger en substitution.

- La **lacune** se caractérise par l'absence d'un atome dans d'un site normal du réseau cristallin (A) ;
- Quand un atome étranger d'une taille petite (B) s'insère dans les espaces vides du réseau, l'**interstitiel** apparaît. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on parle d'**auto-interstitiel** (B').
- Quand un atome étranger (C, C') remplace un atome constitutif d'un cristal positionné régulièrement, on parle d'**atome en substitution**.

La lacune est l'une des types de défaut ponctuel très important car elle facilite le déplacement des atomes du cristal, on parle de « **diffusion** » qui contrôle dans une large mesure le comportement des matériaux à haute température (Fig. 42).

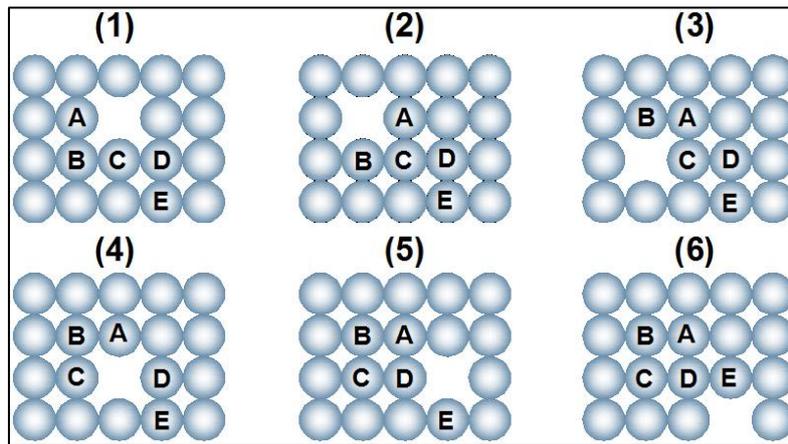


Figure. 42 : Migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin: changement de position entre atomes (A, B, C, D, E) et lacunes.

I-9-2-2/ Défauts dans les cristaux ioniques

Dans les métaux par exemple, les défauts ponctuels sont produits de façon autonome les uns des autres. Dans les cristaux ioniques, la neutralité électrique doit être maintenue et les défauts sont créés par paires de signes opposés. Ainsi, on distingue les défauts de *Schottky* composés d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, et les défauts de *Frenkel* constitués d'un ensemble formé d'une lacune (cationique ou anionique), et d'un ion (anion ou cation) interstitiel (Fig. 43). Dans le cas des défauts de *Schottky*, la lacune créée par le départ d'un cation est chargée négativement tandis que celle créée par le départ d'un anion est chargée positivement. Dans le cas des défauts de *Frenkel*, il y a formation suivant le cas d'une lacune chargée négativement ou positivement alors que l'atome en position interstitielle amène un excès de charge positive ou négative dans cette partie du cristal.

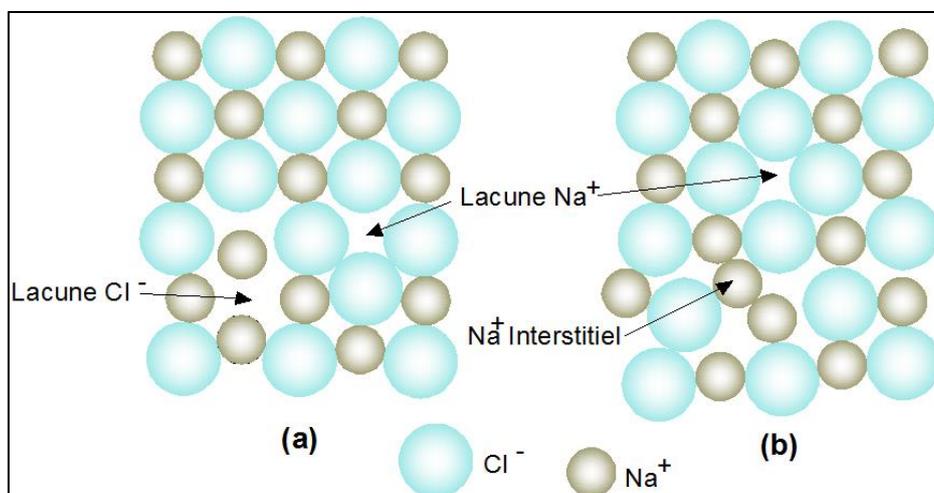


Figure. 43 : Défauts ponctuels dans un cristal ionique du NaCl: (a) Présence de deux lacunes de charges opposées (Défaut de Schottky); (b) Formation d'une paire lacune-atome interstitiel (Défaut de Frenkel).