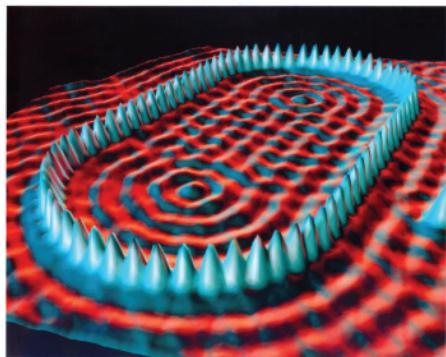
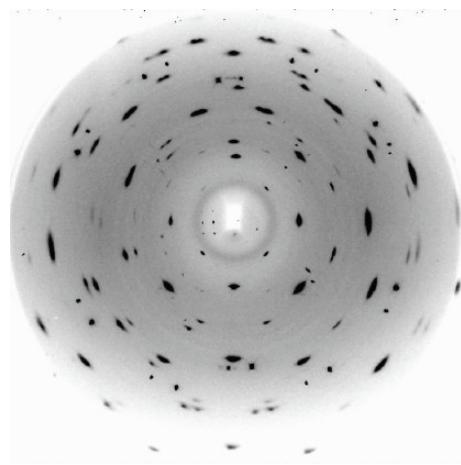


# COURS DE MATIERE CONDENSEE

## I : Electrons libres. Structures et Diffraction



Le corail quantique (IBM)



Cliché de diffraction X

**Philippe Mendels**

Laboratoire de Physique des Solides  
Université Paris-Sud. Faculté d'Orsay, Bât 510

e-mail : philippe.mendels@u-psud.fr

version de novembre 2012

Chapitres I, II et III

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
1.1	Organisation et matière condensée . . . . .	3
1.2	Espace de Fourier( $\vec{k}$ ) de l'espace réel . . . . .	4
1.3	Modélisation et bandes d'énergie . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Gaz d'électrons libres : une première modélisation du métal</b>	<b>7</b>
2.1	Le modèle d'électrons libres : pourquoi ? . . . . .	7
2.1.1	Exemples de métaux . . . . .	8
2.1.2	Electrons libres . . . . .	10
2.1.3	Modélisation et limites . . . . .	11
2.2	Niveaux d'énergie, densité d'états d'un gaz d'électrons libres . . . . .	13
2.2.1	1D . . . . .	13
2.2.2	3D . . . . .	14
2.2.3	Introduction des conditions aux limites périodiques (B.V.K.) . . . . .	16
2.2.4	Un résumé . . . . .	17
2.3	Population statistique . . . . .	18
2.3.1	Distribution de Fermi-Dirac . . . . .	18
2.3.2	Etude statistique du gaz d'électrons libres à $T = 0$ : niveau de Fermi	18
2.3.3	Etude statistique à $T \neq 0$ : énergie, chaleur spécifique . . . . .	20
2.4	Le microscope à effet tunnel (S.T.M.) : principe . . . . .	23
2.4.1	Généralités . . . . .	23
2.4.2	Principe de l'effet tunnel . . . . .	24
2.4.3	Applications . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Solides Cristallins : Structures et Diffraction</b>	<b>27</b>
3.1	Structures cristallines . . . . .	28
3.1.1	Réseau et motif . . . . .	28
3.1.2	Maille, maille primitive . . . . .	29
3.1.3	Rangées réticulaires (2D) ; plans réticulaires (3D) . . . . .	30
3.1.4	Opérations de symétrie . . . . .	31
3.1.5	2D : Systèmes cristallins, types, modes de réseau (ou réseaux de Bravais)	31
3.1.6	3D : 7 Systèmes cristallins, 4 types, 14 modes de réseau (ou réseaux de Bravais) . . . . .	32
3.2	Diffraction par un solide cristallin . . . . .	33
3.2.1	Amplitude diffractée par un cristal : calcul général . . . . .	34
3.2.2	Pics de Bragg : le deuxième terme de l'équation (1) . . . . .	35
3.2.3	Facteur de structure : le premier terme de l'équation (1) . . . . .	36
3.2.4	Intensité diffractée . . . . .	37
3.2.5	Relation de Bragg . . . . .	38
3.2.6	Calcul de $\ \vec{G}_{hkl}\ $ ; un exemple . . . . .	38
3.3	Réseau réciproque . . . . .	39
3.3.1	Construction vectorielle . . . . .	39
3.3.2	Construction géométrique . . . . .	40

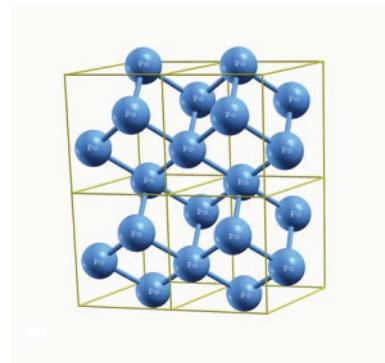
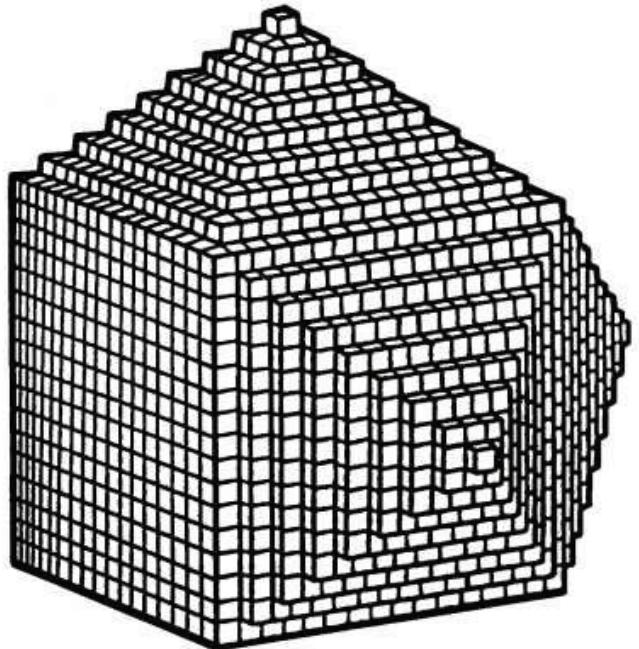
3.3.3	Retour sur la relation de Bragg . . . . .	41
3.3.4	Dualité . . . . .	42
3.3.5	Réseaux réciproques classiques . . . . .	42
3.4	Un résumé . . . . .	44
3.5	La diffraction par un cristal : dans la pratique! . . . . .	45
3.5.1	Ordres de grandeur . . . . .	45
3.5.2	Construction d'Ewald . . . . .	45
3.5.3	Réalisation pratique d'une expérience . . . . .	46



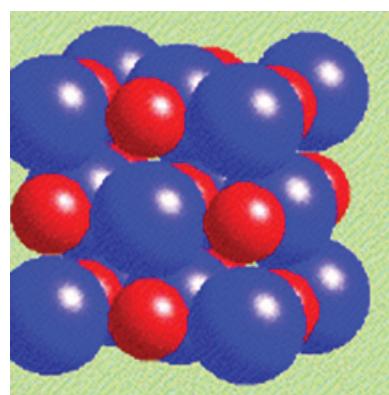
# Chapitre 1

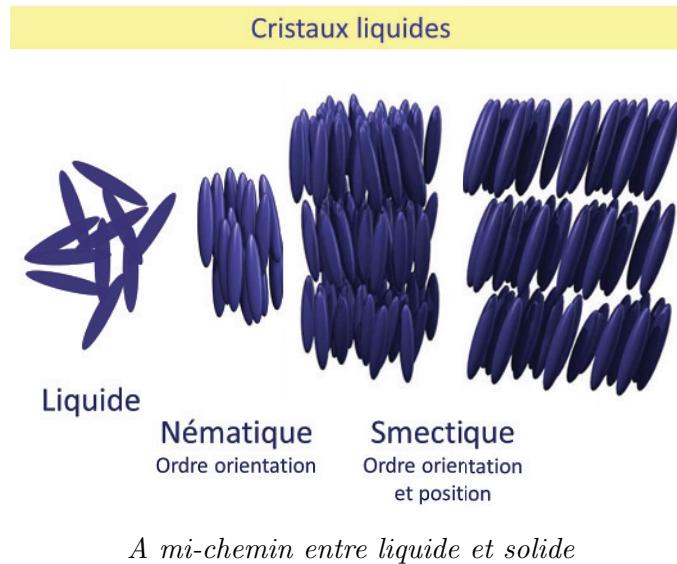
## Introduction

### 1.1 Organisation et matière condensée

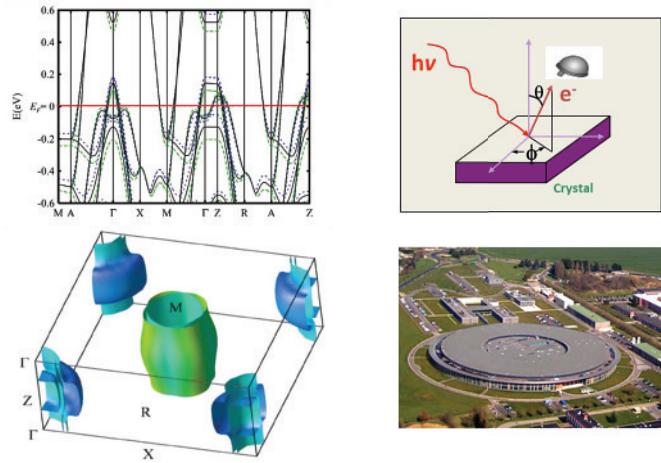


*La structure la plus simple !*





## 1.2 Espace de Fourier( $\vec{k}$ ) de l'espace réel

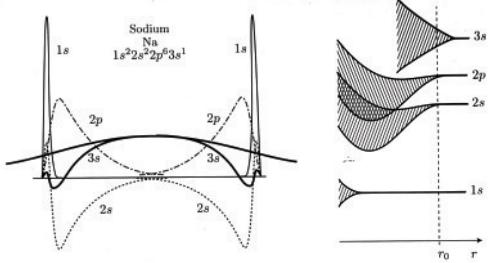


On étudie les structures par diffraction de réseau (analogue à l'optique) et on recourt donc à l'espace de Fourier de l'espace réel, espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . C'est dans ce même espace que l'on traite la mécanique quantique des électrons.

## 1.3 Modélisation et bandes d'énergie

Une mécanique quantique à l'échelle macroscopique :  $N \sim 6 \cdot 10^{23}$  degrés de liberté.  
 Une physique moléculaire  $N \sim 6 \cdot 10^{23}$  électrons.

Quand les atomes (ions) se rapprochent...



Des bandes d'énergie apparaissent...

Le Hamiltonien: modélisation

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{N_n} \cancel{\mathbf{P}_i^2} + \frac{1}{2m_0} \sum_{j=1}^{N_e} \mathbf{p}_j^2 \\
 & + \frac{Z^2}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_n} V_c(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) - Z \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} V_c(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_n} V_c(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).
 \end{aligned}$$

Les mouvements des ions sont négligés (approximation adiabatique) et, dans ce cours, on néglige les interactions entre électrons.



# Chapitre 2

## Gaz d'électrons libres : une première modélisation du métal

### 2.1 Le modèle d'électrons libres : pourquoi ?

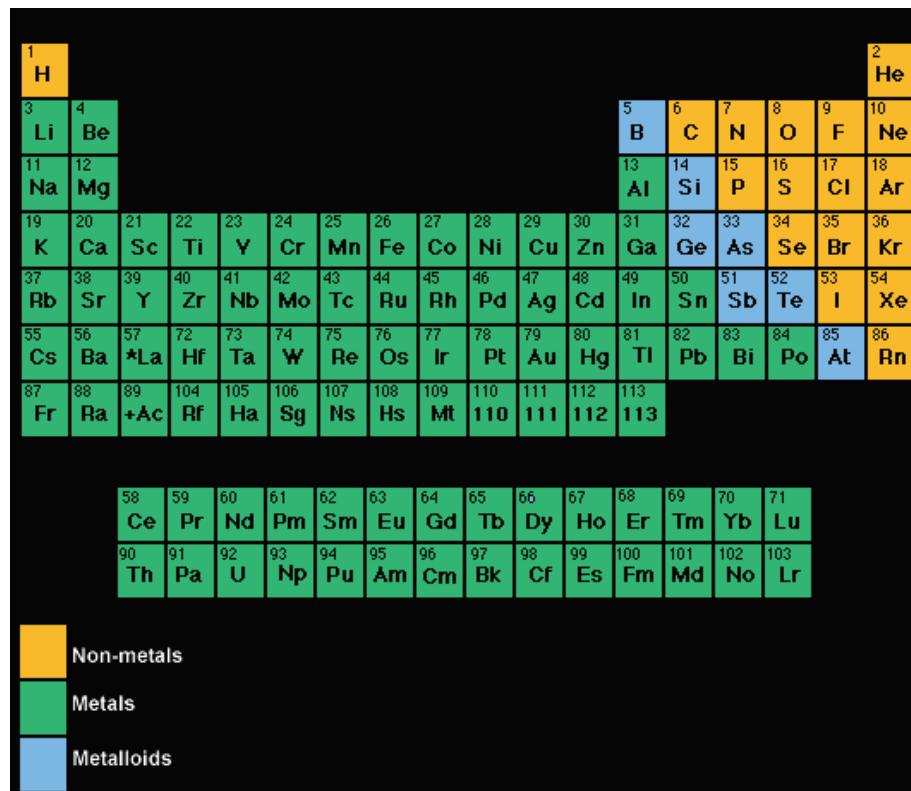
Une compréhension rigoureuse des métaux passe par le double apport de la physique statistique et de la mécanique quantique. Le but de ce chapitre est d'introduire, avec une modélisation simple (trop simple?), les idées de base qui permettent d'expliquer un grand nombre de propriétés expérimentales des métaux qui restaient incomprises à la fin du XIX ème siècle.

En toute rigueur, en matière condensée, il faut traiter un problème avec un nombre de paramètres de l'ordre du nombre d'Avogadro qui est insoluble ! C'est en quelque sorte le problème de la molécule d'hydrogène généralisé à  $6 \cdot 10^{23}$  électrons et noyaux ! On est donc amené à faire des approximations qui doivent prendre en compte les éléments essentiels de symétrie et les ingrédients physiques primordiaux. Tout modèle a donc ses succès et ses limites qui ouvrent souvent vers une nouvelle physique. La supraconductivité est un exemple, il faut prendre en compte l'interaction électron - phonon (ou vibration de réseau) ; beaucoup des propriétés originales des métaux non conventionnels très étudiés en ce début de XXI ème siècle reposent sur les interactions coulombiennes entre électrons qui ne sont pas traitées dans ce cours.

### 2.1.1 Exemples de métaux

En règle générale, dans un métal les électrons des couches externes sont délocalisés. Ce sont les électrons de conduction.

\* Exemples de métaux simples :

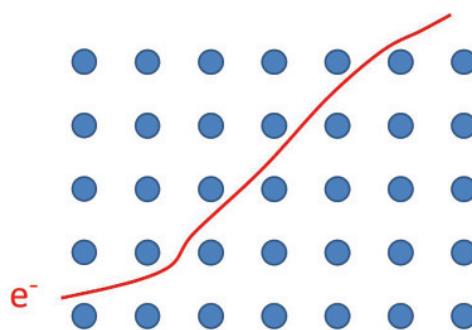


- Sodium : Na,  $Z = 11 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  : le Na est très électropositif : il cède facilement son électron de la couche externe. Cet électron va se délocaliser facilement dans le sodium métal :



- Cuivre : Cu : un exemple de métal "noble" ou encore de transition,  $Z = 29 : 3d^{10} 4s^1 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  : l'électron  $4s$  va se délocaliser

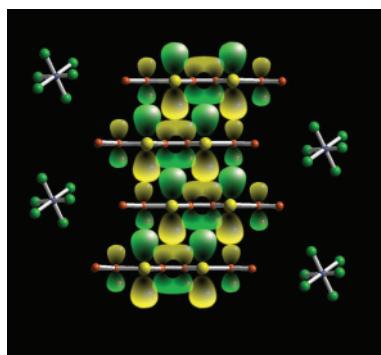
Il faut noter que dans un métal alcalin, les ions n'occupent que 15% du volume total du métal ; dans les métaux nobles comme Cu, Ag Au, les cations sont plus grands et les interactions coulombiennes entre  $e^-$  peuvent jouer un rôle important.



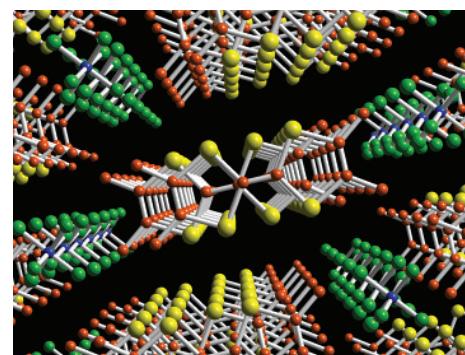
*Les électrons se délocalisent et circulent librement entre les ions.*

\* Métaux originaux (quelques exemples modernes !)

- Conducteurs organiques :  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$



*Les molécules TMTSF sont empilées suivant des chaînes bien séparées les unes des autres.*



*La conduction est préférentiellement suivant l'axe des chaînes présentées en perspective.*

- Cuprates supraconducteurs à haute température critique

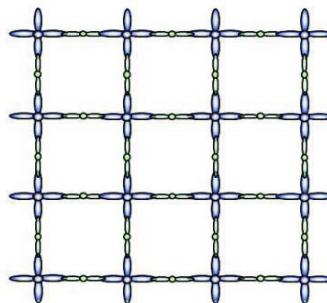
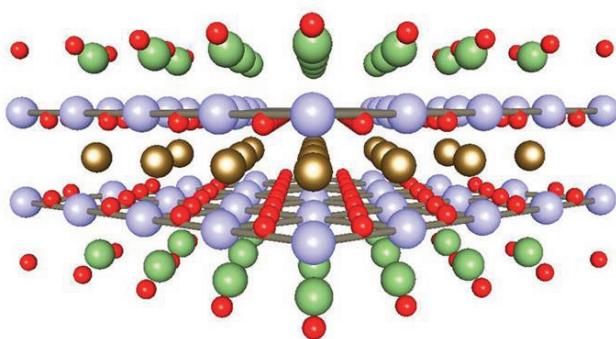


FIGURE 2.1 – Dans la famille des cuprates supraconducteurs, la conduction se produit préférentiellement dans les plans  $\text{CuO}_2$  qui sont empilés verticalement (gauche). La conduction est associée au recouvrement des orbitales du cuivre et de l'oxygène, elle est due à l'injection de porteurs qui se délocalisent dans ce réseau d'orbitales (centre). A basse température et pour un dopage optimum, on observe une supraconductivité à haute température ( $T > 77 \text{ K}$ ). Le débat sur son interprétation reste très ouvert. Spectaculaire lévitation d'un aimant au dessus du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  refroidi à la température de l'azote liquide.

### 2.1.2 Electrons libres

La notion d'électron libre remonte à la découverte de l'électron, à la fin du XIX ème siècle ; pour expliquer les propriétés de conduction du métal, Drude proposa une modélisation du type "gaz parfait", au sens de la physique statistique, à savoir, à l'intérieur d'un métal, les électrons sont libres de se déplacer et n'interagissent pas entre eux. Leur énergie est donc sous forme cinétique uniquement. Drude proposa une explication de la résistance des métaux basées sur la théorie cinétique des gaz. Plus les chocs sont nombreux, moins le métal conduit ;

- Approche type **champ moyen : écrantage**

Il s'agit là d'une justification *autocohérente* : un électron donné pris parmi  $N$ , où  $N \sim N_a$  (nombre d'Avogadro) est soumis au potentiel des ions répartis dans le cristal et des  $N - 1$  autres électrons libres de se déplacer. En moyenne, ces électrons compensent à  $1/N \rightarrow 0$  près le potentiel ionique et le potentiel coulombien est donc en moyenne nul. En d'autres termes, c'est parce qu'ils sont libres que les électrons écrivent le potentiel des ions !

- Importance de la **périodicité** :

C'est un point essentiel pour la construction des bandes d'énergie dans les solides : bandes de valence, bandes de conduction, gap des semi-conducteurs reposent sur la prise en compte de la périodicité. La description de cette périodicité fait l'objet du chapitre suivant qui sera suivi dans la deuxième partie de ce cours par les deux approches de la théorie des bandes : électrons presque libres ou modèle de liaisons fortes.

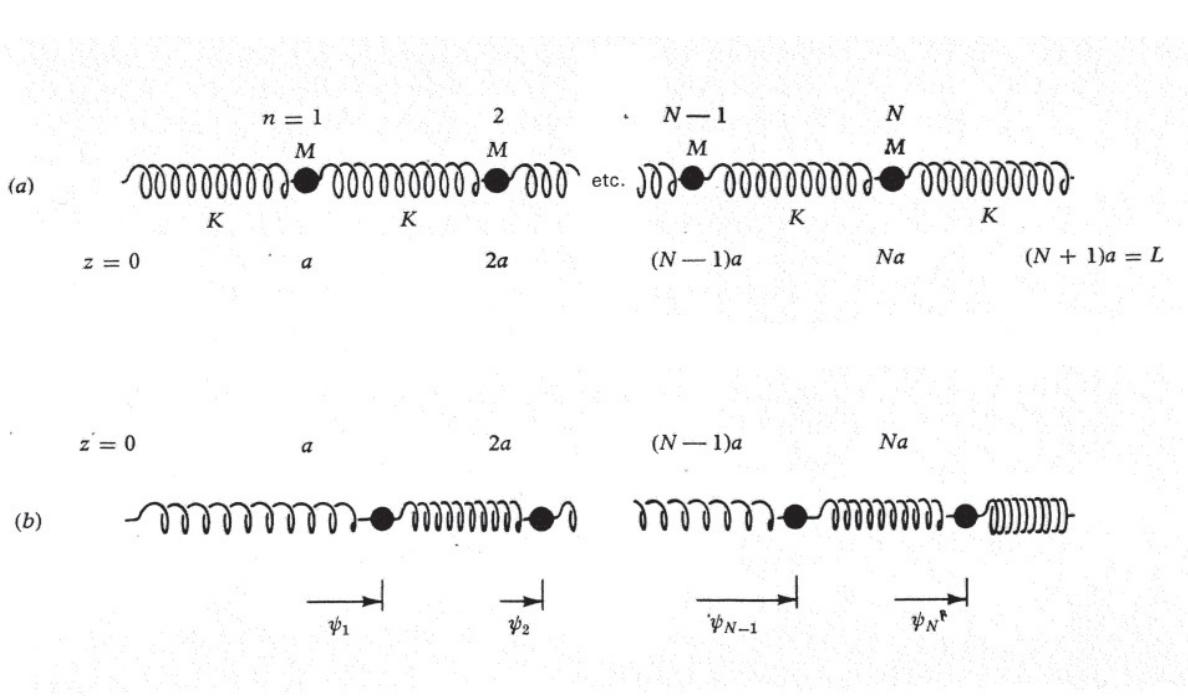
Il s'agit là d'un problème de mécanique quantique et il est toujours instructif de se référer à la mécanique classique, par exemple celui de la chaîne d'oscillateurs à une dimension, un problème classique de Licence (L1 ou L2).

La solution de ce problème de  $N$  oscillateurs couplés fait intervenir des modes propres de type onde plane, à savoir, la vibration d'un élément de la chaîne, à la position  $x$ ,  $u(x)$  s'écrit :

$$u(x) \sim e^{i(kx - \omega t)}$$

où

$$k = n \frac{\pi}{a}, \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, \dots, N - 1$$



La vibration se propage sous la forme d'une **onde "plane"** avec une relation de dispersion  $\omega(k)$  caractéristique de l'énergie des modes dans le milieu étudié.

Ceci est lié à la périodicité du réseau d'oscillateurs harmoniques. En transposant ce résultat très général au cas d'un électron soumis à un potentiel ionique périodique s'étendant jusqu'à l'infini, la solution du problème doit être une onde plane. Ce type de solution est précisément la solution du problème d'une **particule libre**,

$$\Psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Ce sont les ondes de Bloch.

Tout **écart** à la périodicité, nous éloigne de cette solution de type électrons libres. Les électrons se déplaceront donc moins facilement, d'où la notion de **résistance** (électrique) en présence de vibrations de réseau ou bien d'impuretés dans le métal. Evidemment, nous avons aussi négligé les interactions entre électrons qui peuvent jouer un rôle important dans la résistivité. On peut tout modéliser dans un premier temps par des chocs sur des phonons (quasi-particules qui modélisent les vibrations de réseau), sur des impuretés ou encore entre électrons.

### 2.1.3 Modélisation et limites

- Le modèle que nous allons traiter, à la lumière de ce qui précède, est celui d'électrons placés dans un puits de potentiel infini, le problème de l'électron astreint à se déplacer dans le volume du solide considéré.

En toute rigueur, ce potentiel n'est pas infini, mais il existe une énergie  $-U_0$  finie pour cette cuvette de potentiel.

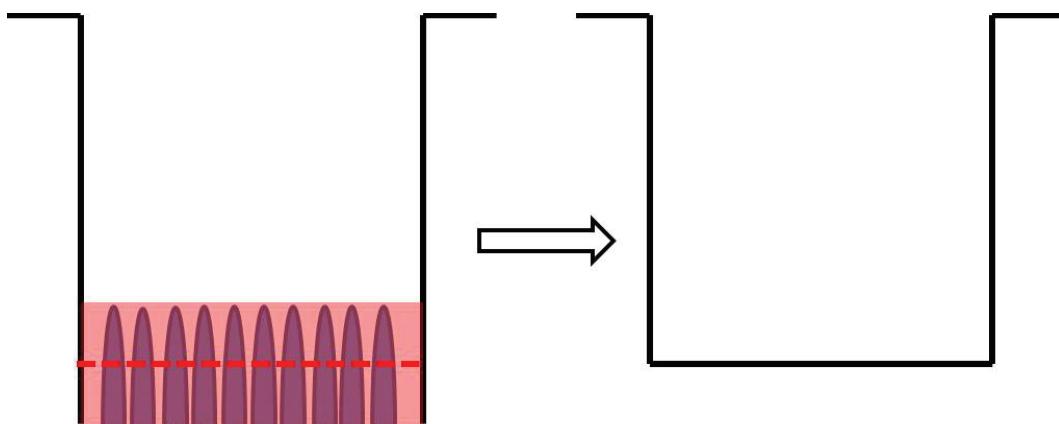


FIGURE 2.2 – Les électrons forment un nuage délocalisé qui écrante le potentiel des ions ; le potentiel moyen devient uniforme. Une énergie  $eU_0$  serait nécessaire pour extraire l'électron du "fond" de la boîte. En fait on verra que les électrons actifs sont à une énergie  $\varepsilon_F$  au dessus de fond de la boîte et l'énergie d' extraction est donc  $eU_0 - \varepsilon_F$

On supposera, ce qui revient au même, que l'électron est soumis à un potentiel nul à l'intérieur du métal et que le potentiel est infini à l'extérieur.

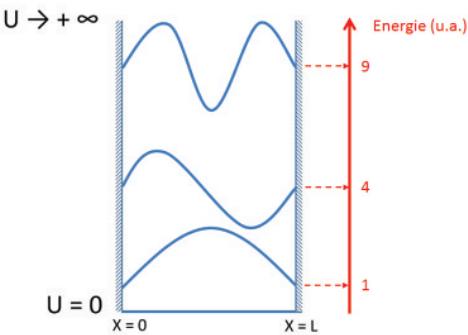
- Il n'y a pas d' interaction entre électrons

Les **limitations** de cette description sont les suivantes :

- Elle ne permet pas de comprendre pourquoi certains composés sont isolants d'autres semi-conducteurs ou métalliques. Les spectres optiques des solides sont ainsi très mal expliqués.
- Les interactions entre électrons, souvent à l'origine de la plupart des matériaux novateurs de la fin du XXème siècle, ne sont pas non plus prises en considération.
- La structure électronique des éléments constituant le métal a été complètement gommée. Celle-ci doit-être prise en considération. C'est une approche plutôt type physique moléculaire généralisée à laquelle il faut recourir, elle sera traitée par le modèle des liaisons fortes.
- Enfin, nous supposons les ions du réseau immobiles : c'est ce qu'on appelle l'approximation adiabatique. A tout instant, on peut les considérer immobiles, la réponse des électrons, très légers par rapport aux ions, étant quasi-instantanée par rapport à celles des ions.

## 2.2 Niveaux d'énergie, densité d'états d'un gaz d'électrons libres

### 2.2.1 1D



On considère un électron se déplaçant librement sur un segment de longueur  $L$  entre deux barrières de potentiel infinies placées en  $x = 0$  et  $x = L$ .

- On cherche une **solution de l'équation de Schrödinger** qui obéit aux conditions aux limites :

$$\Psi(0) = 0 \quad \text{et} \quad \Psi(L) = 0$$

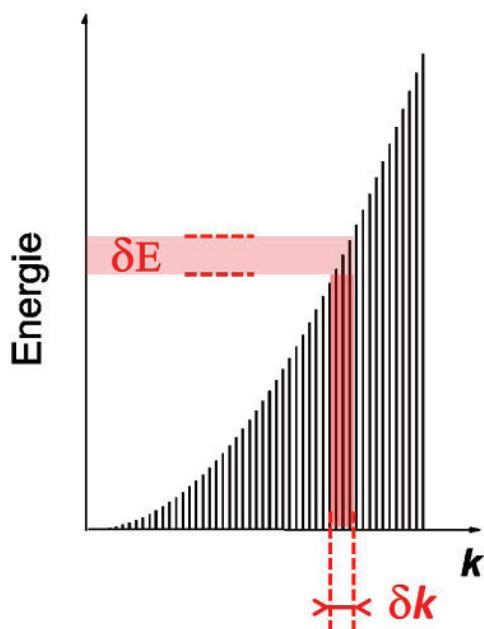
(l'électron ne peut pas sortir du métal)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x) = \varepsilon \Psi(x) \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq L$$

*Solution :*

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_x x$$

$$\boxed{\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \\ k_x &= n_x \frac{\pi}{L} \\ n_x &\text{ entier} > 0 \end{aligned}}$$



- Densité d'états dans l'espace des  $k_x$ .

Pour un intervalle  $dk_x$ , il y a  $\frac{dk_x}{\pi/L}$  états de translation.

Si on prend en compte le spin de l'électron qui, en l'absence de champ magnétique introduit une dégénérescence 2 ( $\uparrow\downarrow$ ) pour chaque état de translation, il faut multiplier par 2 ce nombre d'états.

*Les effets d'un champ magnétique qui lèvent la dégénérescence de spin sont abordés en TD.*

Par définition,  $g(k_x)dk_x$  est le nombre d'états dont le vecteur d'onde  $k_x$  est compris entre  $k_x$  et  $k_x + dk_x$ ,

$$g(k_x) = \frac{L}{\pi} \times 2_{(\uparrow\downarrow)}$$

- Densité d'états en énergie

Si  $g(\varepsilon)$  désigne la densité d'états en énergie, par définition, le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  est  $g(\varepsilon)d\varepsilon$ .

A toute énergie  $\varepsilon$  correspond une valeur de  $k_x$  (positive) donnée par  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$ .

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) d\varepsilon &= g(k_x) dk_x \\ g(\varepsilon) \frac{\hbar^2 k_x dk_x}{m} &= g(k_x) dk_x \\ g(\varepsilon) &= \frac{m}{\hbar^2} g(k_x) \frac{1}{k_x} \end{aligned}$$

En reportant  $k_x$  en fonction de  $\varepsilon$ , on obtient après calculs (*faites-les !*) :

$$g(\varepsilon) = L \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{m^{1/2}}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

La densité d'états en énergie est proportionnelle à la longueur de la "boîte" et varie comme  $\varepsilon^{-1/2}$ .

## 2.2.2 3D

La particule est maintenant astreinte à se déplacer dans une boîte parallélépipédique d'origine O et de côtés  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ .

A l'image du cas simple à une dimension, on reprend la séquence :

solution de l'équation de Schrodinger  $\oplus$  conditions aux limites  $\oplus$  densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$  et en énergie.

- La **solution de l'équation de Schrodinger** est une combinaison linéaire d'ondes planes. Pour satisfaire aux conditions aux limites dites stationnaires,  $\Psi$  nulle sur les bords de la boîte définis par  $x = 0$  ou  $L_x$ ,  $y = 0$  ou  $L_y$ ,  $z = 0$  ou  $L_z$ , il faut prendre une solution stationnaire :

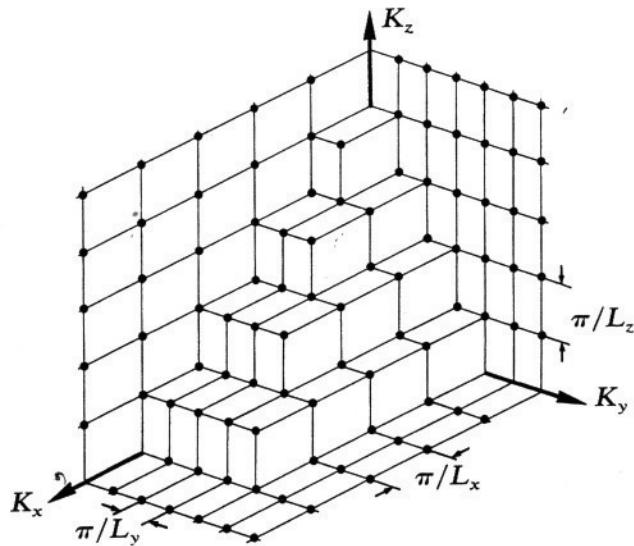
$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z); \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

Chaque solution est donc repérée par un vecteur  $\vec{k}$  :

$$\vec{k} = (k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}, k_y = n_y \frac{\pi}{L_y}, k_z = n_z \frac{\pi}{L_z}),$$

$n_x, n_y, n_z$  entiers  $> 0$ .

Ce vecteur  $\vec{k}$  appartient à 1/8ème de réseau cubique de maille  $(\frac{\pi}{L_x}, \frac{\pi}{L_y}, \frac{\pi}{L_z})$



### - Densité d'états dans l'espace des $\vec{k}$ :

Le nombre d'états dans une cellule de côtés  $dk_x, dk_y, dk_z$  autour du point  $(k_x, k_y, k_z)$  est, compte tenu du spin :

$$g(\vec{k})d^3\vec{k} = \frac{d^3\vec{k}}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \frac{\pi}{L_z}} \times 2_{(\uparrow\downarrow)} = \frac{2V}{\pi^3}d^3\vec{k}$$

d'où la densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$ ,

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{\pi^3} \times 2_{(\uparrow\downarrow)}$$

### - Densité d'états en énergie :

Faire varier l'énergie  $\varepsilon$  de  $d\varepsilon$  revient à faire varier  $k = |\vec{k}|$  de  $dk$ .

Les états correspondants dans l'espace des  $\vec{k}$  se trouvent donc dans un volume élémentaire  $d_{cal}V_{\vec{k}}$  représenté par un huitième de coquille sphérique de rayon  $k$  et d'épaisseur  $dk$ .

Le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $d\varepsilon$  est :

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = g(\vec{k}) d_{cal}V_{\vec{k}} = g(\vec{k}) 4\pi k^2 dk \times \frac{1}{8}$$

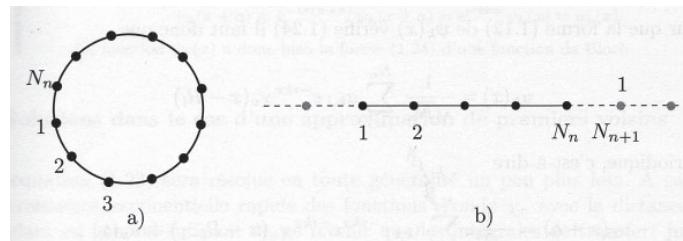
En utilisant  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , on déduit :

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

### 2.2.3 Introduction des conditions aux limites périodiques (B.V.K.)

La manipulation des conditions aux limites stationnaires ( $\Psi = 0$  aux "bords de la boîte") est, en général, une source de complication des calculs.

Pour un solide macroscopique, pour lequel on néglige les effets de bord, il est équivalent d'utiliser des conditions aux limites périodiques, encore appelées Born Von Karman (B.V.K.) : on n'impose plus à la fonction d'onde de s'annuler sur les bords de la boîte mais d'être multi-périodique, de période  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  suivant  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , l'idée physique étant que si l'on juxtapose des solides identiques, on attend que les propriétés physiques, dictées par la fonction d'onde, soient identiques.



- **Solution de l'équation de Schrodinger** : les solutions sont des ondes planes :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

La **périodicité** impose :

$$\vec{k} = (n_x \frac{2\pi}{L_x}, n_y \frac{2\pi}{L_y}, n_z \frac{2\pi}{L_z}) \quad \text{avec} \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$$

$n_x, n_y, n_z$  peuvent ici être nuls

- **Densité d'états** :

- dans l'espace des  $\vec{k}$

En raison du doublement du maillage dans toutes les directions de l'espace des  $\vec{k}$ , la densité est 8 fois plus faible mais l'espace n'est plus réduit à la partie  $k_x, k_y, k_z > 0$ , il est donc huit fois plus grand.

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \times 2_{(\uparrow\downarrow)}$$

(compte tenu du spin)

- en énergie :

$g(\varepsilon)$  est inchangée ( vérifiez-le !)

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

### 2.2.4 Un résumé

Electron de masse  $m$  et de spin  $1/2$  dans une boîte cubique de volume  $V \equiv L^d$ .

L'électron est libre, i.e. il n'y a pas de potentiel externe,  $U(\vec{r}) = 0$  à l'intérieur de la boîte,  $U(\vec{r}) = +\infty$  à l'extérieur.

L'équation de Schrödinger a pour états stationnaires et énergies propres :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}; \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; k = |\vec{k}| \quad (2.1)$$

Les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  sont quantifiés (conditions aux bords périodiques) :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \text{ ou } \mathbf{n} \in \mathbf{Z}^d \quad (2.2)$$

Un état stationnaire s'écrit  $|\vec{k}, s\rangle$  où  $s = \pm \hbar/2$  est la projection du spin.

La densité d'états correspondante (dégénérescence de spin incluse) est

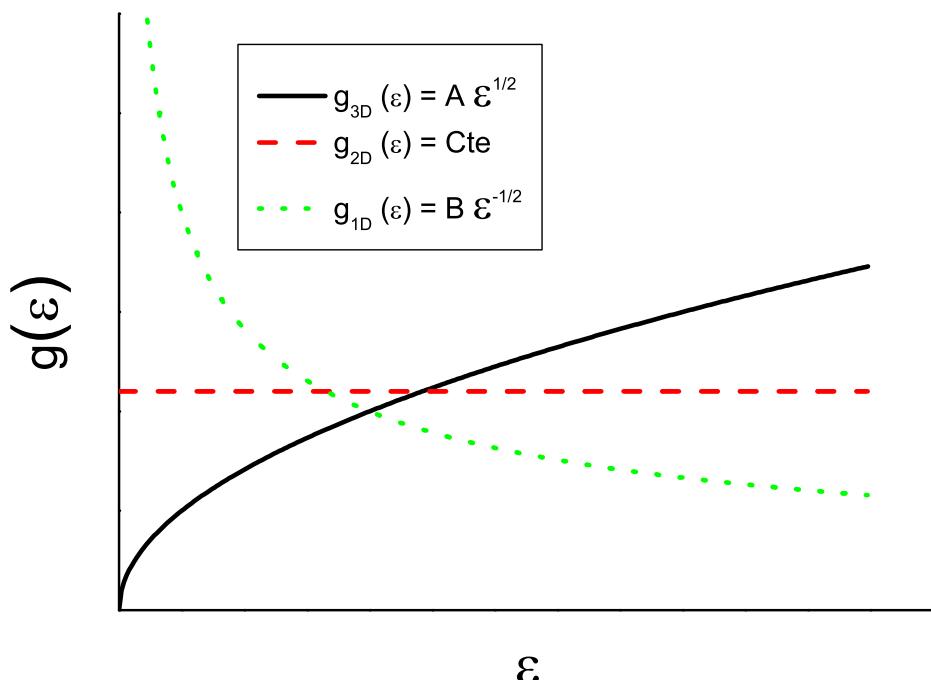
$$g(\vec{k}) = 2_{\uparrow\downarrow} \frac{L^d}{(2\pi)^d} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \alpha_d \varepsilon^{\frac{d}{2}-1} \text{ si } \varepsilon > 0 \\ &= 0 \text{ si } \varepsilon < 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

où  $\alpha_d$  est une constante qui dépend de la dimension  $d$

$$\alpha_d \equiv \frac{\Omega_d (2m)^{d/2} L^d}{(2\pi\hbar)^d}$$

et  $\Omega_d$  est l'angle solide en dimension  $d$  (respectivement  $2$ ,  $2\pi$  et  $4\pi$  en dimension  $d = 1$ ,  $2$  et  $3$ ).



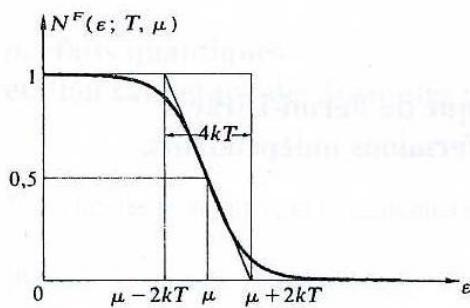
## 2.3 Population statistique

Les électrons sont des fermions (particules de spin 1/2 donc demi-entier). Ils obéissent au principe de Pauli : un état (en prenant en compte le spin) ne peut être occupé que par un seul électron ou bien est inoccupé.

### 2.3.1 Distribution de Fermi-Dirac

La fonction de Fermi-Dirac donne le nombre moyen d'occupation (compris entre 0 et 1) de chaque état.

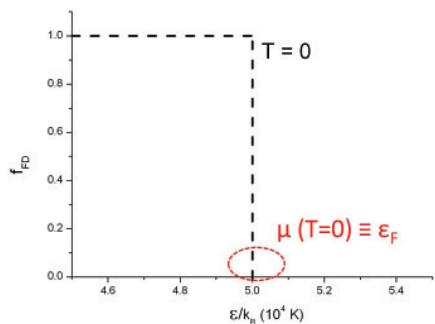
$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)}$$



Courbe représentative de la fonction de Fermi (1.3) en fonction de l'énergie, à  $\beta$  et  $\mu$  fixés; cette courbe est symétrique par rapport au point  $(\mu, 1/2)$ , où sa tangente a pour pente  $-\beta/4$

$\mu$  est fixé par le nombre d'électrons par unité de volume du solide. La fonction de Fermi-Dirac varie dans une bande  $\pm kT$  (largeur à 1/4-3/4) centrée autour de  $\mu$ .

### 2.3.2 Etude statistique du gaz d'électrons libres à $T = 0$ : niveau de Fermi



D'après l'étude de la fonction de Fermi Dirac à  $T = 0$ , on sait que tous les états sont occupés avec certitude jusqu'à une énergie, appelée **énergie de Fermi**  $\varepsilon_F$ , qui est le potentiel chimique à  $T = 0$ . À cette énergie, correspond un vecteur d'onde  $k_F$  et une vitesse de Fermi,  $v_F$ .

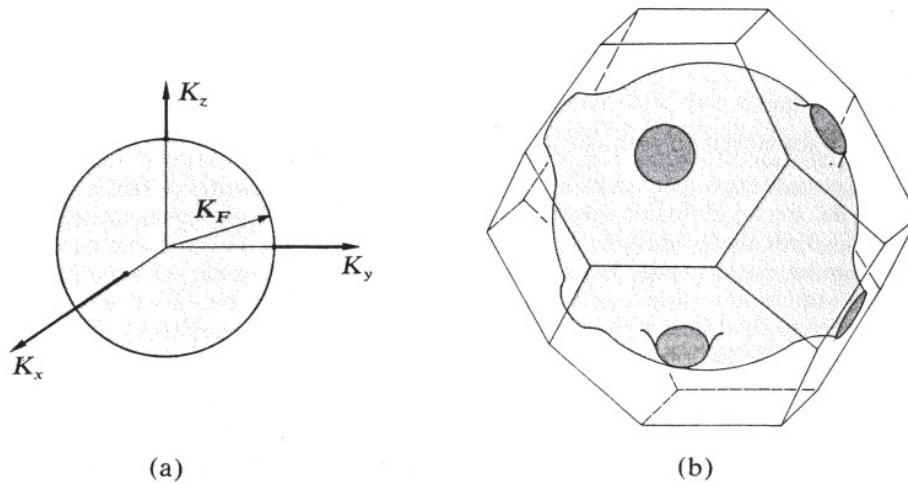


FIGURE 2.3 – Gauche : Modèle d'électrons libres ; tous les états à l'intérieur de la sphère dite de Fermi sont occupés ; les électrons que l'on pourra exciter sont ceux qui sont à la surface de la sphère, d'où l'image de "mer" Fermi. Droite : surface de Fermi de l'argent ; en utilisant un modèle réaliste d'électrons presque libres, la surface de Fermi n'est que légèrement déformée par rapport à la modélisation de droite, au voisinage des intersections avec le polyèdre. Ce polyèdre est la première zone de Brillouin, voir chapitre 3. Tous les principes de calcul peuvent être transposés aux surfaces de Fermi de forme plus compliquées, en utilisant des sommes dans l'espace des  $\vec{k}$ .

A 3D, dans l'espace des  $\vec{k}$ , les états occupés occupent une sphère, appelée sphère de Fermi, de rayon  $k_F$  donné par

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Une meilleure prise en compte de la structure de bande amènerait à déformer cette surface de Fermi de façon plus ou moins prononcée selon les cas.

- Pour des particules libres dans une boîte, on a un quasi-continuum en énergie. Toutes les sommes discrètes sur les états vont devenir des sommes intégrales.  
La densité d'états en énergie est donnée par

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

- **Nombre de particules** - qui permet de déterminer le **potentiel chimique** :

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{|\vec{k}| < k_F} g(\vec{k}) d^3\vec{k}$$

cette relation est susceptible de généralisation à une densité d'états quelconque.

Pour le gaz d'électrons libres :

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Il est rassurant de retrouver une dépendance en  $N/V$  qui confère un caractère intrinsèque à cette énergie de Fermi, caractéristique du métal étudié.

– Énergie totale (à 3D)

$$E_{tot} = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} g(\vec{k}) d^3 \vec{k}$$

cette relation est susceptible de généralisation à une densité d'états quelconque.

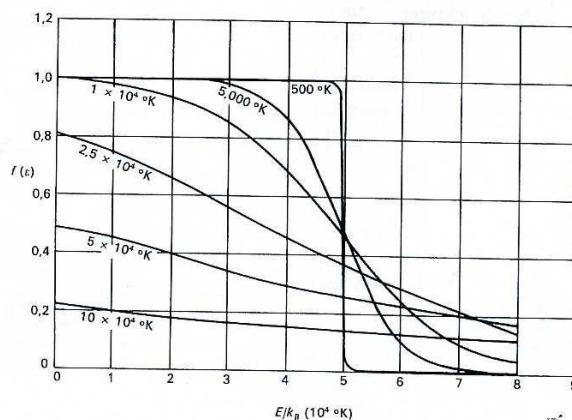
Pour le gaz d'électrons libres :

$$E_{tot} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

– Ordres de grandeur

1 eV $\sim$ 12000 K
Énergie de Fermi : $\varepsilon_F$ = qqs eV à 10 eV
Vitesse de Fermi : $v_F = 10^6$ m/s
Température de Fermi : $T_F \sim 50000$ à 100000 K
Vecteur d'onde de Fermi : $\sim 1/\text{distance interatomique}$
Retenir $1 \mu\text{m} \sim 10000 \text{ K} \sim 1 \text{ eV}; kT \ll \varepsilon_F$

### 2.3.3 Etude statistique à $T \neq 0$ : énergie, chaleur spécifique



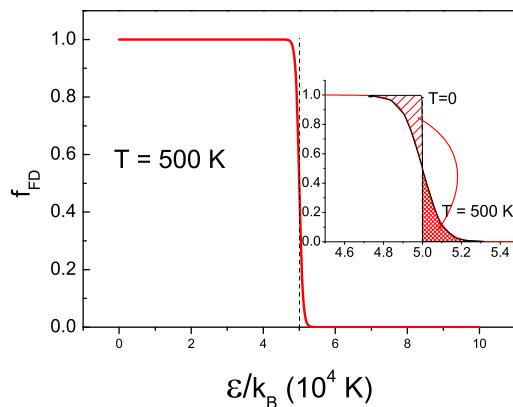
Fonction de distribution de Fermi-Dirac à différentes températures, pour  $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B = 50000 \text{ K}$ . Ces résultats s'appliquent à un gaz tridimensionnel. Le nombre total de particules est constant et indépendant de la température (d'après B. FELDMAN).

### Généralités et approche qualitative

Les électrons responsables de toutes les propriétés physiques sont ceux qui sont situés au voisinage du niveau de Fermi. Ce sont les seuls qui peuvent acquérir une énergie supplémentaire sans que l'état final soit occupé avec certitude. Ce sont les électrons qui "nagent dans la mer de Fermi". En toute rigueur, le potentiel chimique varie avec la température mais la correction n'est que du deuxième ordre en  $T/T_F$ . On peut donc considérer, en première

approximation, que la différence majeure dans la répartition des électrons sur les états qui leur sont offerts se situe dans une tranche  $kT$  au voisinage du niveau de Fermi. On peut noter aussi que cette remarque ne s'applique pas lorsque les températures sont de l'ordre de -ou excèdent- la température de Fermi comme en astrophysique.

On peut ainsi calculer qualitativement, à titre d'exemple, la capacité calorifique d'un gaz d'électrons :



Les électrons dans une tranche  $kT$  au voisinage du niveau de Fermi, donc au nombre de  $\sim g(\varepsilon_F) \times kT$  gagnent une énergie  $kT$ , à la température  $T$ .

Le gain d'énergie totale est

$$\Delta E_{tot} \sim g(\varepsilon_F)(kT)^2.$$

On prédit ainsi une capacité calorifique  $C_{el}$  linéaire en  $T$  que l'on peut réécrire, sachant que  $g(\varepsilon_F) \sim \frac{N}{\varepsilon_F}$ ,

$$C_{el} \sim Nk \frac{T}{T_F}.$$

Comparée à la capacité calorifique d'un gaz parfait, elle est plus faible d'un facteur  $\sim \frac{T}{T_F}$  qui correspond à la faible fraction des électrons (ceux au voisinage du niveau de Fermi) que l'on peut exciter. C'est une des manifestations du principe de Pauli.

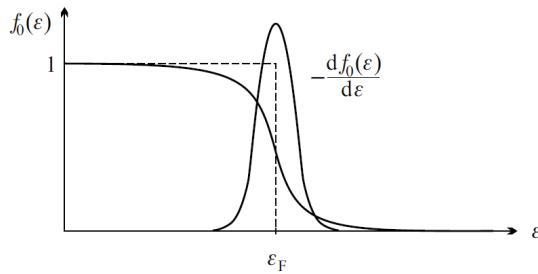
### Développements de Sommerfeld

En règle générale, les valeurs moyennes à calculer sont des fonctions à variation lente, comparée à celle de la fonction de Fermi-Dirac, au voisinage du potentiel chimique.

Elles s'écrivent sous la forme

$$I = \int_0^{+\infty} h(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Pour calculer ce type de développement, on utilise le fait que la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac est très piquée autour de  $\mu$ , avec une largeur à mi-hauteur typique de  $2kT$  et une hauteur de  $\frac{1}{4kT}$ .



On montre ainsi que

$$I = H(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 h'(\mu)$$

où  $H$  est une primitive de  $h$  s'annulant en 0.

### Potentiel chimique 3D

$$N = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) f_{FD}(\varepsilon(\vec{k})) d^3 \vec{k}$$

"μ est la variable conjuguée de  $N$ ."

Ici  $h(\varepsilon) = g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$  (à 3D).

En appliquant le développement de Sommerfeld et en utilisant, pour éliminer  $A$ ,

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

ce qui donne :

$$A = \frac{3N}{2} \varepsilon_F^{-3/2}$$

on trouve

$$\boxed{\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]}$$

### Un exemple : capacité calorifique

L'énergie totale du gaz d'électrons est donnée par :

$$E_{tot} = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \int_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) g(\vec{k}) f_{FD}(\varepsilon(\vec{k})) d^3 \vec{k}$$

En utilisant la même méthode que pour le calcul de  $N$  ci-dessus avec  $h(\varepsilon) = A\varepsilon^{3/2}$  et en substituant à la fois la valeur de  $A$  en fonction de  $\varepsilon_F$  et la valeur de  $\mu$  en fonction de  $T$ , on obtient

$$\boxed{E_{tot} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]}$$

La capacité calorifique se déduit de  $E_{tot}$

$$C_{el} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Deux conséquences :

- $\frac{T}{T_F} \ll 1$  donc  $C_{el} \ll \frac{3}{2} N k_B$ , capacité calorifique du GP, voir l'approche qualitative
- La capacité calorifique d'origine électronique a une variation linéaire en  $T$ ; au dessous de  $\sim 10$  K, elle domine sur la capacité calorifique due aux phonons (vibrations de réseau) qui varie en  $T^3$  alors que c'est le contraire dans l'autre limite.

En règle générale, la **capacité calorifique d'origine électronique** permet de remonter à la **densité d'états au niveau de Fermi** qui est moins triviale dans le cas d'approches moins simplifiées sur les métaux. D'où l'intérêt des mesures basses températures pour la mettre en évidence.

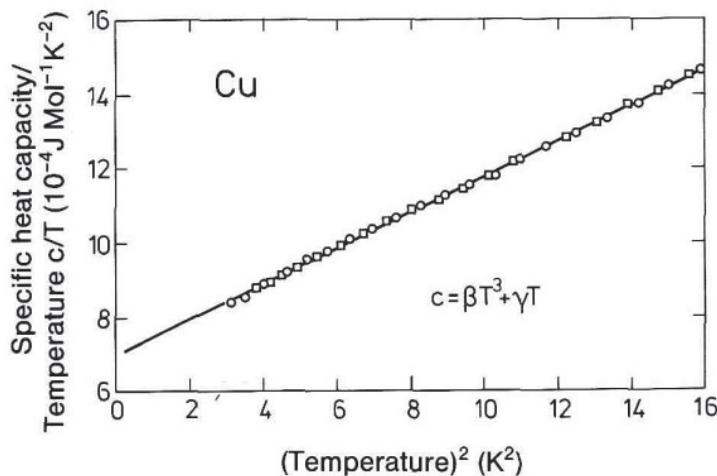


FIGURE 2.4 –  $C_{el}/T$  en fonction de  $T^2$  pour le cuivre ; la partie linéaire représente la contribution des phonons (vibrations de réseau) et l'ordonnée à l'origine est associée au terme électronique

## 2.4 Le microscope à effet tunnel (S.T.M.) : principe

S.T.M. pour Scanning Tunneling Microscope

### 2.4.1 Généralités

Les microscopes à effet tunnel sont devenus très populaires dans le monde de la recherche à la fin des années 80. Ils permettent de sonder la densité d'états d'un métal, par effet tunnel électronique. C'est surtout dans les matériaux supraconducteurs que cette technique a été initialement utilisée.

D'un point de vue technologique, c'est le développement de cristaux piézoélectriques qui a permis de contrôler à la fraction d'Åprès le positionnement d'une fine pointe métallique de dimension nanométrique au dessus d'un métal, permettant ainsi un effet tunnel résolu dans

l'espace entre la pointe et le métal. Le courant tunnel ainsi obtenu reflète la densité d'états du métal étudié.

Ces techniques de pointes se sont considérablement développées et on parle maintenant de microscopies en champ proche (microscopie à force atomique basée sur les forces de Van der Waals, microscopie à force magnétique quand la pointe est magnétique, adaptée à l'étude des matériaux magnétiques) qui dépassent le cadre plus restreint de l'étude des métaux.

### 2.4.2 Principe de l'effet tunnel

On fait référence ici à un exercice de mécanique quantique sur l'effet tunnel.

Une particule libre (onde plane incidente) se déplace vers une barrière de potentiel. Elle peut franchir par effet tunnel cette barrière lorsque l'épaisseur  $d$  de la barrière est faible et sa hauteur  $\Delta$  pas trop grande. Dans ce processus, il y a conservation de l'énergie.

Le coefficient de transmission de la barrière s'écrit :

$$\mathcal{T} \sim \exp\left[-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m(\Delta - \varepsilon)}\right]$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie de l'électron incident.

Ce passage d'électrons à travers la barrière génère un courant appelé courant tunnel à travers la barrière de potentiel.

Si la barrière sépare deux métaux au même potentiel, les potentiels chimiques sont égaux et il n'y a pas de flux global d'électrons.

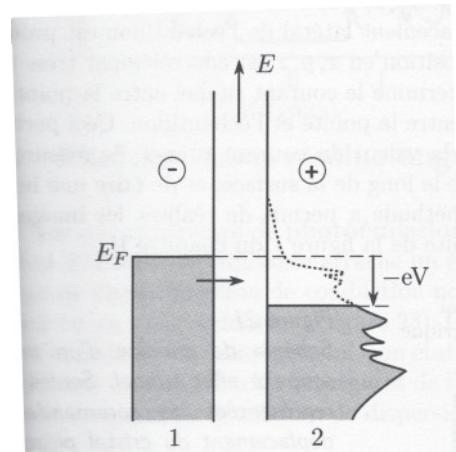
Si on applique une différence de potentiel  $V$  entre les deux métaux, l'énergie potentielle  $-eV$  abaisse les niveaux d'énergie du côté + par rapport au côté -, les électrons vont pouvoir passer de gauche à droite car des états sont accessibles.

En se restreignant au cas de la température nulle, les électrons qui tunnellenent de 1 vers 2 sont ceux pour lesquels les états sont occupés dans le métal 1 et inoccupés dans le métal 2, pour une énergie donnée. Ils sont au nombre de  $g_1(\varepsilon_F)(eV)$ . Le courant fait intervenir le nombre d'états susceptibles d'être occupés dans le métal 2, donc  $g_2(\varepsilon)$ .

Finalement,

$$j \propto \mathcal{T} g_1(\varepsilon_F) (eV) g_2(\varepsilon_F + eU)$$

En faisant varier  $U$ , la conductance tunnel  $\sim j/V$  permet de mesurer la densité d'états du métal 2 qui dans certains cas réels peut être une fonction rapidement variable de  $\varepsilon$ .



*Tunneling d'électrons entre deux métaux non supraconducteurs à  $T = 0$ . Une tension  $V$  positive est appliquée entre 2 et 1. Des électrons peuvent uniquement passer de 1 à 2*

### 2.4.3 Applications

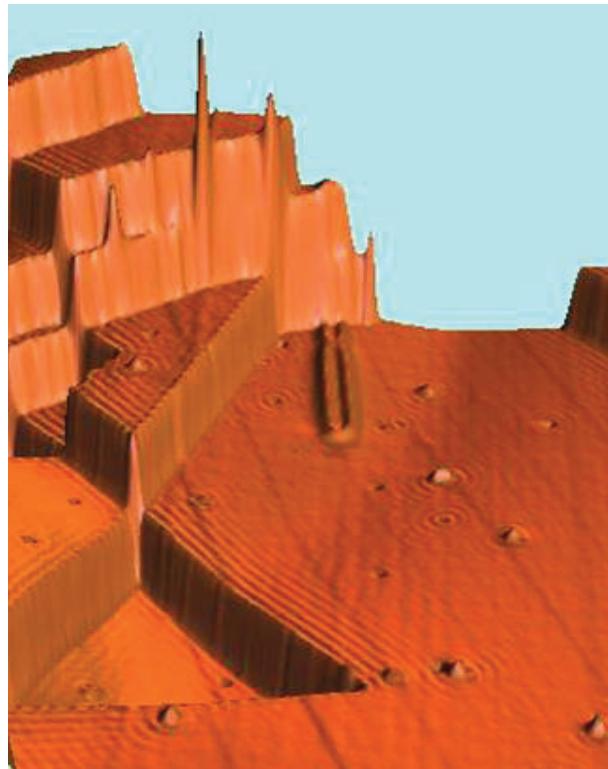


FIGURE 2.5 – les électrons dans un métal lorsqu'ils rencontrent un obstacle sont réfléchis. La superposition des ondes incidentes et réfléchies donne une onde stationnaire. La probabilité de présence de l'électron, donc la densité électronique est modulée dans l'espace. A l'aide d'un microscope à effet tunnel, on peut "visualiser" cette modulation dans l'espace.



# Chapitre 3

## Solides Cristallins : Structures et Diffraction

Dans l'introduction de ce cours, nous avons déjà indiqué que la croissance d'un cristal se ramenait à la répétition de cristallites identiques.

Au XVIII ème siècle, il était aussi connu des minéralogistes que les faces des cristaux n'ont pas des orientations aléatoires ; on savait qu'on pouvait les repérer au moyen de nombres **rationnels** (R.J. Haiiy).

L'étude des cristaux va prendre son essor avec la découverte des rayons X, à la fin du XIXème siècle (Röntgen, 1895). Le 8 juin 1912, Laüe rapporta dans sa communication à l'académie Bavarroise des Sciences de Munich, les "effets d'**interférences** des rayons de Roentgen". Il y développe une théorie élémentaire de la diffraction des rayons X par un réseau **périodique** d'atomes. (Pensez aux figures de diffraction des réseaux optiques, périodiques suivant une direction de l'espace.)

En 1913, Bragg, père et fils, donnent une interprétation simple de la diffraction ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ), basée sur les interférences par réflexions sur des plans, les plans réticulaires.

Nous avons déjà souligné l'importance de la périodicité (invariance par translation) pour la description des propriétés électroniques des solides cristallins.

Nous allons apprendre à décrire les structures cristallines par l'association d'un **réseau de points immatériels** qui traduit les invariances par translation ainsi que les propriétés de symétrie du cristal et d'un **motif**.<sup>1</sup>

Cette structure périodique conduit à des phénomènes de **diffraction** des ondes électromagnétiques, ou de façon équivalente de particules (dualité onde - corpuscule). Pour décrire ces phénomènes de diffraction, on a recours à l'espace de Fourier de l'espace réel, l'espace des vecteurs  $\vec{k}$ , appelé **espace réciproque**.

Un aperçu des **techniques expérimentales** est ensuite présenté, il sera plus développé en amphi.

---

1. La matière à l'état solide n'est pas uniquement constituée de cristaux ; citons les solides amorphes tels que les verres, les gels où le solide est figé dans une configuration complètement désordonnée. On observe alors de l'ordre à courte distance. Les techniques de diffraction permettent aussi de caractériser cet ordre à courte distance.

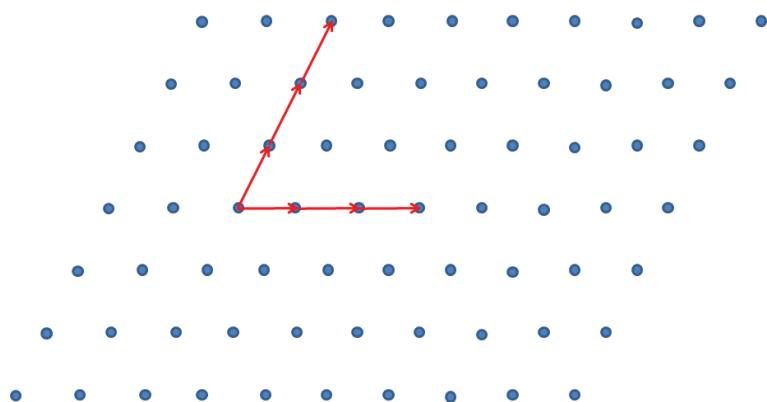


FIGURE 3.1 – Un exemple d'invariance par translation dans un réseau 2D de points ; un point et deux vecteurs non colinéaires, qui forment donc une base, suffisent à fabriquer un réseau.

## 3.1 Structures cristallines

Un cristal parfait est la répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques. Dans les structures les plus simples, ces unités structurales ont 1 ou 2 atomes, dans les cristaux de substances organiques, il peut y avoir plusieurs centaines d'atomes, et  $10^4$  atomes dans les cristaux de protéines.

### 3.1.1 Réseau et motif

Un réseau est un ensemble de points qui se déduisent les uns des autres par des **opérations de translations**.

A 2D : 2 vecteurs de base sont nécessaires ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ).

A 3D : 3 vecteurs de base sont nécessaires ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ )

Un vecteur translation quelconque du réseau s'écrit :

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (n_1, n_2, n_3) \text{ entiers}$$

Si on choisit une origine du réseau,  $O$ , cela définit un ensemble de points de coordonnées entières ( $n_1, n_2, n_3$ ) dans la base ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ).

Ce réseau de points constitue un repérage par maillage de l'espace, il est immatériel. On l'appelle **réseau cristallin** ou **réseau de Bravais**. Il faut ensuite lui adjoindre un **motif** que l'on va reproduire avec toutes les translations du réseau. Le papier peint constitue un exemple de la vie courante de l'association réseau  $\oplus$  motif.

Dans les exemples les plus courants que nous aurons à traiter dans ce cours, le motif sera constitué d'un atome, parfois deux, identiques ou distincts (voir TD).

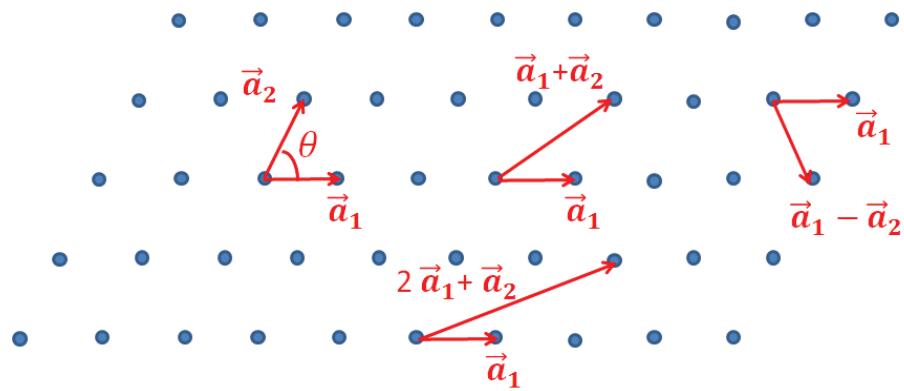
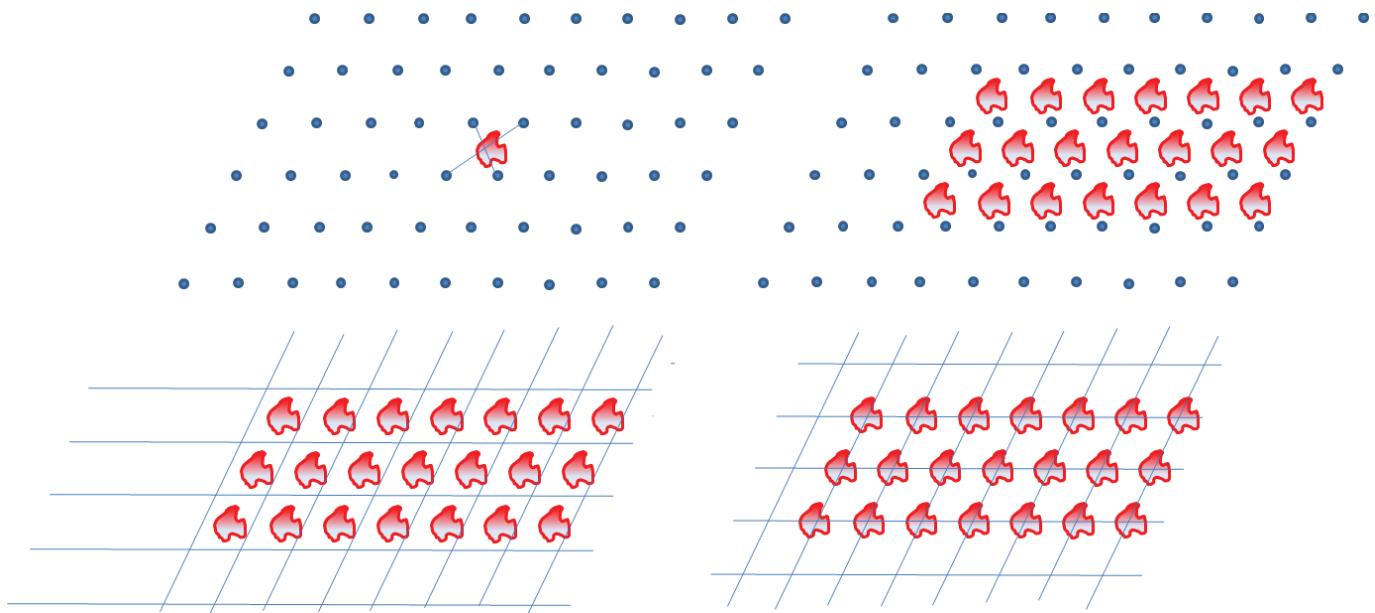


FIGURE 3.2 – Exemples de choix de bases pour un réseau oblique

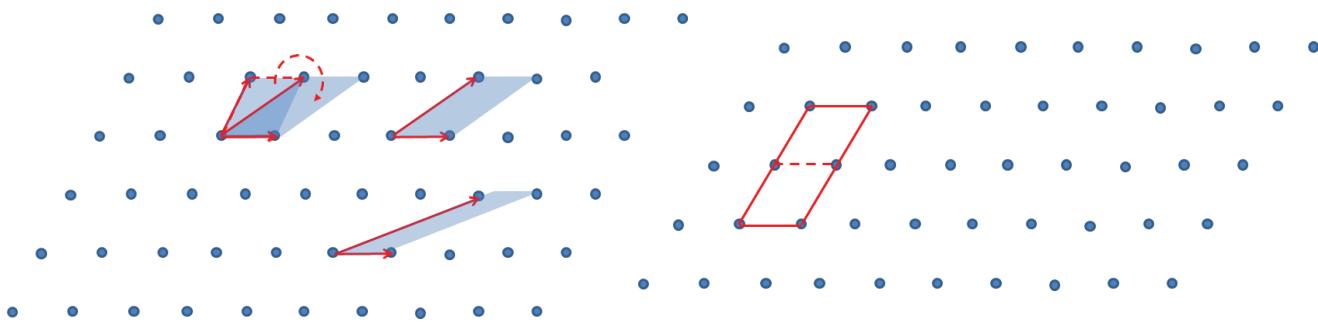


Haut : pavage du réseau avec le motif défini à gauche. Bas : on peut oublier le réseau, en déplacer l'origine ...

### 3.1.2 Maille, maille primitive

A 2D, la maille est le parallélogramme construit sur les 2 vecteurs de base.  
A 3D, la maille est le parallélépipède construit sur les 3 vecteurs de base.

Le réseau est reproduit par translation de la maille. On a un pavage de l'espace avec la maille.  
Le choix de la maille n'est pas unique.



Gauche : Exemples de mailles primitives à 2D construites sur les bases de la fig. 3.2; ces mailles ont toutes la même surface.

Droite : Exemple de maille double, les noeuds sur les côtés comptent pour  $2 \times \frac{1}{2}$ , les noeuds des sommets de la maille sont communs à 4 mailles, ils comptent pour  $4 \times \frac{1}{4}$ , soit au total 2 noeuds dans la maille.

On appelle **maille primitive** ou encore **élémentaire** la maille de plus petite surface à 2D ou de plus petit volume à 3D qui permette de **paver** tout l'espace **sans vide et sans recouvrement**.

### Propriétés

- Toutes les mailles primitives ont la même surface (2D) ou le même volume (3D).
- Elles contiennent un seul noeud effectif.
- La multiplicité de la maille est le nombre de noeuds effectifs qu'elle contient ;  
attention à bien compter les noeuds appartenant à plusieurs mailles (voir figure).

### 3.1.3 Rangées réticulaires (2D) ; plans réticulaires (3D)

A 2D, on peut regrouper les noeuds du réseau en rangées parallèles. Il y a une infinité de choix pour la direction de ces rangées, nommées **rangées réticulaires**.

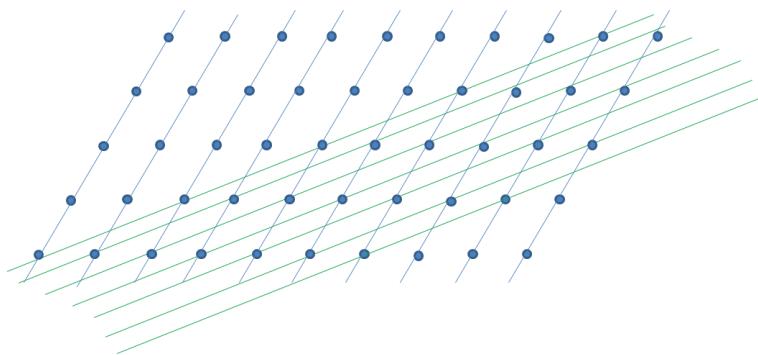


FIGURE 3.3 – 2D : Exemples de deux séries de rangées réticulaires

A 3D, on peut regrouper les noeuds du réseau en plans parallèles. Il y a une infinité de choix pour la direction de ces plans, nommés **plans réticulaires**.

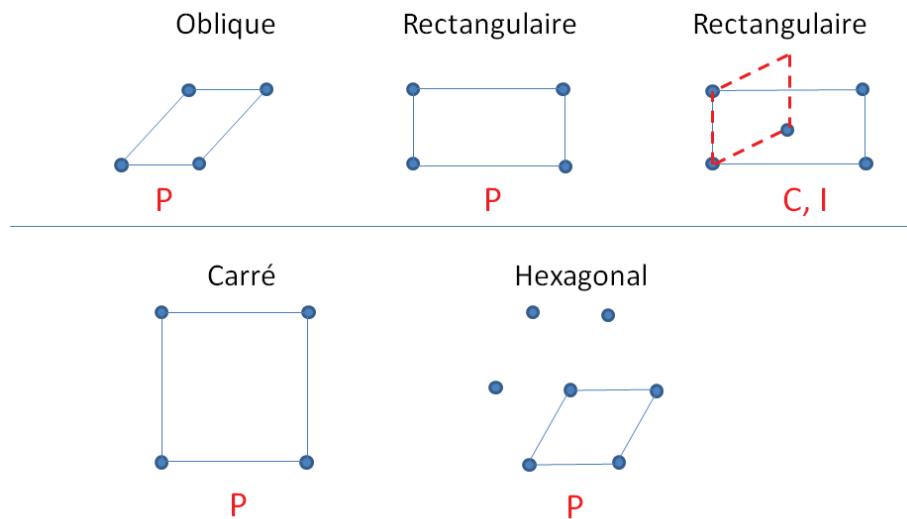
### 3.1.4 Opérations de symétrie

Les opérations de symétrie sont celles qui laissent le réseau invariant lorsqu'on les applique à un noeud. On les classe en 3 catégories :

- Symétries par rapport à un noeud : centre de symétrie
- Symétrie par rapport à un plan : miroir
- Rotations par rapport à un axe. Seules les rotations d'angle  $\frac{2\pi}{n}$  avec  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  sont compatibles avec l'invariance par translation. On parle de rotations d'ordre 1 (identité), 2, 3, 4, 6.

### 3.1.5 2D : Systèmes cristallins, types, modes de réseau (ou réseaux de Bravais)

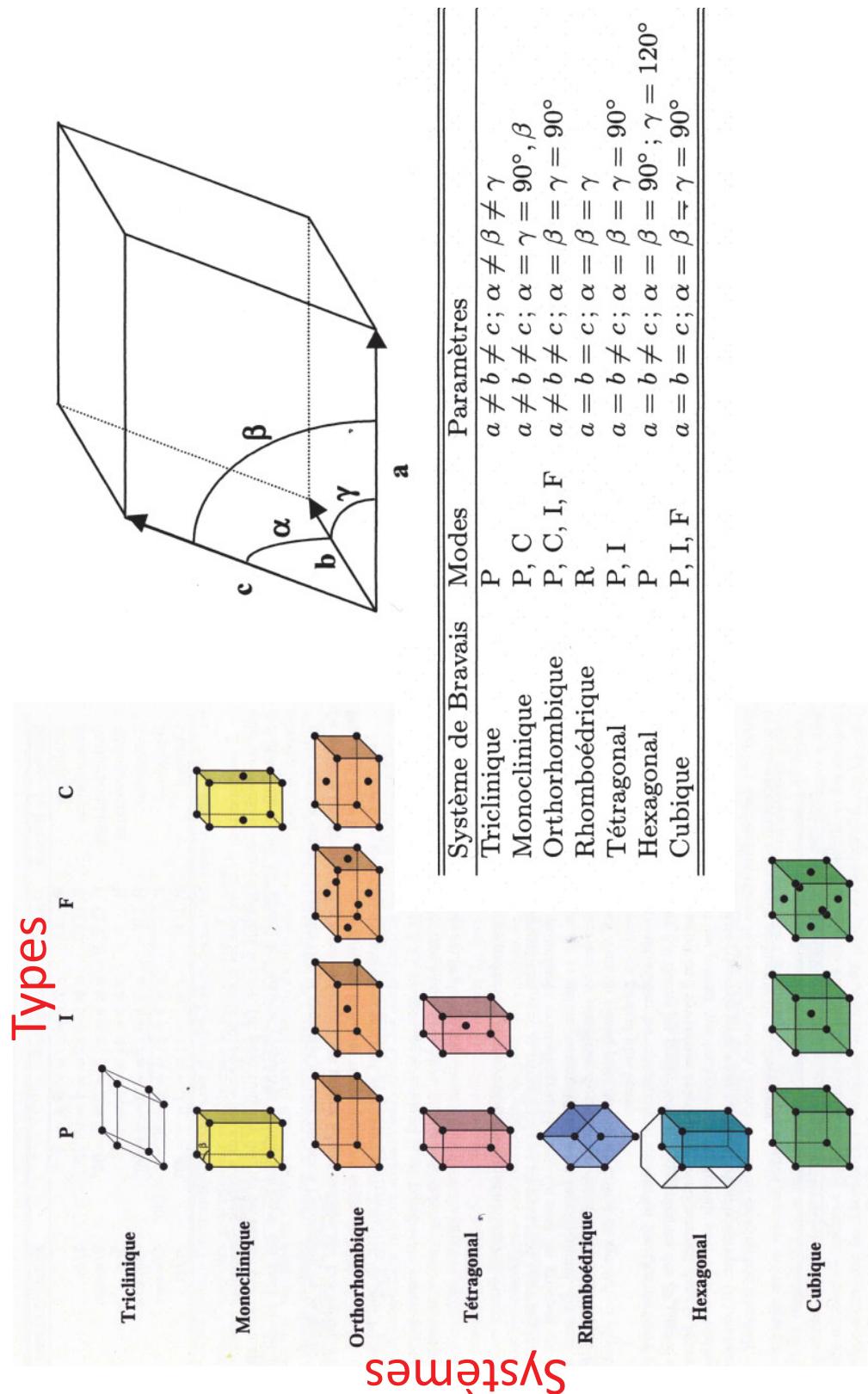
4 Systèmes cristallins	Types	Maille primitive	Rotations $2\pi/n$ , miroirs(m)
Oblique $a_1 \neq a_2 ; \theta$ qcq	Simple (P)	Parallélogramme	2
Rectangulaire $a_1 \neq a_2 ; \theta = 90^\circ$	Simple (P)	Rectangle	2mm
	Centré (C)	Losange	2mm
Carré $a_1 = a_2 ; \theta = 90^\circ$	Simple	Carré	4mm
Hexagonal $a_1 = a_2 ; \theta = 90^\circ$	Simple	Losange	6mm



Questions :

- Pourquoi n'a-t-on pas besoin du réseau carré centré ?
- Quel est le motif pour une structure nid d'abeilles ? Pour une structure triangulaire ?

### 3.1.6 3D : 7 Systèmes cristallins, 4 types, 14 modes de réseau (ou réseaux de Bravais)



## 3.2 Diffraction par un solide cristallin

Les notions développées dans cette partie sont très semblables aux notions utilisées en optique pour l'étude de la diffraction. On parle souvent d'optique par Transformée de Fourier et on va effectivement introduire l'espace de Fourier de l'espace réel. Cet espace, tout comme l'espace réel, a ses périodicités qui se déduisent de celles de l'espace réel. On parle d'**espace réiproque**. Cet espace présente des propriétés d'invariance par translation, on va donc introduire un réseau que l'on appelle **réseau réiproque**. Ce réseau, dual de l'espace réel, présente donc des périodicités et des symétries associées à l'espace réel.<sup>2</sup>

La figure de diffraction permet, par transformée de Fourier inverse, de revenir à l'espace réel. C'est là tout l'intérêt de ces études car elles constituent un moyen unique d'identifier les structures. Ce domaine d'études constitue la cristallographie.

Cette partie fait successivement intervenir trois étapes :

- la diffraction par un réseau
- une étude de l'espace réiproque, algébrique et géométrique
- une introduction aux techniques de diffraction et aux développements les plus récents et novateurs du domaine : ces techniques initialement basées sur l'utilisation des rayons X (les grands noms : Laue, Bragg, Ewald, Scherrer sont quelques grands noms) que l'on qualifie aujourd'hui de rayons X de laboratoires ont fortement évolué vers des techniques de grands instruments : rayonnement synchrotron, diffraction de neutrons et des développements très poussés de microscopie électronique.

Bien que ce cours ne soit destiné qu'à introduire les grands principes du domaine et non pas le détail des techniques, il est important de retenir que pour diffracter, il faut un rayonnement dont la **longueur d'onde** soit du même ordre de grandeur que les **longueurs caractéristiques de l'objet**, donc ici quelques Å. C'est une remarque à portée générale qui dépasse le cadre de la diffraction dans les solides.

Rappel :

$$\boxed{\text{Cristal} = \text{Réseau (immatériel)} \oplus \text{Motif}}$$

- Ce motif pourra contenir un ou plusieurs atomes identiques ou pas (cas de solide polyatomique).
- La maille choisie pour paver le réseau pourra être primitive ou multiple.
- Pour un réseau donné, il y a un grand nombre de décompositions possibles.

*Quel que soit le choix  
Réseau  $\oplus$  Motif,  
la figure de diffraction sera la même . . . mais pas les calculs !*

2. Les relations entre symétries du réseau cristallin et du réseau réiproque sont très importantes pour identifier les structures du cristal. Elles ne sont pas abordées dans ce cours qui se limite à introduire les grands principes.

Les objets diffusants seront :

- le cortège électronique dans le cas des rayons X ; les rayons X sont peu absorbés ; l'**amplitude diffusée** par un atome est la transformée de Fourier de sa distribution électronique ; elle est approximativement **proportionnelle au nombre d'électrons,  $Z$** .
- les noyaux dans le cas des neutrons ainsi que les moments magnétiques atomiques puisque les neutrons ont un spin  $1/2$  : les neutrons sont peu absorbés dans la plupart des cas mais certains éléments comme l'hydrogène, le cadmium sont très absorbants.
- à nouveau le cortège électronique quand on utilise des ondes associées aux électrons, on parle alors de microscopie électronique ; les électrons interagissent fortement avec le cortège électronique du matériau et ne sont utilisables que dans le cas des couches minces ou par réflexion. C'est une technique fort utile dans le cas de l'étude des surfaces.

On peut de manière générale donner une représentation spatiale des éléments diffusants sous la forme :

$$A(\vec{r}) = f_{\text{motif}}(\vec{r}) * \sum_{\vec{T} \in RD} \delta(\vec{r} - \vec{T})$$

où  $\vec{T}$  est un vecteur du réseau de l'espace réel appelé espace direct ( $RD$ ) :

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (n_1, n_2, n_3) \text{ entiers}$$

$f_{\text{motif}}(\vec{r})$  représente le facteur de diffusion associé au motif, qui est reproduit en tous les points du réseau via l'opération produit de convolution avec les fonctions  $\delta(\vec{r} - \vec{T})$ .

### 3.2.1 Amplitude diffractée par un cristal : calcul général

On considère une onde plane incidente caractérisée par le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , diffractée avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ . On suppose la diffusion élastique,  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  et on note  $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  le vecteur de diffusion.

Entre deux points séparés de  $\vec{r}$ , les **ondes diffusées** seront **déphasées** de  $\vec{K} \cdot \vec{r}$

0

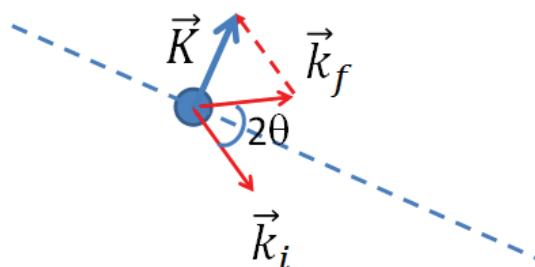


FIGURE 3.4 – Une onde incidente, de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , est diffusée avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ , de même module, avec un angle  $2\theta$  par rapport à la direction incidente. Le vecteur de diffusion  $\vec{K}$  est orthogonal à la bissectrice de  $(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ . On a  $\|\vec{K}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$

L'amplitude totale diffractée s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(\vec{K}) &= \int_{\vec{r}} A(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \\ &= \int_{\vec{r}} f_{\text{motif}}(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \times \int_{\vec{r}} \sum_{\vec{T} \in RD} \delta(\vec{r} - \vec{T}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}\end{aligned}$$

D'où

$$\boxed{\mathcal{A}(\vec{K}) = \overline{\mathcal{F}}(f_{\text{motif}})[\vec{K}] \times \sum_{\vec{T} \in RD} e^{i\vec{K} \cdot \vec{T}}} \quad (1)$$

Le premier terme fait intervenir une transformée de Fourier associée au **motif** choisi. On l'appelle le **facteur de structure**.

Le deuxième terme est la transformée de Fourier d'une série de pics de Dirac situés aux **noeuds du réseau**. On pourrait l'appeler le **facteur de réseau**. De façon abusive (pour les maths), on appelle cette TF, transformée de Fourier du réseau direct.

Nous allons successivement calculer ces deux termes.

### 3.2.2 Pics de Bragg : le deuxième terme de l'équation (1)

L'équation (1) fait apparaître immédiatement une condition pour qu'il y ait, dans le cas d'un cristal infini, une intensité diffractée non nulle :

$$\begin{aligned}\forall \vec{T} \in RD, \quad e^{i\vec{K} \cdot \vec{T}} &= 1 \\ \vec{K} \cdot \vec{T} &= 2p\pi \quad p \text{ entier},\end{aligned} \quad (2)$$

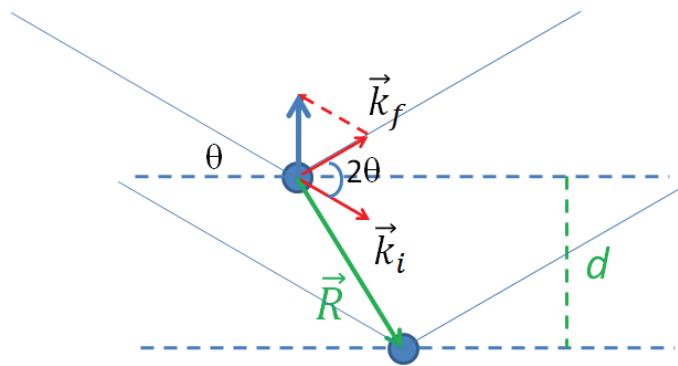
ce qui s'interprète aisément par un déphasage de  $p \times 2\pi$  entre les ondes diffusées par chaque point du réseau direct pour produire des **interférences constructives**.

On a donc une simple transposition de ce qui est connu en optique pour les réseaux de fentes (cours de Licence), de points 2D (cours d'Optique M1) et se ramène, mathématiquement parlant, à la propriété : la transformée de Fourier d'un peigne de Dirac (une série de pics de Dirac) est un peigne de Dirac. Pour un cristal infini, la transformée de Fourier de  $\sum_{\vec{T} \in RD} e^{i\vec{K} \cdot \vec{T}}$  est donc, pour le cas 3D, une série de pics de Dirac ; la relation (2) définit un ensemble de vecteurs  $\vec{K}$  de l'espace appelé espace réciproque ( $RR$ ), notés  $\vec{G}$ .

En choisissant une origine  $O^*$ , on peut construire un réseau de points  $M^*$  tel que  $\overrightarrow{O^*M^*} = \vec{G}$ , où  $\vec{G} \in RR$ . Ce réseau de points dans l'espace des  $\vec{K}$  est appelé **réseau réciproque**.

$$\boxed{\mathcal{A}(\vec{K}) = \overline{\mathcal{F}}(f)[\vec{K}] \times \sum_{\vec{G} \in RR} \delta(\vec{K} - \vec{G})}$$

$\vec{G}$  est un vecteur de translation du réseau réciproque ( $RR$ ) défini par la relation (2). Ceci traduit que dans l'espace des  $\vec{K}$ , **l'intensité** ne peut être **non nulle** que si  $\vec{K}$  est un



$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta) d$$

FIGURE 3.5 – Lorsque le déphasage entre les ondes diffusées par tous les atomes du réseau est  $2p\pi$ , on obtient des interférences constructives entre les différents rayons diffractés par les atomes du réseau cristallin. Nous verrons plus loin que la condition  $\vec{K} \in RR$  est équivalente à : "les atomes appartiennent à deux plans réticulaires différents et  $d$  est la distance entre ces plans.

vecteur du réseau réciproque. Une fois une origine choisie pour le réseau réciproque, ceci correspond à des points que l'on appelle les **pics de Bragg**. L'étude du réseau réciproque est abordée dans la section suivante.

Comment repérer les vecteurs du réseau réciproque ?

$\vec{G}$  sera vecteur du réseau réciproque si la condition (2) est réalisée :

$$\forall \vec{T} \in RD, \vec{G} \cdot \vec{T} = 2p\pi \quad p \text{ entier}, \quad (2)$$

Si  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  désigne une base du réseau direct dans laquelle les noeuds ont des coordonnées entières  $(n_1, n_2, n_3)$  les vecteurs  $\vec{G}$  sont donnés par :

$$\forall (n_1, n_2, n_3), \quad (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot \vec{G} = 2p\pi$$

On cherche à introduire une maille du réseau réciproque (une base au sens mathématique)  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ .

$\vec{G}$  s'écrit alors :

$$\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*, \quad (h, k, l) \text{ entiers}$$

donc

$$\forall (n_1, n_2, n_3), \quad (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) = 2p\pi$$

Une base du réseau réciproque peut être obtenue avec les conditions :

$$\vec{a}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta^* = 2\pi \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (3)$$

Nous verrons plus loin comment cette condition permet de construire le réseau réciproque.

### 3.2.3 Facteur de structure : le premier terme de l'équation (1)

Le calcul ab-initio du facteur de structure (du motif) est difficile et nécessite des modélisations poussées puisqu'il fait intervenir, pour chaque atome du motif les sections efficaces

de diffusion : le cortège électronique de l'atome pour la diffraction X ou la diffraction électronique, le noyau et éventuellement son spin pour la diffraction des neutrons. On néglige ces effets et on suppose les atomes, a fortiori les noyaux, **ponctuels**.<sup>3</sup>

En repérant les atomes  $j$  du motif par leur position par rapport à l'origine, donc par un vecteur  $\vec{r}_j$ , et en notant  $f_j$  l'amplitude diffusée par chacun des atomes du motif supposés ponctuels,

$$f(\vec{r}) = \sum_{j \in \text{motif}} f_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j).$$

Le facteur de structure s'écrit pour un vecteur  $\vec{K}$  donné :

$$S(\vec{K}) = \sum_{j \in \text{motif}} f_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$$

Ce facteur décrit les **interférences** entre les ondes diffusées par les **atomes du motif**. Ces interférences peuvent être constructives et renforcer l'intensité diffractée, ou destructives et la réduire, voire parfois l'annuler, ce qui ne peut se produire que dans le cas où des atomes de la maille sont identiques (attention condition nécessaire mais non suffisante ! Voir TD pour les règles d'extinction).

### 3.2.4 Intensité diffractée

L'intensité  $I$  des pics de diffraction (Bragg) est donnée par le module au carré de l'amplitude diffractée  $\mathcal{A}\mathcal{A}^*$ .

Si  $N$  est le nombre total de mailles du cristal, et  $\vec{G}(h, k, l)$  un vecteur du réseau réciproque pour lequel le facteur de structure  $S(\vec{G})$  est noté  $S_{hkl}$  :

$$\begin{aligned} I(\vec{G}) &= N^2 \times |S_{hkl}|^2 \\ S_{hkl} &= \sum_{j \in \text{motif}} f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \end{aligned}$$

...  $S_{hkl}$  peut parfois s'annuler !

On a donc la correspondance suivante entre l'espace de Fourier et l'espace réel :

Position des pics de Bragg $\leftrightarrow$ Réseau
Intensité $\leftrightarrow$ Motif

Il faut donc connaître le réseau réciproque et le facteur de structure correspondant au motif pour obtenir le diagramme de diffraction.

Inversement, la position des pics de Bragg permet de connaître le réseau réciproque et de remonter au réseau direct, les intensités révèlent le motif. C'est tout l'art de la cristallographie ; il faut noter que la symétrie du cliché de diffraction permet de remonter aux symétries de la structure, nous n'insistons pas sur cet aspect symétrie dans ce cours mais il est très important.

3. Si on veut sortir de cette approximation ponctuelle, il est facile de montrer que le cortège électronique va contribuer par la transformée de Fourier de sa densité électronique pour le vecteur  $\vec{K}$ .

### 3.2.5 Relation de Bragg

La relation de Bragg peut se réécrire

$$\begin{aligned} \exists \vec{G} \in \text{RR} : \vec{K} &= \vec{G} \\ \vec{k}_f - \vec{k}_i &= \vec{G} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Comme  $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\|$ ,  $\vec{G}$  est sur la bissectrice de  $\widehat{\vec{k}_i, \vec{k}_f}$ .

$$\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\|\vec{k}_f - \vec{k}_i\| = \|\vec{G}\|$$

D'où, si  $2\theta$  désigne l'angle entre  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$ ,

$$\frac{2\pi}{\lambda} \times 2 \sin \theta = p \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Finalement, la condition de Bragg s'écrit de deux manières :

$$2 \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2\pi} \|\vec{G}_{hkl}\| \quad (h, k, l) \text{ entiers quelconques}$$

### 3.2.6 Calcul de $\|\vec{G}_{hkl}\|$ ; un exemple

Le calcul de  $\|\vec{G}_{hkl}\|$  se ramène à la connaissance de la base dans le réseau réciproque choisi. Ce réseau réciproque dépend du choix du réseau direct.

*Cas d'une maille quadratique* : Une maille **quadratique** est un cas simple, on désigne ainsi un cas où les trois vecteurs de la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  sont **orthogonaux**. Bien noter qu'ils ne sont pas normés à l'unité et que précisément, leur norme ou encore leur longueur correspond au paramètre de maille.

La maille du réseau réciproque est construite suivant les mêmes directions que la maille du réseau direct, avec des modules respectifs  $\|\vec{a}_i^*\| = \frac{2\pi}{\|\vec{a}_i\|}$

D'où

$$\|\vec{G}_{hkl}\| = 2\pi \sqrt{\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}}$$

La relation de Bragg s'écrit donc :

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}}$$

### 3.3 Réseau réciproque

#### 3.3.1 Construction vectorielle

La base du réseau réciproque satisfait à la série d'équations (3) :

$$\vec{a}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta^* = 2\pi \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

Un choix simple consiste à prendre :

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$$

*et permutations circulaires sur les indices*

$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  désigne le produit mixte qui n'est autre que le volume de la maille du réseau direct,

$$V = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3), \dots, \text{idem par permutation circulaire.}$$

Comme dans le cas du réseau direct, ce choix n'est pas unique !

La construction est évidente dans le cas des réseaux de Bravais où un des axes du réseau  $\vec{a}_3$  est orthogonal aux deux autres.

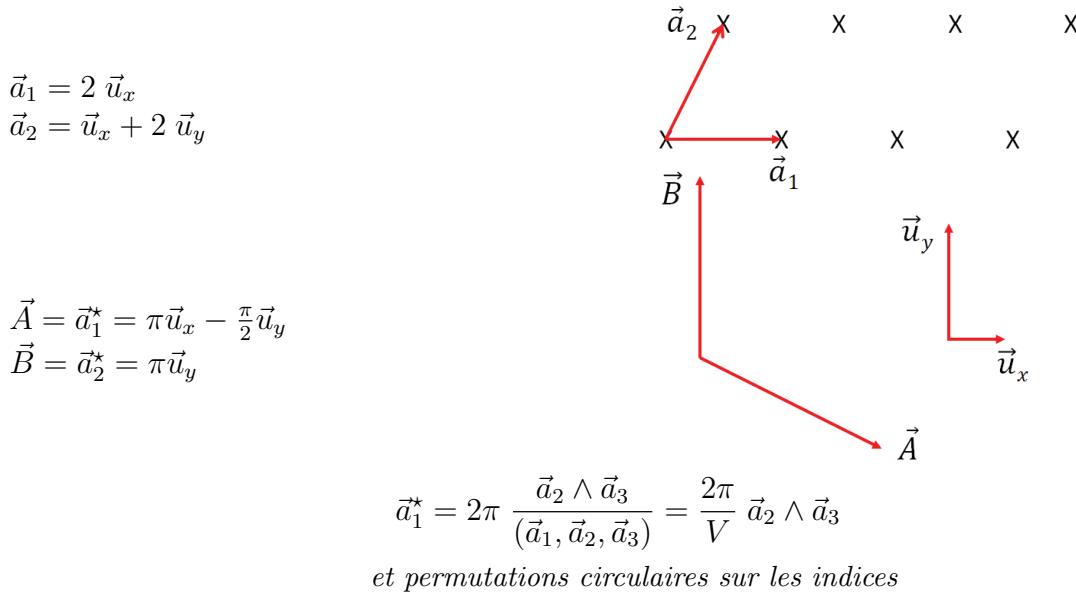
Les vecteurs  $\vec{a}_3^*$  et  $\vec{a}_3$  sont colinéaires et les vecteurs  $\vec{a}_1^*$  et  $\vec{a}_2^*$  sont dans le plan  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ .

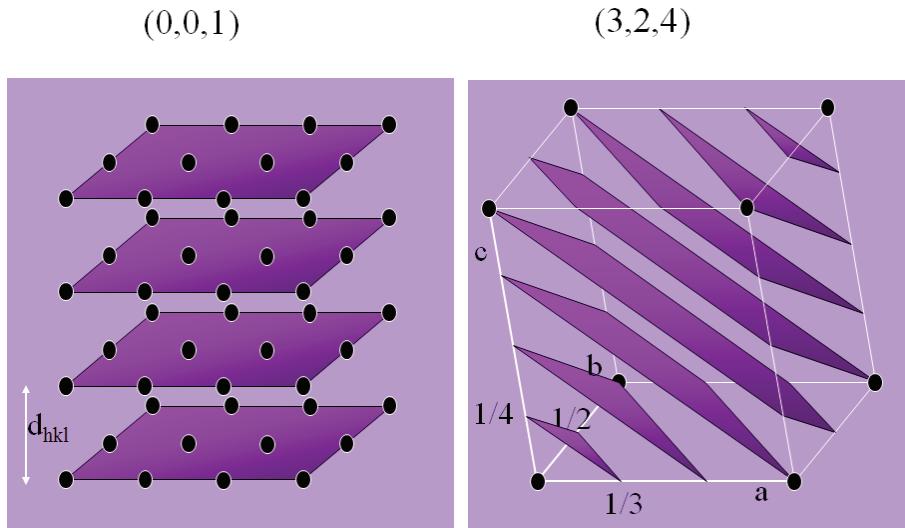
La construction du réseau réciproque à l'aide des relations ci-dessus ne pose pas de difficulté de principe mais peut s'avérer fastidieuse. Pour chaque type de réseau, il faut construire les produits vectoriels et donc connaître les composantes des différents vecteurs dans une base que l'on choisira, si possible orthonormée si on veut faire des calculs analytiques.

Les cas usuels de réseaux sont donnés plus loin.

*Exemple de calcul pour un réseau 2D*

Dans ce cas on utilise pour troisième vecteur de la base le vecteur  $\vec{a}_3$ .



FIGURE 3.6 – Plans réticulaires  $(0,0,1)$  et  $(3,2,4)$ .

### 3.3.2 Construction géométrique

Nous revenons pour celà à ce qui définit un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$  par rapport au réseau direct :

$$\forall \vec{T} \in RD, \quad \vec{T} \cdot \vec{G} = 2p\pi$$

soit

$$\boxed{\forall (n_1, n_2, n_3), \quad hn_1 + kn_2 + ln_3 = p, \quad p \text{ entier}}$$

Cette équation définit une série de plans du réseau direct, donc une série de plans réticulaires.

L'équation du plan vectoriel associé  $hx + ky + lz = 0$  n'est autre que l'équation du plan normal à la direction  $(h, k, l)$  donc au vecteur  $\vec{G}$ .

On repère donc une famille de plans réticulaires (tous parallèles entre eux par définition) par la direction de leur normale  $(h, k, l)$ . On appelle ces indices les **indices de Miller** de la famille de plans ; on a l'habitude de les prendre premiers entre eux.

Comment trouver ces indices pour une famille de plans ? : L'intersection avec les axes se fait aux points  $1/h$ ,  $1/k$ ,  $1/l$ .

La distance entre deux plans réticulaires de la famille est donnée par  $\overrightarrow{MM'} \cdot \frac{\vec{G}}{\|\vec{G}\|}$  où  $M(n_1, n_2, n_3)$  et  $M'(n'_1, n'_2, n'_3)$  sont des points quelconques appartenant respectivement aux deux plans.

Soit,

$$d_{hkl} = 2\pi \times \frac{(n'_1 - n_1)h + (n'_2 - n_2)k + (n'_3 - n_3)l}{\|\vec{G}\|} = 2\pi \frac{p' - p}{\|\vec{G}\|}$$

**Deux plans consécutifs** sont donc distants de

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|}.$$

Inversement, on peut donner la définition suivante pour un vecteur du réseau réciproque :

Un vecteur du réseau réciproque est un vecteur normal à une famille de plans réticulaires.

L'ensemble des vecteurs a pour norme

$$\|\vec{G}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \times p \quad (p \text{ entier})$$

Pour un réseau cubique simple, il est facile de voir que l'on retrouve bien le réseau réciproque précédemment défini.

Rq : il y a bien sûr une infinité de plans réticulaires à partir desquels on pourra construire une infinité de mailles du réseau réciproque. Nous avons déjà vu que dans un réseau, on peut construire une infinité de mailles !

### 3.3.3 Retour sur la relation de Bragg

Finalement, la condition de Bragg s'écrit de deux manières :

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{2\pi} \|\vec{G}_{hkl}\| \quad (h, k, l) \text{ entiers quelconques}$$

ou bien

$$2 d_{hkl} \sin \theta = p\lambda$$

Les rayons diffractés donnant naissance aux pics de Bragg sont ceux qui sont réfléchis sur les plans réticulaires faisant un angle  $\theta$  avec ces plans et pour lesquels la différence de marche entre 2 plans réticulaires successifs est un nombre entier de fois  $\lambda$ .

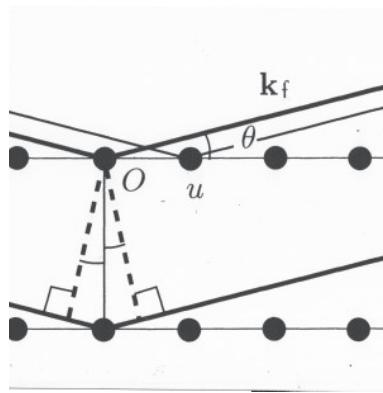


FIGURE 3.7 – Schéma de la réflexion de Bragg. Cette approche, traitée ici dans un cadre rigoureux est la première interprétation des clichés de diffraction X; en raison du facettage des cristaux, on pensait qu'il existait des plans de réflexion particuliers à l'intérieur d'un cristal, sur lesquels se réfléchissaient les rayons X. La différence de marche est  $2 d_{hkl} \sin \theta$ . Il est plus correct, étant donné le caractère discret des plans réticulaires, de le démontrer comme nous l'avons fait à partir des amplitudes diffusées par les atomes.

### 3.3.4 Dualité

A partir des formules définissant les vecteurs du réseau réciproque ( $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ ), il est facile d'établir que :

Le produit des volumes des mailles élémentaires vaut  $(2\pi)^3$   
 Le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct

Nous avons donc une double réciprocité.

Principe de la démonstration :

$V$  : volume de la maille dans le réseau direct

$V^*$  : volume de la maille dans le réseau réciproque

Calculons  $(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) \wedge (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)$  en utilisant la formule du double produit vectoriel :

$$\vec{A} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$$

avec

$$\vec{A} = \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1, \quad \vec{B} = \vec{a}_1, \quad \vec{C} = \vec{a}_2$$

La réponse est  $V_d \vec{a}_1$  !

Ensuite

$$\begin{aligned} V^* &= (\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*) \\ &= \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \wedge \vec{a}_3^*) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V^3} (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) \wedge (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)] \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V^3} (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) \cdot (V \vec{a}_1) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V^2} (\vec{a}_2, \vec{a}_3), \vec{a}_1 \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V} \end{aligned}$$

Ouf !

Autre démonstration plus astucieuse utilisant  $a_\alpha \cdot a_\beta^* = 2\pi \delta_{\alpha\beta}$  :

$$V^* = (\vec{a}_1^* \wedge \vec{a}_2^*) \cdot \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} [\vec{a}_1^* \wedge (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)] \cdot \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} [(\vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_1) \vec{a}_3 - (\vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_3)) \vec{a}_1] \vec{a}_3^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

On pourra aussi calculer le vecteur  $2\pi \frac{\vec{a}_2^* \wedge \vec{a}_3^*}{V^*}$  et démontrer que c'est  $\vec{a}_1$ .

### 3.3.5 Réseaux réciproques classiques

- Le réseau réciproque d'un réseau cubique simple de paramètre  $a$  est un réseau cubique simple de paramètre  $\frac{2\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'un réseau cubique centré de paramètre cubique  $a$  est un réseau cubique faces centrées de paramètre cubique  $\frac{4\pi}{a}$ .

- Le réseau réciproque d'un réseau cubique faces centrées de paramètre cubique  $a$  est un réseau cubique centré de paramètre cubique  $\frac{4\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'une chaîne de période  $a$  est un empilement suivant l'axe de la chaîne de plans parallèles, distants de  $\frac{2\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'un réseau 2D est une série de tiges s'appuyant sur le réseau réciproque 2D du réseau direct.

*Exemple : Etude du réseau réciproque d'un réseau CFC*

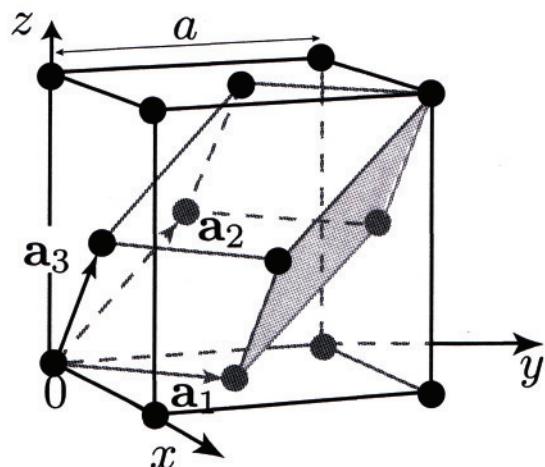


FIGURE 3.8 – Réseau cubique à faces centrées. La maille primitive est le rhomboèdre construit sur les vecteurs  $\vec{a}_1 = a/2 (\vec{u}_x + \vec{u}_y)$ ,  $\vec{a}_2 = a/2 (\vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_3 = a/2 (\vec{u}_x + \vec{u}_z)$ . La maille cubique contient 4 noeuds.

Le réseau réciproque est construit sur les vecteurs  $\vec{a}_1^* = 2\pi/a (-\vec{u}_x + \vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_2^* = 2\pi/a (\vec{u}_x - \vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_3^* = 2\pi/a (\vec{u}_x + \vec{u}_y - \vec{u}_z)$ . Il est facile de montrer que ce sont les vecteurs de base d'un réseau cubique centré.

### 3.4 Un résumé

Tout cristal peut être décrit par une combinaison **non unique** d'un **réseau direct** de vecteurs de base ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) et d'un **motif**.

$$\text{Cristal} = \text{Réseau (immatériel)} \oplus \text{Motif}$$

Les atomes du motif sont repérés par leurs coordonnées ( $x_j, y_j, z_j$ ) et ont un facteur de diffusion pour le rayonnement considéré,  $f_j$ , qui dépend de la nature de l'atome.

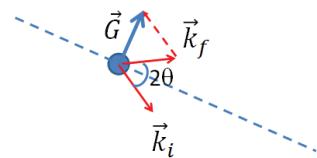
A partir du réseau direct construit sur une maille choisie pour sa simplicité, on construit le **réseau réciproque**.

Cas simple d'une maille orthorhombique... (à remplir !)

Le diagramme de diffraction correspond à des angles de diffusion ( $\widehat{\vec{k}_i, \vec{k}_f} = 2\theta$ ) pour lesquels l'intensité est non nulle, tels que :

$$2 \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2\pi} \|\vec{G}_{hkl}\| \quad (h, k, l) \text{ entiers quelconques}$$

$\vec{G}_{hkl}$  est un vecteur du réseau réciproque, dual du réseau direct choisi. Il est repéré par ses coordonnées ( $h, k, l$ ) dans la base ( $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ ) qu'il faut déterminer.

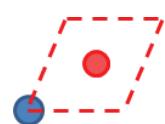


On parle de pics de Bragg dans le réseau réciproque et l'intensité diffusée est :

$$I(\vec{G}) = I_{hkl} = N^2 \times |S_{hkl}|^2$$

avec le facteur de structure  $S_{hkl}$ , pour des **atomes** superposés **ponctuels** et qui peut éventuellement s'annuler pour certains pics de Bragg :

$$S_{hkl} = \sum_{j \in \text{motif}} f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$



## 3.5 La diffraction par un cristal : dans la pratique !

### 3.5.1 Ordres de grandeur

La longueur d'onde utilisée doit être de l'ordre de grandeur de quelques Å.

- Rayons X : L'énergie des photons est  $\epsilon = h\frac{c}{\lambda}$ ; ceci donne

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{\epsilon_{\text{keV}}}$$

Les rayons X utilisés ont une énergie typique de 10 à 50 keV

- Neutrons : on utilise la dualité onde-corpuscule :  $\lambda = h/p$ . Les neutrons sont en général produits avec une énergie de l'ordre du MeV, bien trop grande pour être utilisée pour de la diffraction. On les ralentit avec un modérateur (graphite, eau lourde), de façon à les amener à une énergie correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de l'Å. Ainsi  $p \sim \sqrt{3mkT}$  pour des neutrons thermalisés à la température  $T$ ; les neutrons thermiques ( $T = 300$  K,  $\lambda \sim 2.5 \cdot 10^{-9}/\sqrt{T}$ ) sont adaptés aux études de diffraction
- Microscopie électronique :  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me}}$ ; on utilise des électrons accélérés avec une énergie de l'ordre de 10 eV - 1 keV.

### 3.5.2 Construction d'Ewald

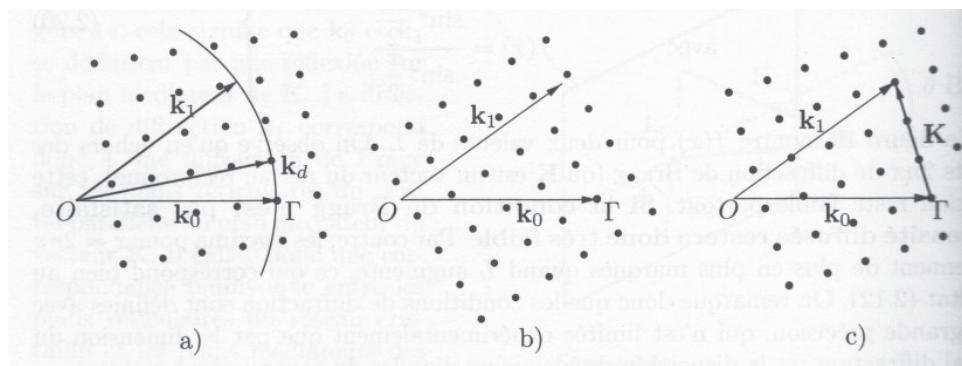


FIGURE 3.9 – Construction d'Ewald. On n'obtiendra une intensité diffractée que dans le cas c), après rotation de la sphère d'Ewald [cas a) et b)]; les notations sont un peu différentes de celles du texte.

Pour déterminer le réseau réciproque et donc le réseau de Bravais, il suffit donc de déterminer toutes les directions de l'espace pour lesquelles il y a diffraction de Bragg. Les vecteurs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  étant de mêmes normes, leurs extrémités appartiennent à une sphère dite sphère d'Ewald. Si on choisit pour origine  $O'$  du réseau réciproque le point correspondant à l'extrémité de  $\vec{k}_i$ , les directions de diffraction sont obtenues en déterminant les points du réseau réciproque situés sur la sphère d'Ewald. Ce sont des événements extrêmement rares.

Si on dispose d'un détecteur orienté dans la direction  $\vec{k}_f$ , par exemple, il n'y aura guère de diffraction dans cette direction. Si on fait tourner le cristal dans l'espace, l'espace réciproque tourne aussi autour de son origine  $O'$ , par construction des vecteurs du réseau

réciproque. On amènera ainsi des points du réseau réciproque sur la sphère. Pour contourner cette difficulté, il existe donc plusieurs méthodes expérimentales :

- La méthode du **cristal tournant** : c'est celle que l'on vient de décrire sommairement. En général, on fait tourner le cristal autour d'un axe de symétrie.
- L'utilisation d'un **rayonnement "blanc"** (méthode de Laüie), c'est à dire qui contient un continuum de longueurs d'ondes : c'est une étape intermédiaire car elle ne permet pas de déterminer les paramètres cristallins mais donne la symétrie du cristal
- L'utilisation de **poudres** (méthode de Debye et Scherrer) : une poudre un ensemble de petits monocristaux orientés dans toutes les directions. Le diagramme de diffraction obtenu aura une symétrie de révolution autour de l'axe du rayonnement incident. On observera des anneaux qui permettent de remonter aux paramètres de maille.

### 3.5.3 Réalisation pratique d'une expérience

Cette partie sera traitée essentiellement en cours.

On peut citer quelques références de sites internet.

#### Rayons X de laboratoire

Site du laboratoire de physique des solides : [www.lps.u-psud.fr](http://www.lps.u-psud.fr)

#### Diffraction par des neutrons

Site de la société française de neutronique : <http://www.sfn.asso.fr/Enseignement/CommentFaire.html>

Site de l'Institut Laüie Langevin (Grenoble) : <http://www.ill.eu/science-technology/why-use-neutrons/>

Site du Laboratoire Léon Brillouin : <http://www-lbb.cea.fr/>

#### Rayonnement synchrotron

Site du synchrotron Soleil : <http://www.synchrotron-soleil.fr/>, pages enseignant et grand public

#### Microscopie électronique