



Caractérisation des macles par diffraction des rayons X

Isabelle Gautier-Luneau

Isabelle.Gautier-Luneau@neel.cnrs.fr

2 & 3 septembre 2021



Défauts dans les cristaux



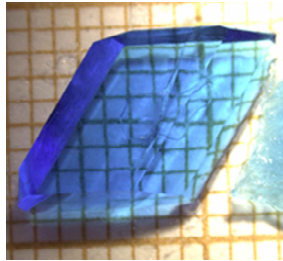
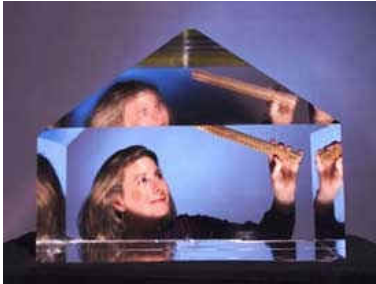
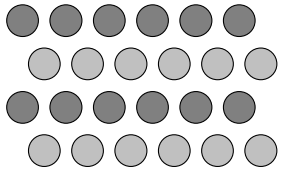
- Quelques définitions
- Classification des macles
- Etude d'une macle pseudo-mériédrique
 - Apport de la DRX sur poudre
 - Détermination sur cristal
 - Description de la macle
 - Analogies structurales
- Les signes d'une macle!

Isabelle.Gautier-Luneau@neel.cnrs.fr



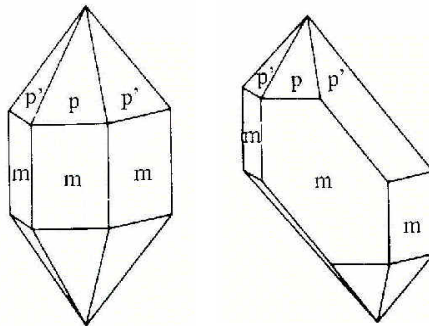
Monocristal

orientation du réseau est unique en tous points
quelque soit la taille du cristal



morphologie typique si croissance sans entraves

constante des angles entre faces identiques
Romé de Lisle

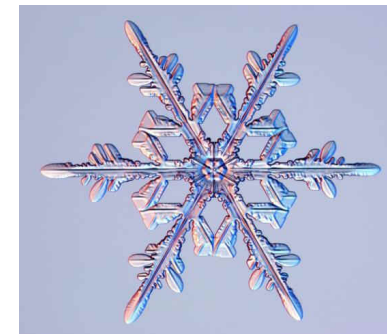
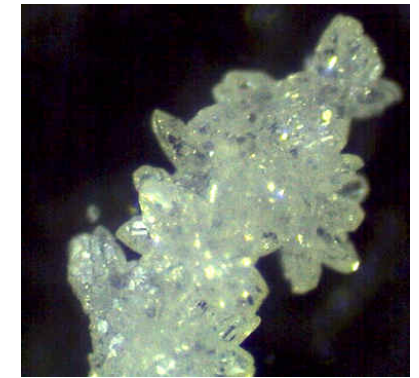
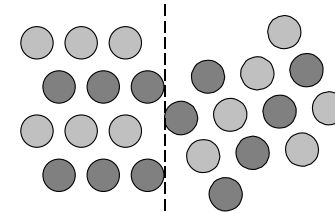


Angles convexes

$$pm = 141^{\circ}47'; pp' = 133^{\circ}44'; mm = 120^{\circ}$$

Polycristaux

cristaux accolés (agrégats)
enchevêtrement de cristaux



Croissance parallèle: dendrites

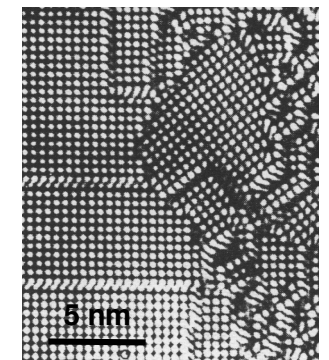
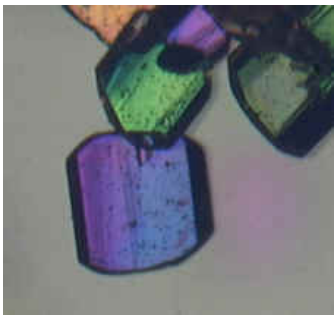


Image HRTEM de Au₄Mn

Cristal maclé

Plusieurs individus d'une même espèce cristalline orientés mutuellement suivant une loi géométrique définie
On passe d'un individu à l'autre par une opération de symétrie (élément de macle) n'appartenant pas au groupe ponctuel de l'individu.

macle par réflexion par rapport à un plan réticulaire (plan de macle) ,
par rotation autour d'une rangée (axe de macle) ou par inversion (centre de macle)

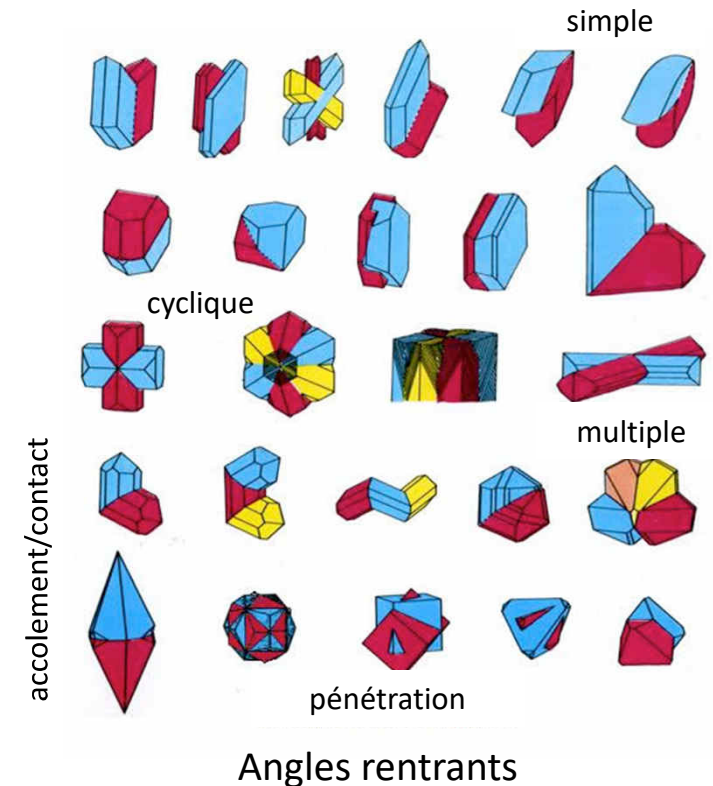


Différents domaines
Observable sous lumière polarisée

Classification des macles

D'après leur genèse:

- **macles de croissance**, qui se forment pendant la croissance cristalline, soit dans les premières étapes, soit par accolement tardif de cristaux ayant déjà atteint une taille considérable.
- **macles de transformation**, qui se forment suite à une transition de phase avec abaissement de symétrie. Dans la structure, des domaines de différentes orientations vont se former.
- **macles mécaniques**, qui se forment suite à une action mécanique, notamment une pression orientée le long d'une direction.



Classement morphologique :

Macle par contact ou accolement : surface de séparation des individus est plane ou surface quelconque

Macle par pénétration : partageant un volume avec une surface de séparation quelconque

Classification des macles

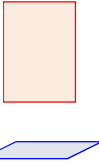
Classement structurale des macles par Friedel :

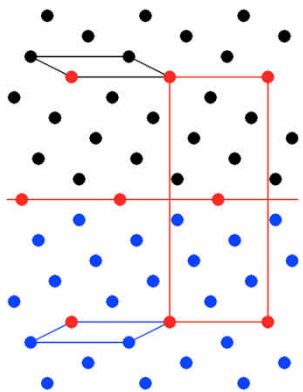
relation entre réseau propre à chaque individu et celui commun à l'édifice maclé = 4 types

n = Indice ω = obliquité	n=1	n >1
$\omega = 0$	macle par mériédrie	macle par mériédrie réticulaire
$\omega > 0$	macle par pseudo-mériédrie	macle par pseudo-mériédrie réticulaire

n et ω : différents types de macles d'autant plus fréquente que n, ω petits

Indice de macle n = $\frac{V_{Maillemacle}}{V_{Mailleindividu}}$





réseaux noir et bleu : 2 individus de la macle; mailles Primitives
L'élément de la macle = la ligne rouge.
nœuds rouges communs aux 2 individus
maille du réseau de la macle = rectangle rouge (maille centrée)
2 nœuds /12 appartenant aux réseau de la macle, soit n =6

Classification des macles

Classement structurale des macles par Friedel :

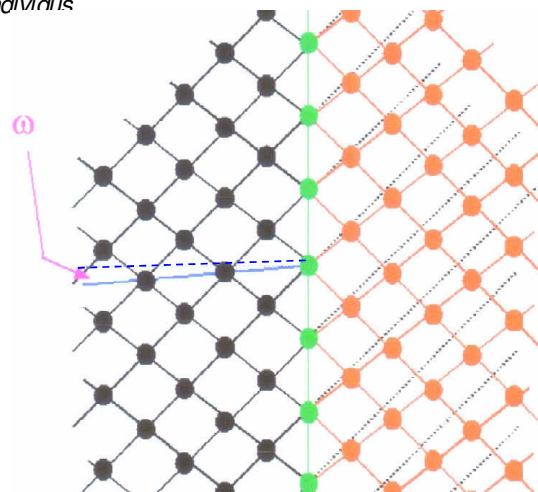
relation entre réseau propre à chaque individu et celui commun à l'édifice maclé

	n=1	n > 1
$\omega = 0$	macle par mériédrie	macle par mériédrie réticulaire
$\omega > 0$	macle par pseudo-mériédrie	macle par pseudo-mériédrie réticulaire

n et ω : différents types de macles d'autant plus fréquente que n, ω petits

$$\text{Indice de macle } n = \frac{V_{\text{Maillemacle}}}{V_{\text{Mailleindividu}}}$$

Obliquité de la macle ω = déviation à la perpendicularité exacte de l'axe/plan de macle ($\omega \leq 3 - 4^\circ$)



- À gauche : réseau de l'individu dans son orientation original
- À droite : réseau du 2nd individu, orientation du réseau originale en pointillée
- intersection des 2 réseaux (plan de macle)
transforme le réseau **noir** en **orange** quasi-symétrique
La séparation augmente avec la distance au plan de macle

L'obliquité ω est l'angle entre les 2 rangées bleues :

- rangée du réseau
- - - rangée perpendiculaire au plan de macle

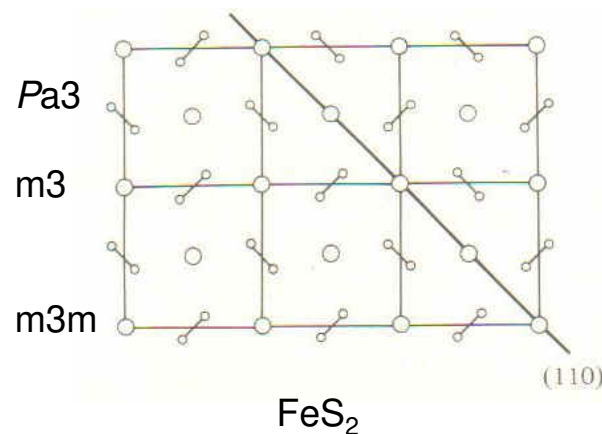
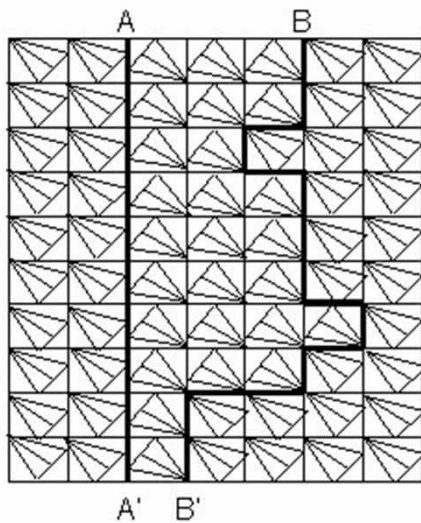
Macle par mériédrie

$n=1$ Les réseaux de tous les individus coïncident parfaitement dans l'espace direct et réciproque.

$\omega = 0$ Possible seulement dans systèmes quadratique, trigonal, hexagonal et cubique

symétrie du motif (groupe ponctuel) < symétrie de réseau

Macle par mériédrie du motif



impact sur la diffraction:

- superposition parfaite des diagrammes de diffraction des différents individus un seul diagramme apparent
- les macles par mériédrie ne sont pas facilement visibles...

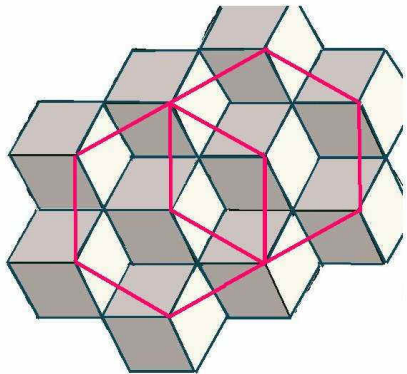
Macle par mériédrie réticulaire

$n > 1$

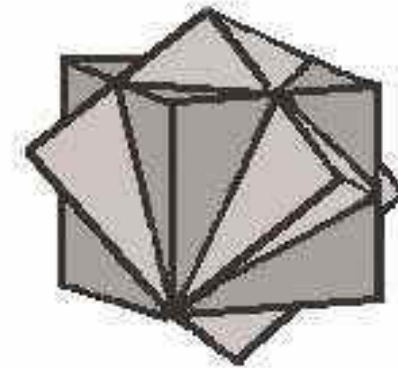
$\omega = 0$

le degré de symétrie de la macle est supérieur à celle des individus cristallins la constituant
la macle est un multiple du réseau des cristaux isolés.

fréquente dans les cristaux de symétrie trigonal, hexagonal et cubique
souvent macle par pénétration



Apparition d'une maille multiple hexagonale à partir de mailles élémentaires cubiques.



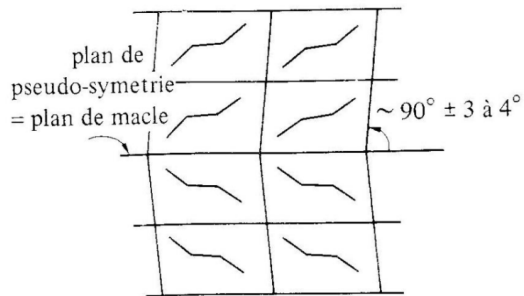
Macle de la fluorine

Macle par pseudo-mériédrie

$\omega > 0$

Le réseau commun ne possède pas rigoureusement, mais seulement de manière approchée, la symétrie supérieure à celle des individus homogènes.

pseudo-mériédrie du motif



Triclinique : avec 2 ds 3 angles proches de 90° qui imite la classe monoclinique $2/m$

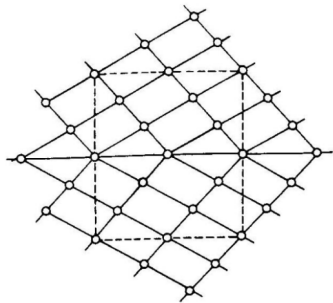
Monoclinique : avec β proche de 90° qui imite la classe orthorhombique mmm

Monoclinique : avec $a \sim c \neq b$, $\beta \sim 120^\circ$ qui imite le système trigonal ou hexagonal

Monoclinique : avec $a \sim c \neq b$, $\beta \sim 90^\circ$ qui imite le système quadratique $(4/m)$

La réduction de symétrie entre la classe de Laüe simulée et la classe réelle conduit à une possible loi de macle

pseudo-mériédrie réticulaire



impact sur la diffraction:

superposition partielle de certaines familles de raies à bas angles
et séparation à grands angles

Etude d'une macle pseudo-mériédrique de iodate de métaux(II) $M(\text{IO}_3)_2$

Données cristallographiques d'études antérieures sur les iodates de métaux (II)

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	V (Å ³) / Z	groupe d'espace	méthode de diffraction
$\alpha\text{-LiIO}_3$	5,478	5,478	5,170	120	134,36 / 1	$P6_3$	monocristal
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	5,469	10,938	5,116	120	265,03 / 2	$P112_1$	poudre
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	5,478	5,478	5,128	120	133,3 / 1	$P6_3$	poudre
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	10,943	10,943	5,163	120	535,5 / 4	$P6_3$	poudre
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	10,960	10,960	5,077	120	528,2 / 4	$P3$	monocristal
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	11,178	11,178	5,035	120	544,7 / 4	$P3$	poudre
$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$	5,569	5,111	9,269	β 95,82	262,5 / 2	$P2_1$	monocristal

D. Phanon *et al.* *Z. Kristallogr.*, 2006, 221, 635-642.

DRX sur cristal de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

Monoclinique

$$\begin{aligned} a &= 10.931 \text{ \AA} \\ b &= 5.126 \text{ \AA} \\ c &= 10.923 \text{ \AA} \\ \beta &= 119.95^\circ \\ V &= 530.61 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Hexagonal

$$\begin{aligned} a &= b = 10.930 \text{ \AA} \\ c &= 5.125 \text{ \AA} \\ \gamma &= 120^\circ \\ V &= 530.2 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Orthorhombique

$$\begin{aligned} a &= 18.904 \text{ \AA} \\ b &= 5.12 \text{ \AA} \\ c &= 10.905 \text{ \AA} \\ V &= 1055.4 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Relations entre les paramètres de maille : $a \sim c \neq b$, $\beta \sim 120^\circ$

Extinctions particulières

$$hkl \quad h+l = 2n$$

$$0kl \quad l = 2n$$

$$h0l \quad h+l = 2n$$

$$hk0 \quad h=2n$$

$$\mathbf{0k0 \quad k=2n} \quad / \quad \mathbf{\text{ou} \quad 00l \quad l=2n} \quad \text{Axe } 2_1 / \text{ou } 6_3$$

$$00l \quad l = 2n$$

$$h00 \quad h = 2n$$

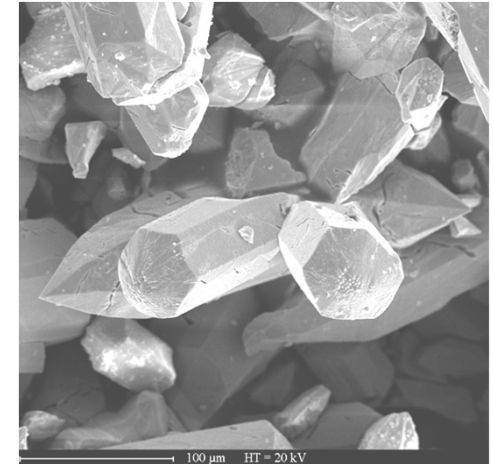
$$B \quad 2 \quad 2_1 \quad 2$$

Pas de solution possible en $P6_3$

Résolution en $P2_1$

Atomes affinés en isotrope :

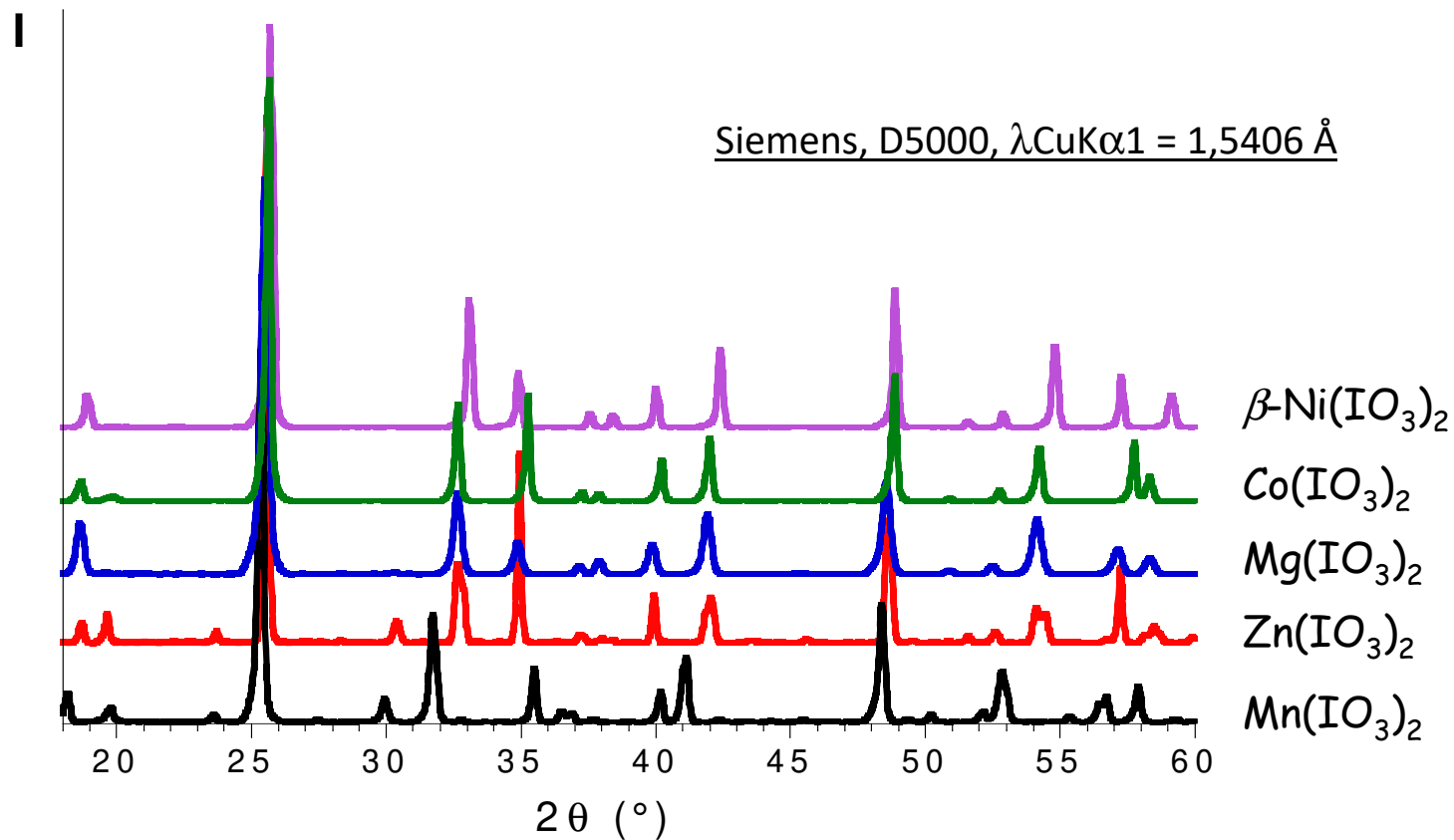
- $R1 = 0,14$; $wR2 = 0,31$
- problèmes de distances et angles
- facteurs d'agitation thermique très faibles
- pics de densité électronique résiduels : $+21,66 \text{ e/\AA}^3$; $-21,53 \text{ e/\AA}^3$



100 μm

$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

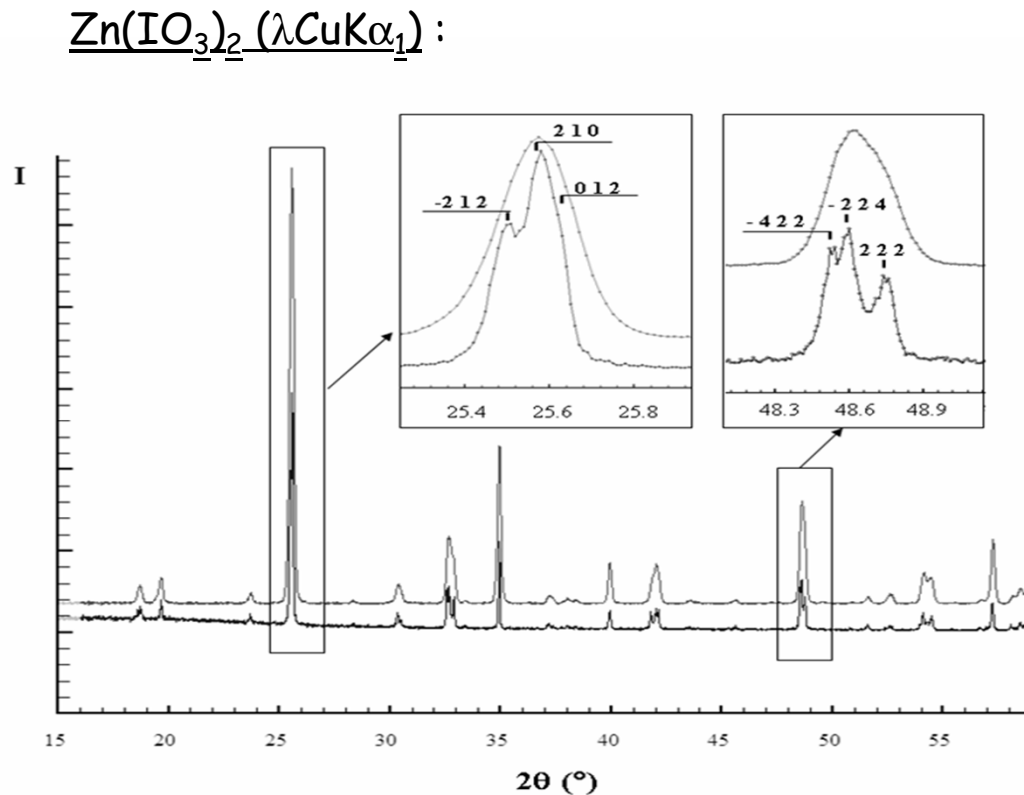
DRX sur poudre des iodates de métaux (II)



Isotypie des $\text{M}(\text{IO}_3)_2$

Indexation possible en hexagonal $P6_3$, trigonal $P3$ et monoclinique $P2_1$

Systeme monoclinique ou hexagonal?



Siemens D5000 (top) , D8 (bottom) diffractometers.

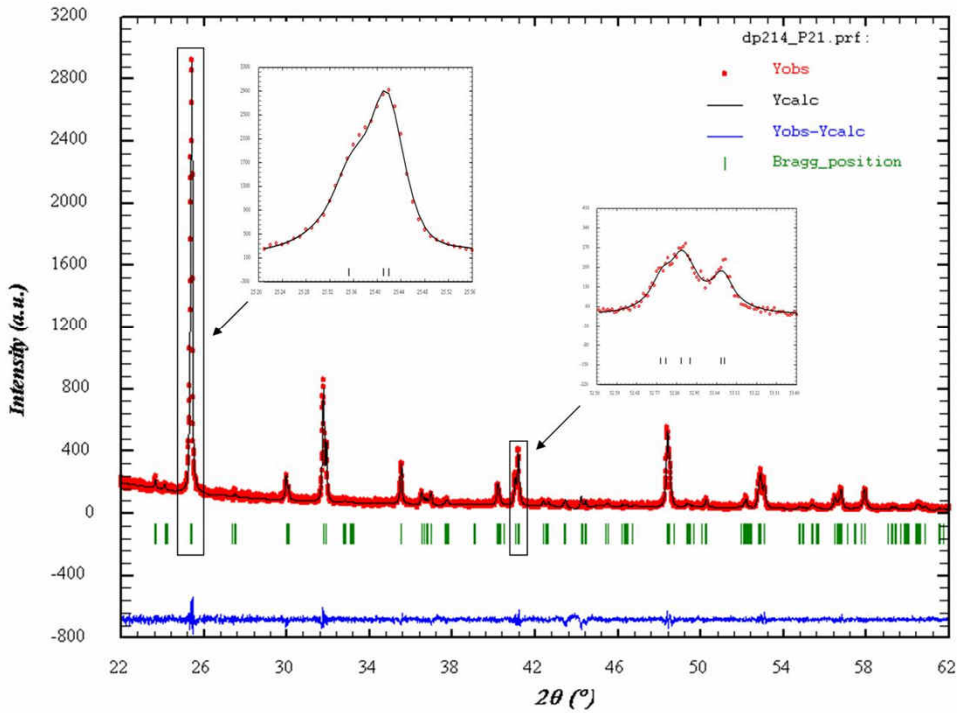
Syst. Monoclinique
 $a = 10.946(2) \text{ \AA}$
 $b = 5.131(1) \text{ \AA}$
 $c = 10.883(1) \text{ \AA}$
 $\beta = 119.62(1)^\circ$
 $V = 531.4 \text{ \AA}^3$

Syst. hexagonal
 $a = b = 10.930(2) \text{ \AA}$
 $c = 5.131(1) \text{ \AA}$
 $\gamma = 120^\circ$
 $V = 530.6 \text{ \AA}^3$

Indexation impossible dans les groupes d'espaces $P3$ et $P6_3$.

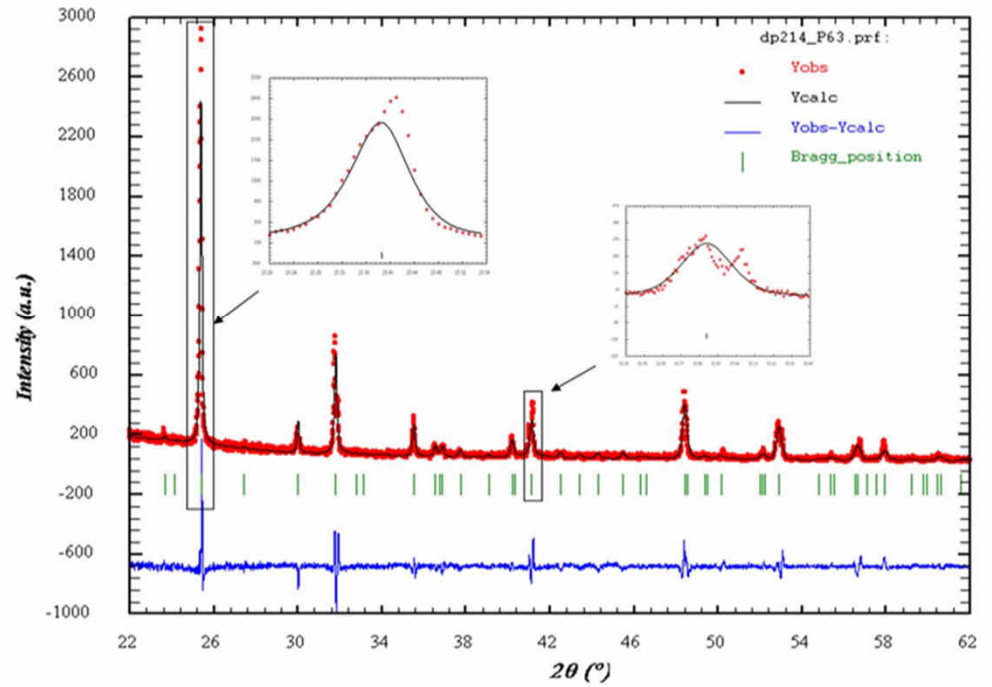
Affinement Full pattern matching

monoclinique $P2_1$



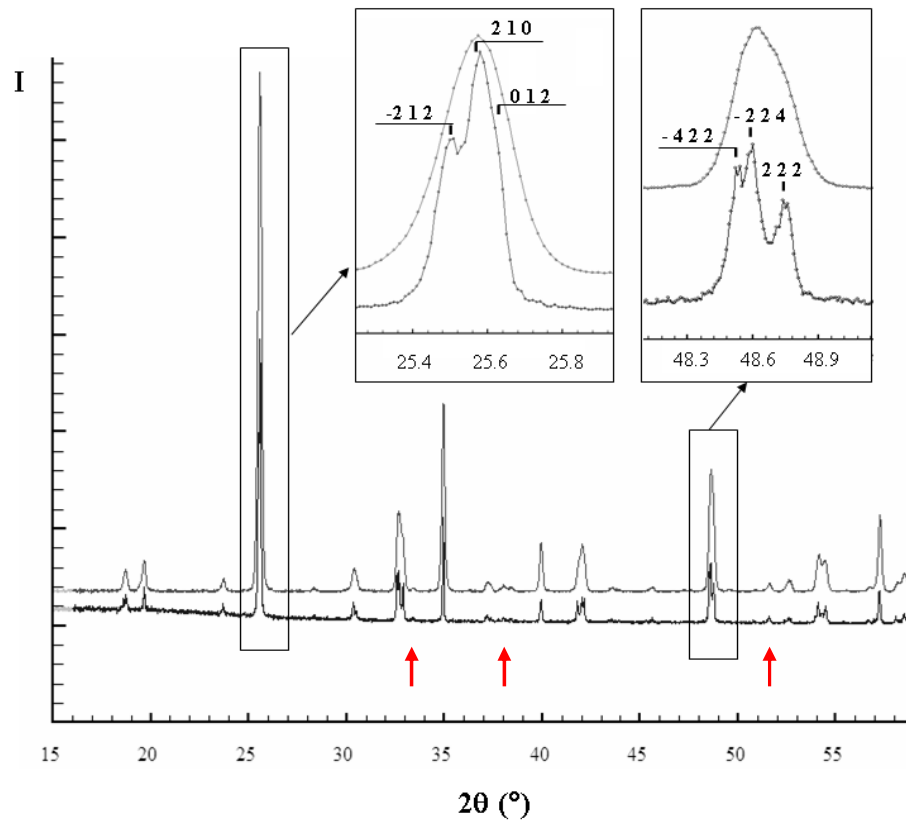
$R_p = 7.87$
 $R_{wp} = 11.4$
 $\chi^2 = 1.23$

Hexagonal $P6_3$



$R_p = 10.8$
 $R_{wp} = 15.6$
 $\chi^2 = 2.3$

Système monoclinique, avec quel volume?



Syst. Monoclinique

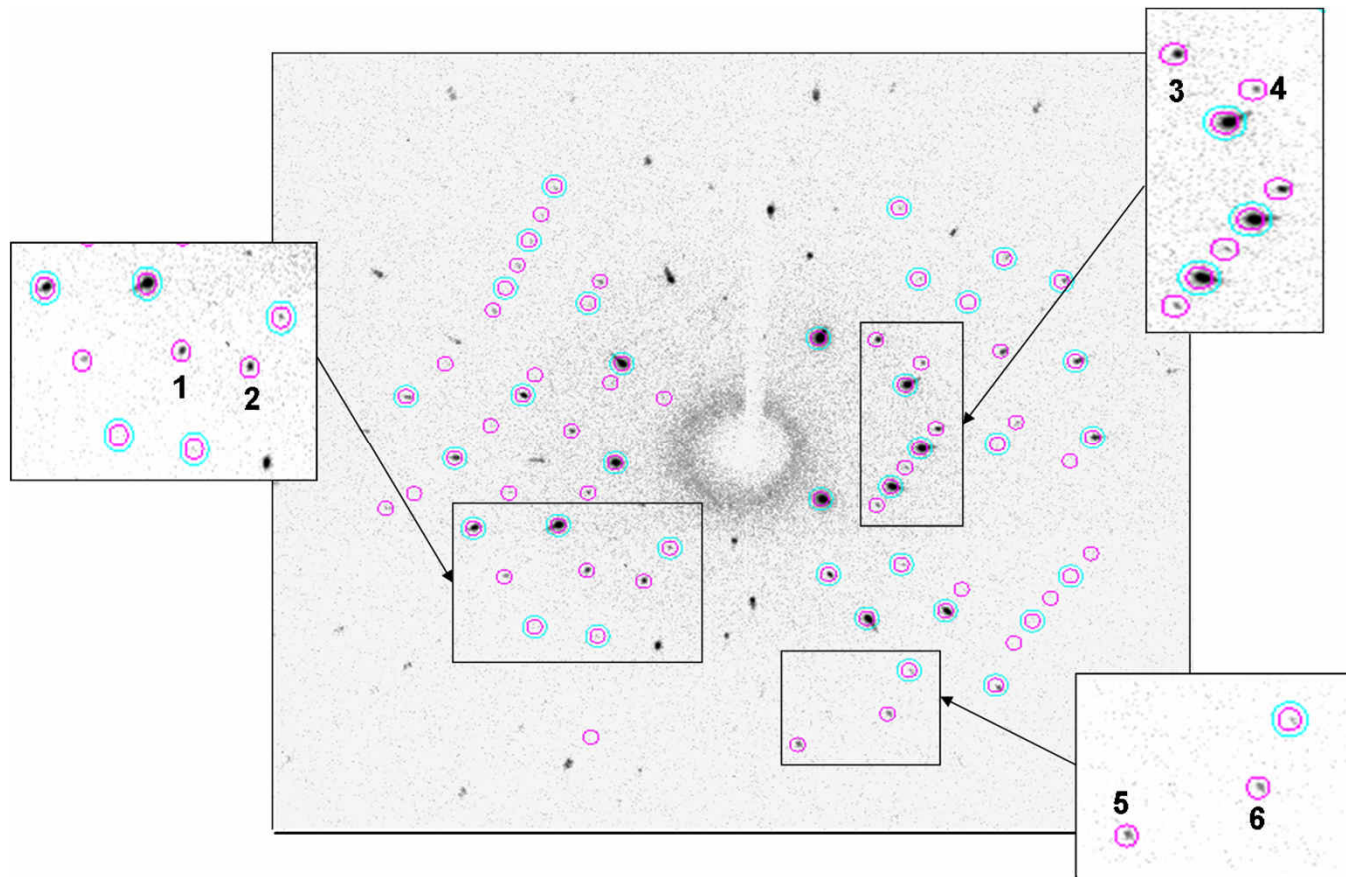
$$\begin{aligned}
 a &= 10.946(2) \text{ \AA} \\
 b &= 5.131(1) \text{ \AA} \\
 c &= 10.883(1) \text{ \AA} \\
 \beta &= 119.62(1)^\circ \\
 V &= 531.4 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a &= 5.473(1) \text{ \AA} \\
 b &= 5.131(1) \text{ \AA} \\
 c &= 9.461(1) \text{ \AA} \\
 \beta &= 89.43(1)^\circ \\
 V &= 265.7 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

(33.4°, 2.2%)
 (38.4°, 1.7%)
 (51.6°, 3.5%)

Siemens D5000 (top) , D8 (bottom) diffractometers.

Indexation des clichés de diffraction sur cristal



maille de volume 266 \AA^3 - cercles bleus
maille de volume double 531 \AA^3 - cercles roses

Paramètres de maille affinés sur poudre

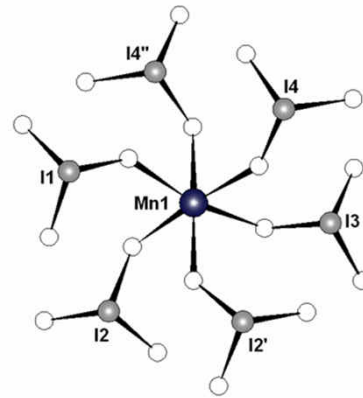
Système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³) / Z
$Mg(IO_3)_2$	10,947	5,135	10,967	120,00	533,9 / 4
$Mn(IO_3)_2$	11,268	5,050	11,261	120,34	553,0 / 4
$Co(IO_3)_2$	10,939	5,086	10,933	119,93	527,1 / 4
β - $Ni(IO_3)_2$	10,807	5,139	10,812	120,06	519,7 / 4
$Zn(IO_3)_2$	10,946	5,131	10,883	119,62	531,4 / 4

Les iodates de métaux (II) sont isostructuraux :
synthèses de composés bimétalliques de métaux (II) possibles

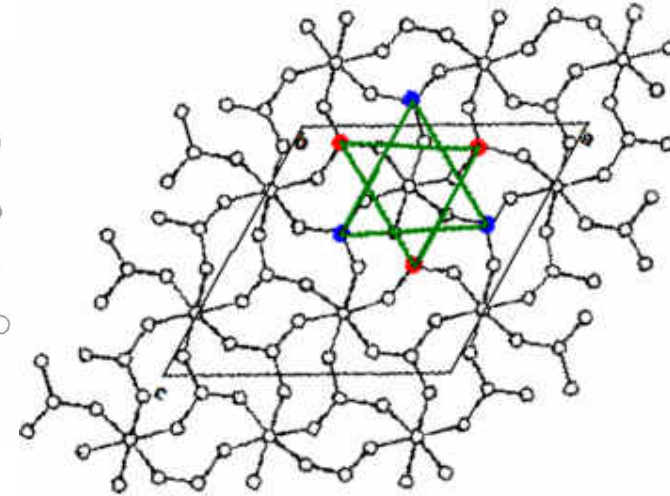
Résolution en $P2_1$

pseudo axe 6_3 autour des M
 3 I à la cote y et
 3 I à la cote y+1/2

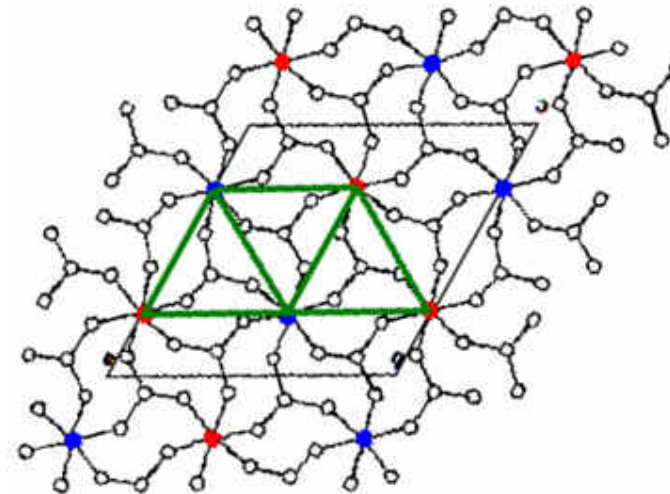


pseudo axe 3 autour des I

2 M à la cote y et
 1 M à la cote y+1/2
 ou inversement



Mn1	0,4906	0,316	0,2454
Mn2	0,0111	0,816	0,2546
I1	0,1682	0,7330	0,0684
I2	0,3340	0,2300	0,4329
I3	0,8361	0,2413	0,4052
I4	0,6659	0,7405	0,0967



Macle par pseudo mériédrie “imitant” une symétrie hexagonale.

Loi de macle: axe 3

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

groupe ponctuel de la macle = $6^{(3)}$ *

TWIN -1 0 -1 0 1 0 1 0 0 3

BASF 0.33 0.33

Atomes lourds (M et I) affinés en anisotrope mais O en isotrope

R1 = 0,031; wR2 = 0,055

pics résiduels +2,93 e/Å³ ; -2,09 e/Å³

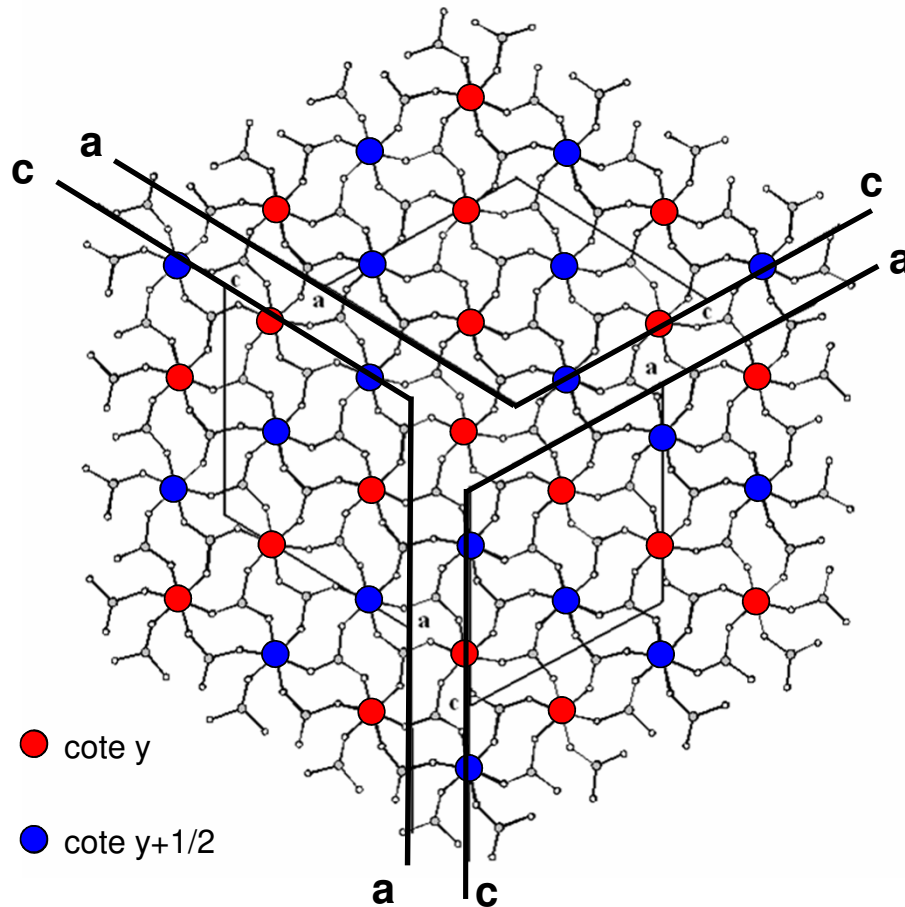
* Nespolo, M; *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 57-71.

Données cristallographiques sur cristal

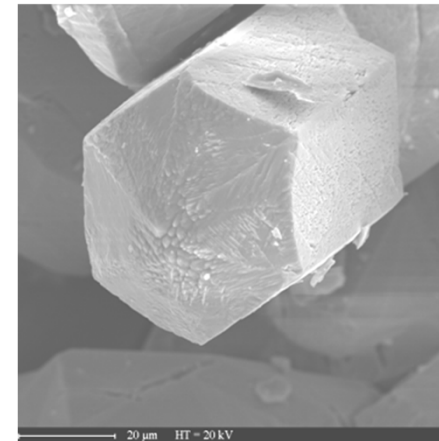
Formule	Zn(IO ₃) ₂	Mn(IO ₃) ₂	Co(IO ₃) ₂	Mg(IO ₃) ₂
<i>a</i> (Å)	10,931(1)	11,247(1)	10,939(1)	10,952(1)
<i>b</i> (Å)	5,126(1)	5,045(1)	5,071(1)	5,117(1)
<i>c</i> (Å)	10,929(1)	11,246(1)	10,936(1)	10,959(1)
β (°)	119,95(1)	120,02(1)	119,945(7)	120,01(1)
<i>V</i> (Å ³)	530,61(4)	552,51(13)	525,65(12)	531,85(12)
R _{int}	0,085	0,068	0,13	0,045
R ₁	0,042	0,032	0,0775	0,0355
ω R ₂	0,086	0,049	0,1221	0,0623
Goodness of fit S	1,06	1,02	1,074	1,072
Contributions des 3 domaines	0,366(1)/0,267(1)/0,367(1)	0,360(1)/0,307(1)/0,333(1)	0,325(3)/0,327(3)/0,348(3)	0,332(3)/0,336(3)/0,332(3)
obliquité ω (°)	0,38	0,34	0,07	0,02
Paramètre de Flack	-0,03(6)	0,00(7)	-0,1(2)	-0,03(8)
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	2,316/-2,904	2,94/-2,125	6,157/-3,955	1,286/-1.251

Description de la macle

Macle par pseudo méridrie imitant une sym. hexagonale
 trois individus: 0,360(1)/0,307(1)/0,333(1)
 opération de macle = axe 3, groupe ponctuel de la macle = $6^{(3)}$



morphologie hexagonale
 sans coins rentrants



Sous lumière polarisée,
 les différents domaines
 ne sont pas observés

jamais totalement éteints

20 μm

Coordonnées atomiques

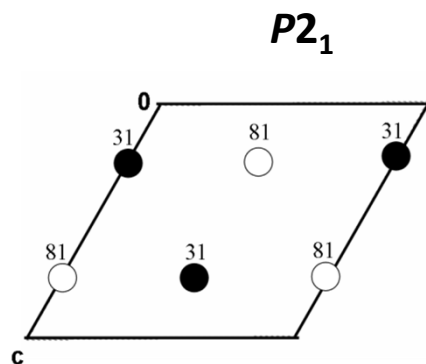
Mn1 0,0102 0,8194 0,2547

Mn2 0,4896 0,3183 0,2454

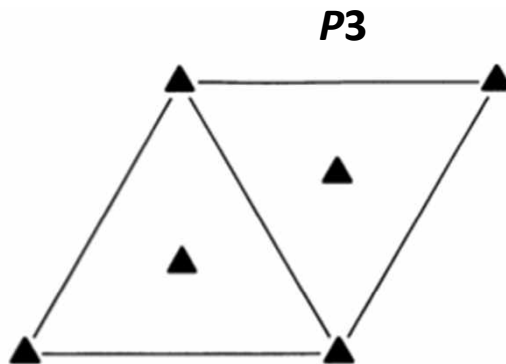
Cas de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ résolu en $P3$

$P3$: $a = b = 10,9597(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0774(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ $R1 = 0,05$

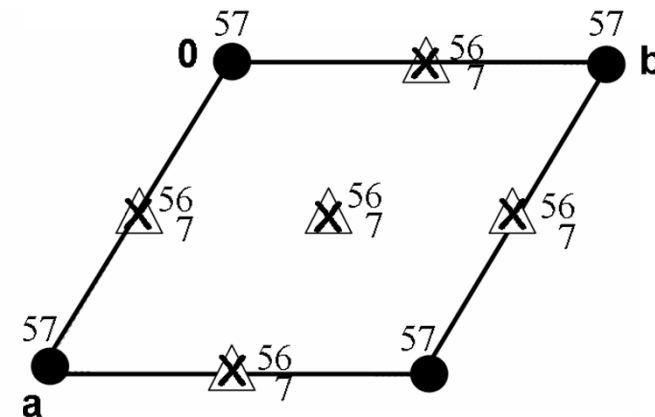
$P2_1$: $a = 10,939(1) \text{ \AA}$, $b = 5,071(1) \text{ \AA}$, $c = 10,936(1) \text{ \AA}$, $\beta = 119,95(1)^\circ$



Position des M



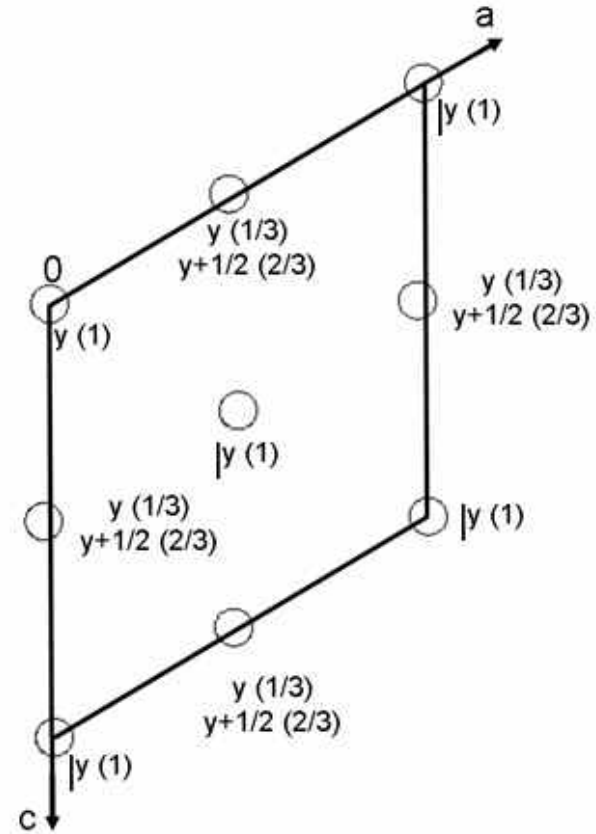
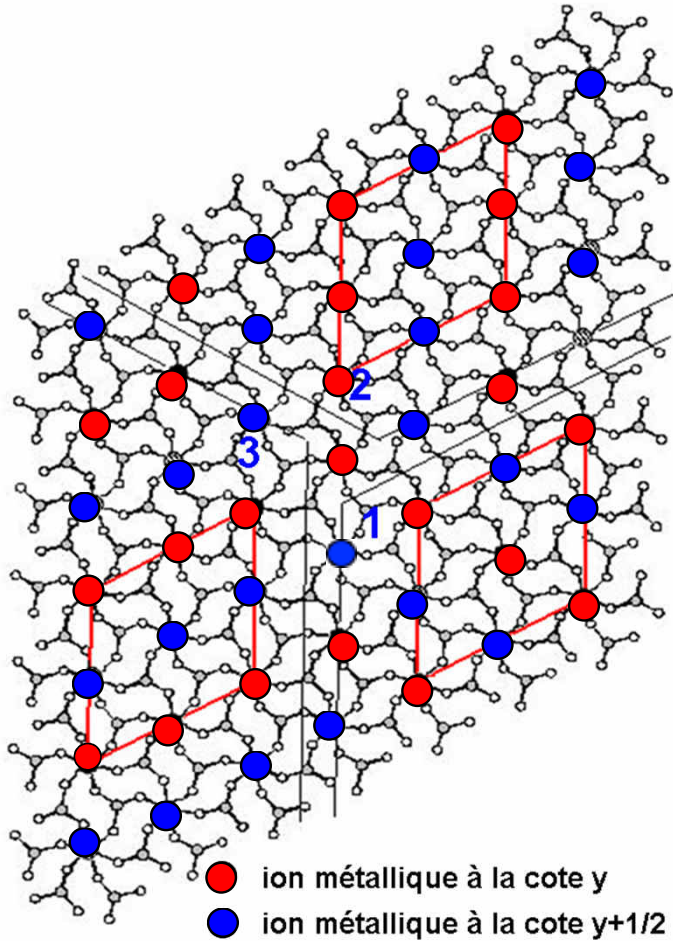
translation de l'origine (0, 0, ~ -0,25)



●	Co(1)	0	0	0,5716(9)	(1)
△	Co(2)	0,5057(3)	0,9967(3)	0,0758(9)	(2/3)
X	Co(3)	0,5019(3)	0,9971(7)	0,5593(9)	(1/3)

s.o.f.

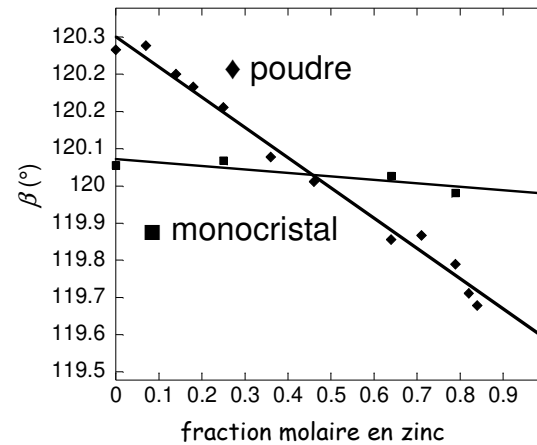
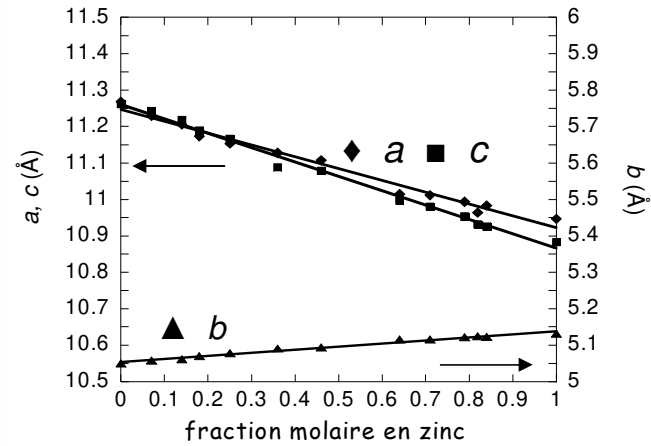
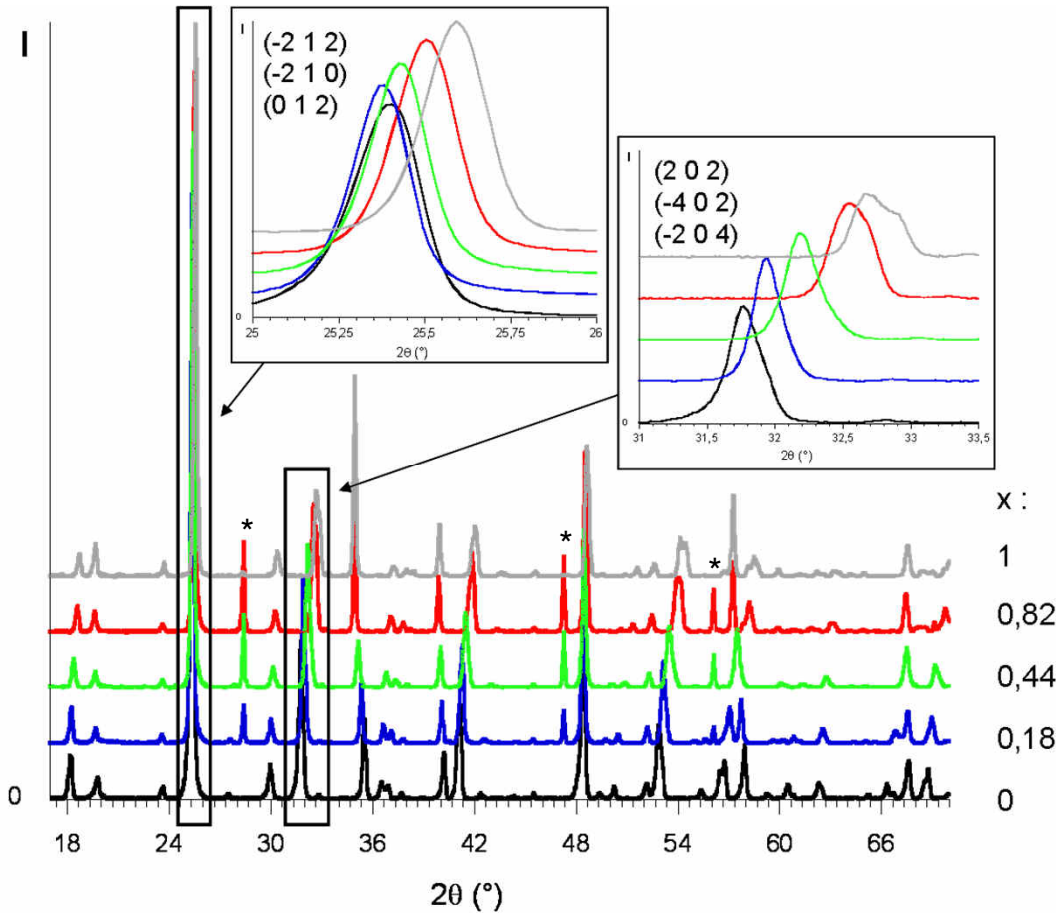
Cas de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ résolu en $P3$



cote (taux d'occupation)

$$\text{Taux d'occupation} = \frac{\Sigma(1 + 2 + 3)}{3}$$

Etude de la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$



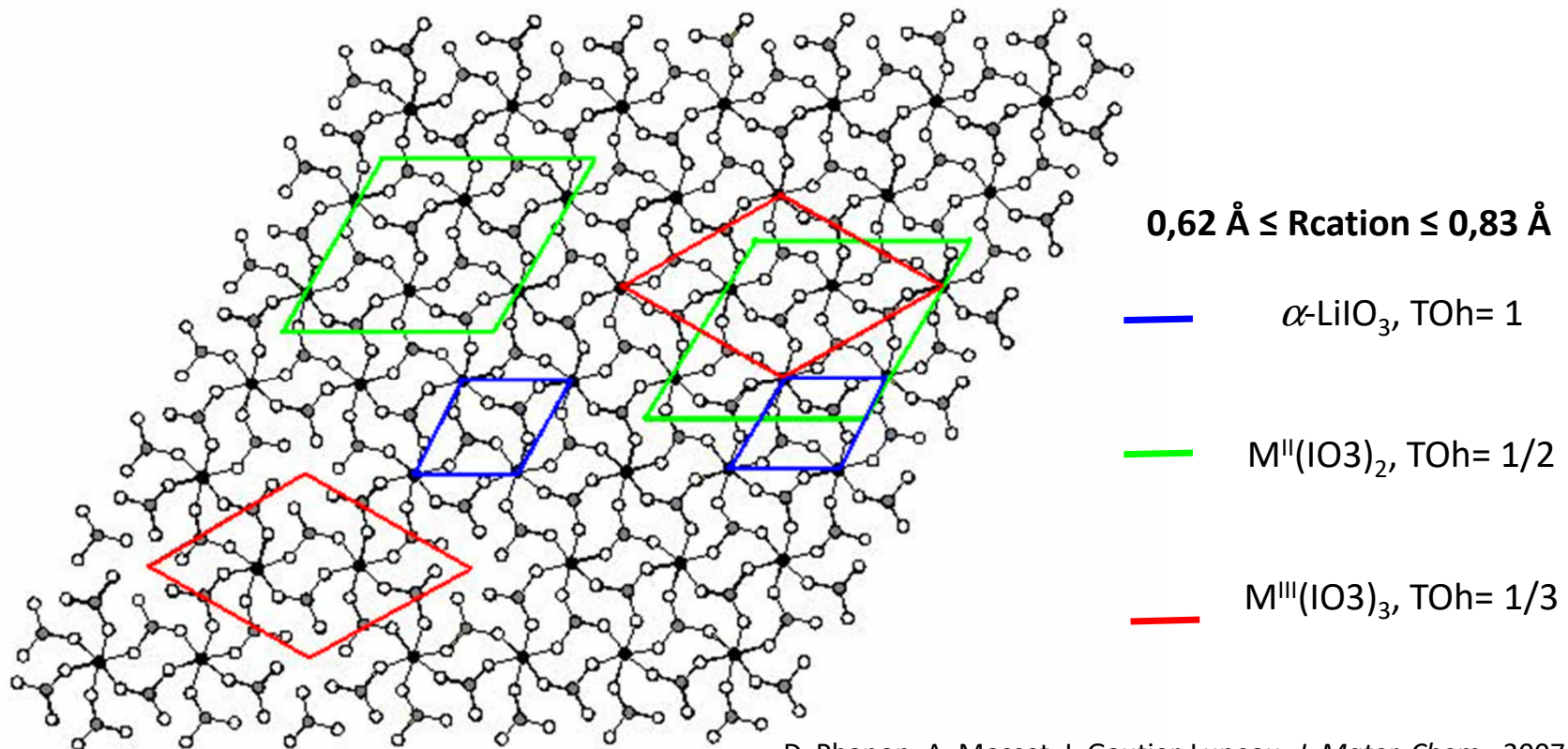
Poudre : valeur réelle
 Monocristal : valeur moyennée
 dû à la macle.

Solution solide dans $P2_1$ sur l'ensemble du domaine de composition

Analogie structurale avec α -LiIO₃

$M(\text{IO}_3)_2$: monoclinique, $P2_1$, $V = 530 \text{ \AA}^3$, $M(\text{IO}_3)_3$ hexagonal, $P6_3$, $V = 390 \text{ \AA}^3$
 α -LiIO₃ hexagonal, $P6_3$, $V = 134,5 \text{ \AA}^3$

Arrangement hexagonal pseudo compact d'iodates où les cations occupent les sites octaédriques avec un taux d'occupation différent (TOh)



Signes d'une macle pseudo-mériédrique!

- Observation des cristaux sous lumière polarisée, présence d'angles rentrants ?
- La symétrie de Laüe ne colle pas à la métrique du réseau
- Rint d'une classe de symétrie de Laüe plus élevée n'est que légèrement plus haut à celui d'une classe de symétrie de Laüe inférieure
- Les conditions d'existences des réflexions ne sont pas consistantes avec un groupe d'espace
- La valeur $|E^2-1|$ sur la statistique des réflexions est diminuée
centrosymétrique ~ 0.8 , non centrosymétrique ~ 0.6
- La structure ne peut être résolue
- La fonction de Patterson est physiquement impossible
- Modèle approché de la structure; valeurs de distances et angles aberrantes
- Facteurs d'agitations thermiques sont faibles ou « non-positive »
- Densité électronique résiduelle élevée

Bibliographie

Friedel, G., Leçons de cristallographie, Ed. Berger-Levrault Nancy, Paris, Strasbourg, (1926)

M. Van Merssche , J. Feneau- Dupont « Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale » (Ed. Peeters)

Parsons; Introduction to twinning *Acta Cryst.* (2003). D59, 1995-2003

Nespolo, M.; Ferraris, G; *Z. Kristallogr.* **218** (2003) 178-181.

Copper, R. et al ;. *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 168-174.

Nespolo, M; Twin point group and the polychromatic symmetry of Twin, *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 57-71.

Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M; *Acta Cryst.* **B54** (1998) 443-449

Le Page, Y.; *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 175-181.

G. Friedel; E. Mallard; M.J. Buerger; G. Donnay; J.D.H. Donnay; H. Curien , Y. Le Corre; Choubnikov...

International Table for Crystallography; Volume A, Volume D

Abreal A. <http://toutsurlesgrenats.free.fr/fichierspdf/lesmacles.pdf>

Nespolo, M. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/twins.htm>