

La cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physicochimiques de la matière cristallisée. Après avoir fait partie de la minéralogie (qui est la description et l'étude des espèces constituant les roches naturelles), la cristallographie est devenue, depuis la fin du dix-neuvième siècle, une science indépendante. C'est maintenant une branche importante des sciences physico-chimiques, destinées à pouvoir mener l'étude de la structure des cristaux (qui est la description de l'empilement des atomes, des ions ou des molécules) constituant le cristal. La cristallographie est également l'étude des relations étroites qui relient les formes des cristaux et leurs propriétés physiques et la façon dont les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions). Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes.

Les solides peuvent exister sous deux états différents : l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres. L'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

Un cristal est un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes (Figure 1), de molécules ou d'ions. Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

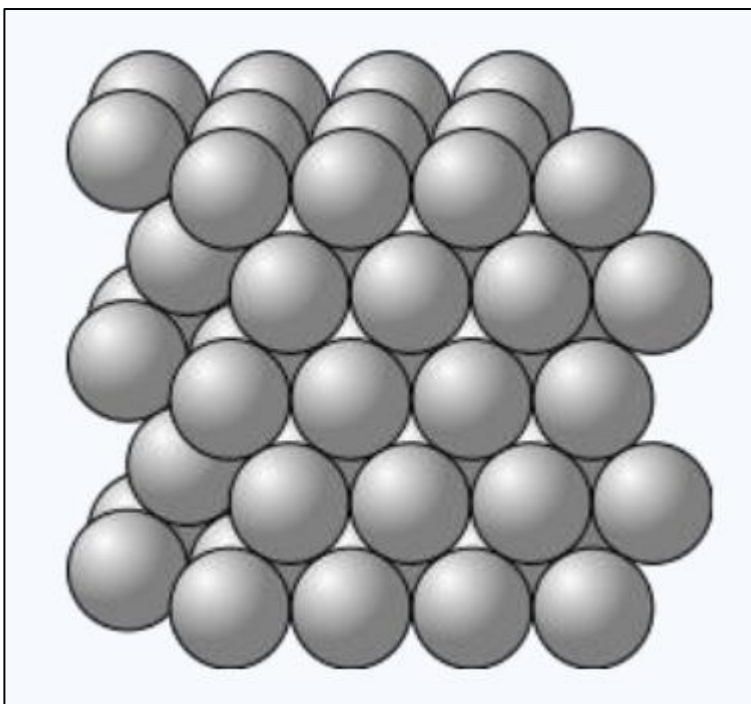


Figure 1 :Arrangement des atomes dans un cristal

Un polyèdre est une forme géométrique à trois dimensions ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites.

D'une façon plus simple on peut mettre Structure cristalline = Réseau + Motif

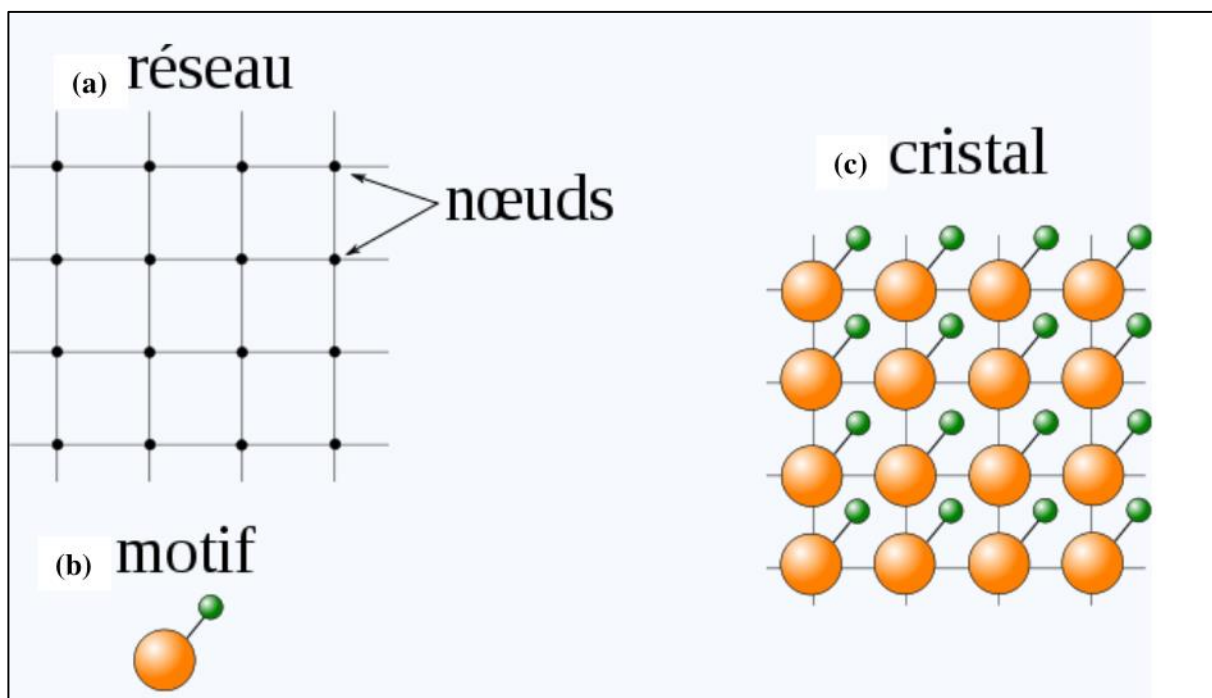


FIGURE 2 : Représentation à 2 dimensions : (a) réseau (b) motif (c) structure cristalline (cristal)

En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des « sphères dures rigides et indéformables ». La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ? En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

Les cristaux dévient les rayons-X dans certaines directions caractéristiques (phénomène de diffraction). L'image de diffraction (ou spectre de diffraction), imprimée sur un film ou analysée par un détecteur de rayons-X est une propriété importante du cristal. Elle permet : d'identifier le cristal, si un spectre a déjà été obtenu antérieurement. La diffractions rayons-X par les cristaux est donc une méthode d'analyse non destructive permettant de reconnaître la symétrie du cristal et les dimensions de sa maille élémentaire, de trouver les positions des atomes dans la maille, c'est-à-dire de déterminer la structure ; dans certains cas, d'analyser la densité en électrons dans la maille cristalline.

Le comportement des cristaux vis-à-vis des rayons-X contraste avec celui des solides amorphes (solides non cristallins), des liquides ou des gaz. Ces phases dévient également un faisceau de rayons-X. Mais elles donnent lieu à un phénomène de diffusion continu.

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Ils couvrent la portion du spectre électromagnétique comprise entre l'ultraviolet et les rayons γ . Les rayons-X sont produite dans des tubes à vide, Où un faisceau d'électrons, accéléré par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts, Vient frapper une pièce de métal qui émet le rayonnement X sous l'effet du bombardement électronique.

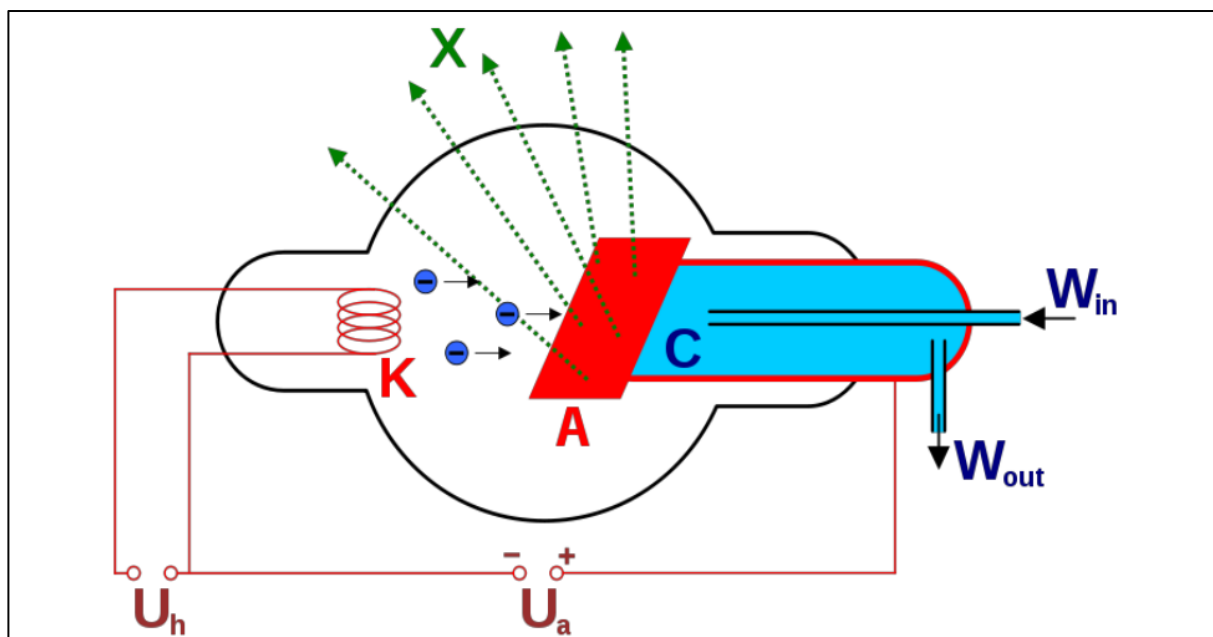


FIGURE 3 : Principe de production des rayons X

Les rayons X qui ont une énergie (10-50) keV sont très utilisés pour l'étude des matériaux cristallisés. Pour l'étude de la diffraction des R-X par les cristaux en s'appuyant sur la loi de Bragg.

Les différents types d'interaction entre le faisceau de rayons X et un matériau sont :

Les rayons X peuvent être :

- transmis sans changer de direction : on parle de radiographie X que l'on utilise pour la détection de porosités ou de fissures,
- transmis en changeant de direction (selon un angle 2θ) ou diffusés ; la diffusion pouvant se faire : sans perte d'énergie : on parle alors de diffusion élastique, elle est à l'origine de la diffraction des rayons X par les cristaux, avec perte d'énergie (une partie de l'énergie est cédée à un électron) : on parle alors de diffusion inélastique, elle est à l'origine de l'effet Compton.
- absorbés par les atomes : sous l'action du rayonnement incident, un électron d'un atome de l'échantillon peut être éjecté de la couche électronique qu'il occupait, c'est l'effet photoélectrique, l'électron éjecté étant appelé photon-électron. L'électron éjecté peut être remplacé par un électron d'une couche supérieure. Ce saut électronique s'accompagne d'un rayonnement X appelé rayonnement de fluorescence, il est utilisé pour l'analyse chimique des cristaux. Enfin, notons que tous ces phénomènes s'accompagnent d'un dégagement de chaleur.

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Ils couvrent la portion du spectre électromagnétique comprise entre l'ultraviolet et les rayons γ . Les rayons-X sont produites dans des tubes à vide. Où un faisceau d'électrons, accéléré par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts. Vient frapper une pièce de métal qui émet le rayonnement X sous l'effet du bombardement électronique.

La différence de potentiel est appliquée entre un filament (en général du tungstène-W-) (Cathode) qui émet les électrons (sous l'effet du chauffage) et une pièce métallique (par exemple en fer -Fe- ou en cuivre -Cu-) qui est leur cible (anode ou anticathode).

Le spectre des rayons émis par le métal anodique dépend de la nature du métal. Il est constitué de la superposition de deux types d'émissions, le rayonnement blanc (spectre continu) et les raies caractéristiques. Le rayonnement blanc est dû aux photons émis lors du freinage des électrons dans le métal. Il est bien évident que l'énergie $h\nu$ du photon émis ne peut jamais être supérieure à l'énergie que possède l'électron avant qu'il ne pénètre dans le métal (anode).

C'est bien ce que l'on observe, l'anode n'émet pas en dessous d'un seuil de longueur d'onde, indépendant de sa nature et inversement proportionnel à la haute tension du tube.

L'émission des raies caractéristiques : sous l'impact des électrons, il arrive aux atomes de l'anode (pièce métallique) de perdre un électron (ionisation) d'une couche électronique interne et de se trouver ainsi dans un état d'énergie (E_1) élevé. Il se produit alors, très rapidement, une restauration partielle du dégât causé à l'atome, par le passage d'un électron.

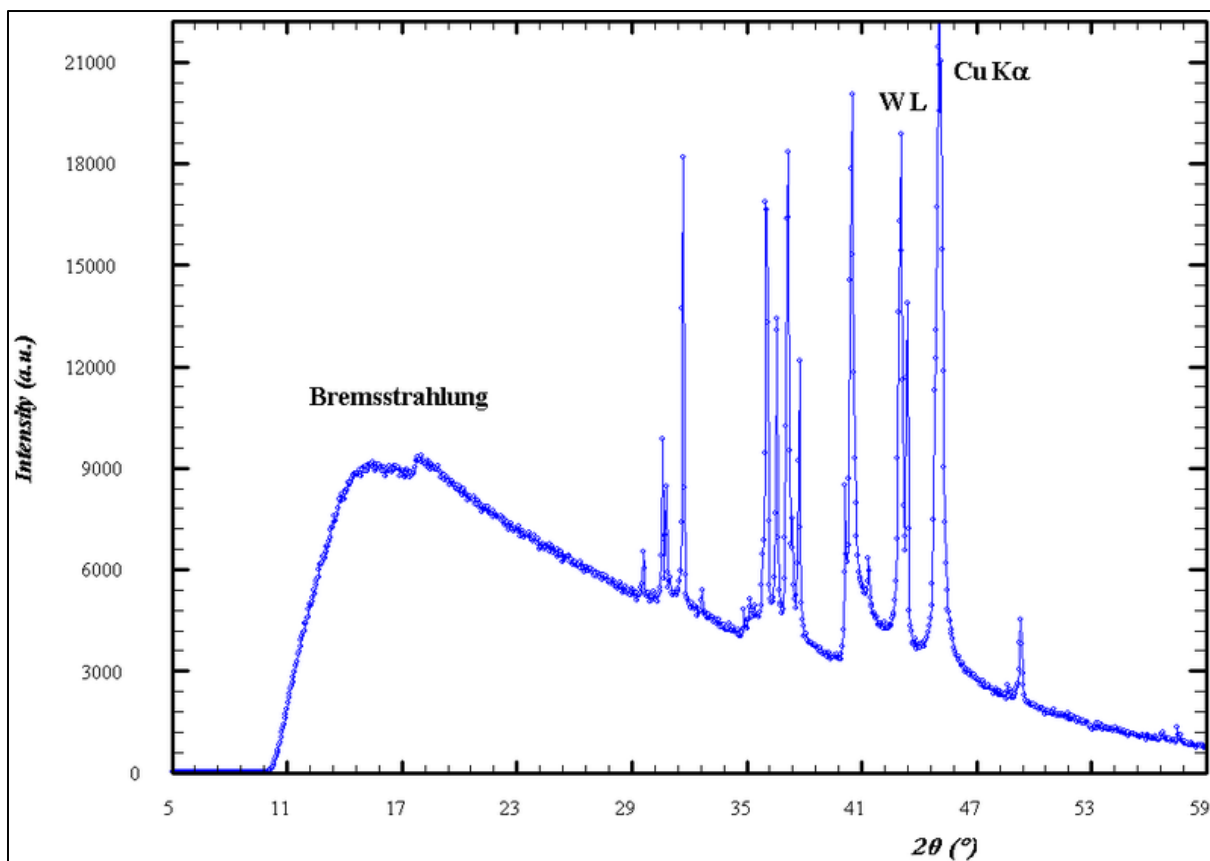


FIGURE 4 : Exemple d'un spectre d'émission d'un tube à rayons X (cible de cuivre).

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal. Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d (distance inter réticulaire). Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance d , et ainsi de suite...

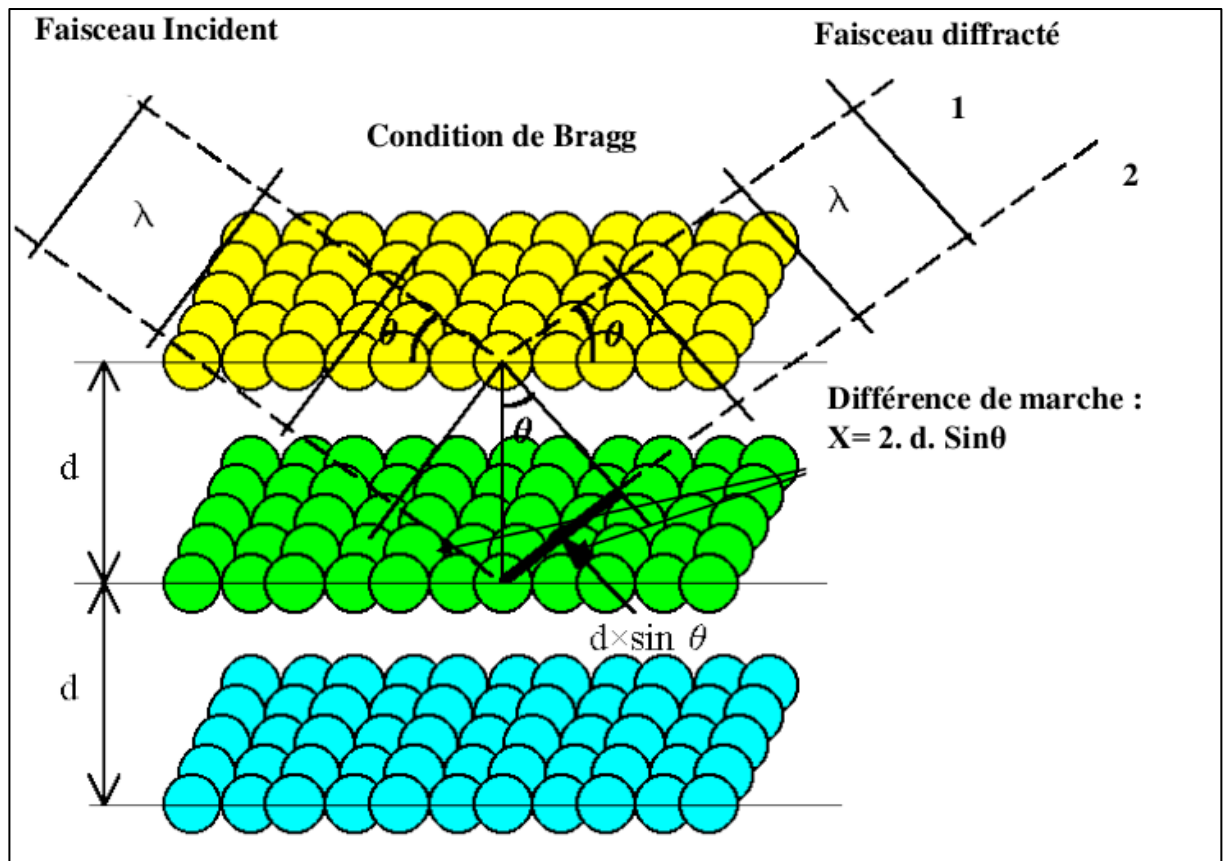


FIGURE 5: démonstration géométrique de loi de Bragg