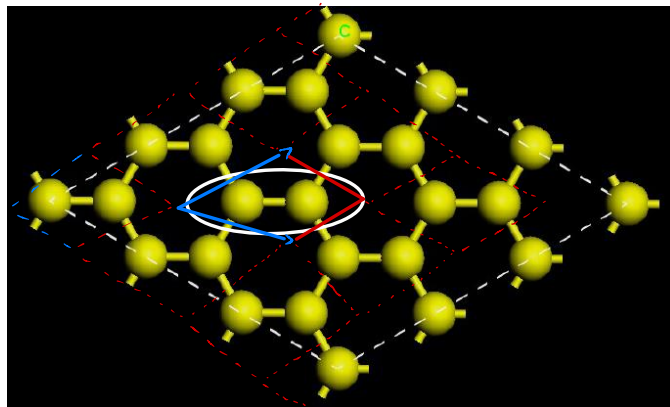


## TD 2. Cristallographie

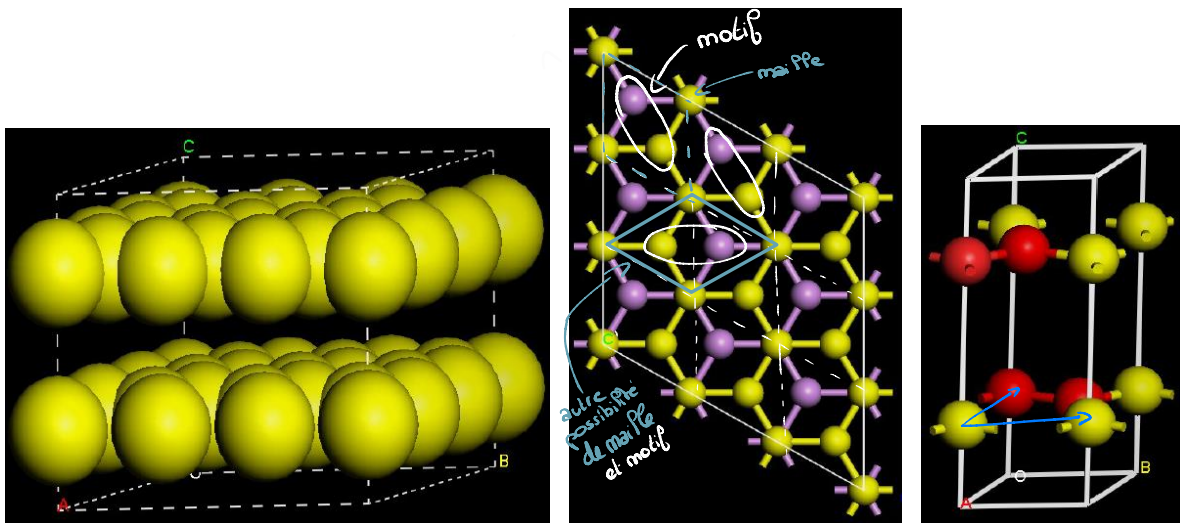
### A. Graphène et graphite

*Le graphène est un cristal bidimensionnel de carbone. Il a été isolé à partir du graphite en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov.*

1) La structure générale du graphène est représentée ci-dessous. La distance  $a$  entre atomes de carbone voisins vaut  $1.42\text{\AA}$ . **Indiquer les vecteurs de base du réseau, la maille élémentaire et le motif du graphène.**



2) Le graphite est un empilement de couches de graphène. Les figures ci-dessous présentent différentes vues du graphite. Les sphères jaunes sont des atomes de carbone. A gauche : vue de côté montrant la séparation des plans de graphène (les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals – indiquant la compacité de la structure). Au milieu : vue de dessus montrant la structure hexagonale des couches (inférieure en rose, supérieure en jaune). A droite : maille élémentaire du graphite – en rouge, les atomes du motif. La distance  $c$  entre plans de graphène est  $3.35\text{\AA}$  tandis que la distance  $a$  entre atomes de carbone voisins dans un plan de graphène vaut  $1.42\text{\AA}$ . **Vérifier la maille élémentaire et le motif du graphite.**

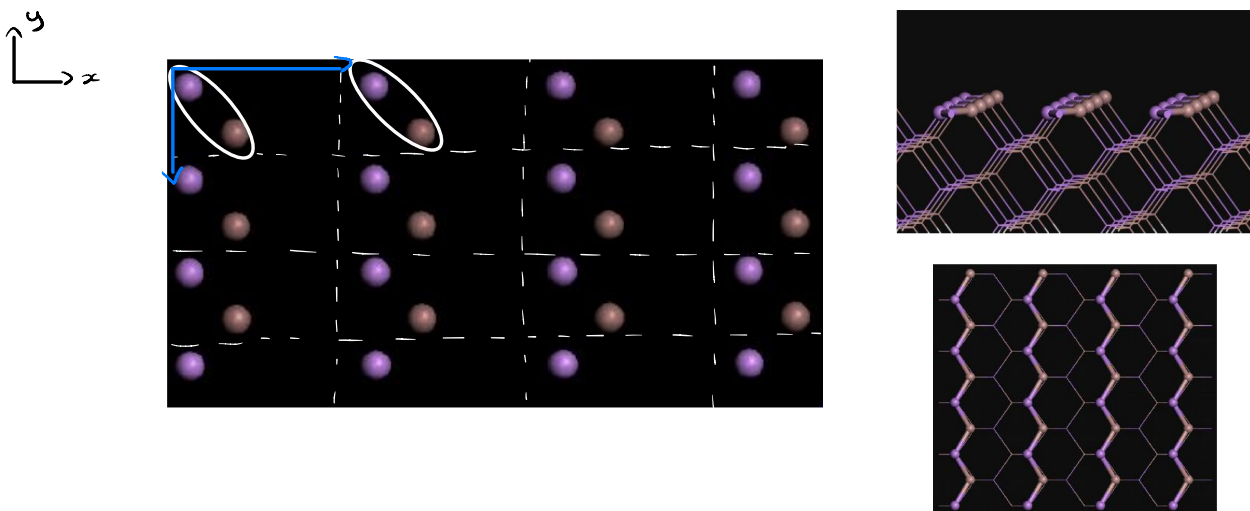


## B. Systèmes 2D

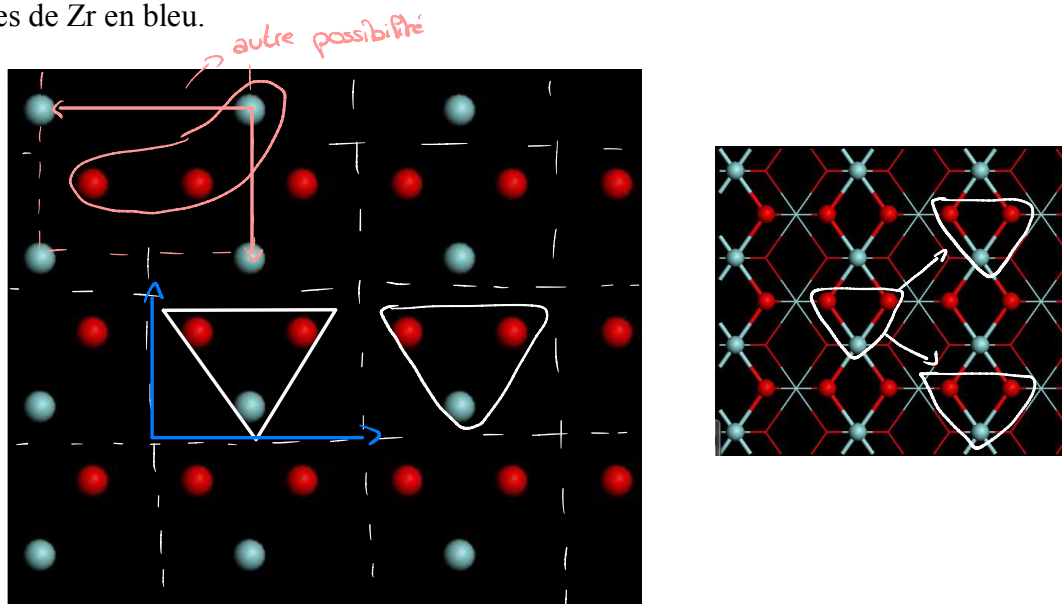
*Les cristaux bidimensionnels tels le graphène constituent des systèmes en deux dimensions. Les surfaces de cristaux constituent elles aussi des systèmes en deux dimensions dont on caractérise la cristallographie. Ces surfaces peuvent être observées à l'aide de microscopes à l'échelle atomique (cf TD 4).*

3) **Pour les surfaces suivantes, indiquer les vecteurs de base du réseau, la maille élémentaire et le motif.** La figure de gauche représente le réseau des atomes de surface. La/les figure(s) de droite donnent une vue de profil et de dessus du cristal complet (les atomes et liaisons représentés par des sphères et bâtons sont en surface)

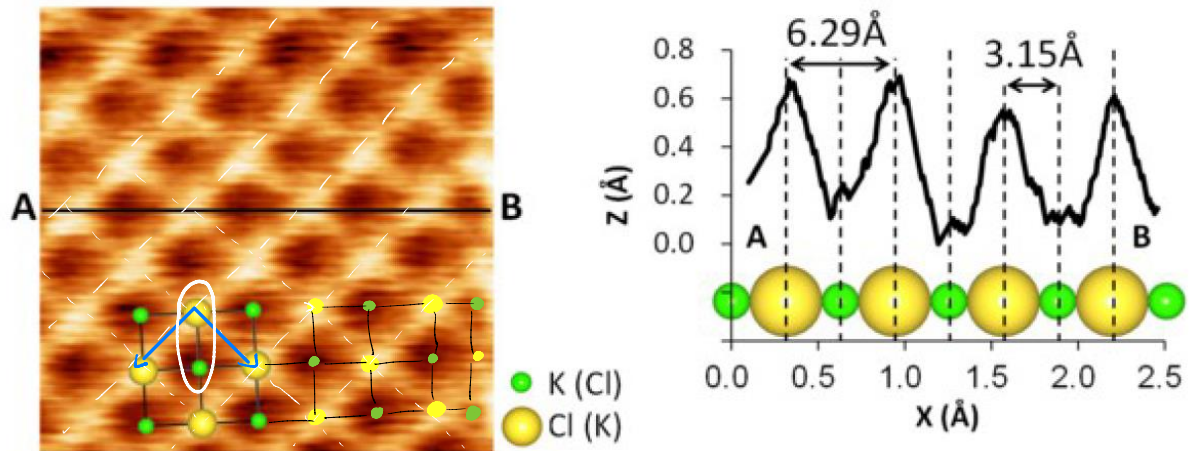
a) Surface (110) de GaAs : les atomes de Ga sont en marron, les atomes d'As en violet.



b) Surface (110) du  $\text{ZrO}_2$  (« oxyde de zirconium ») : les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de Zr en bleu.



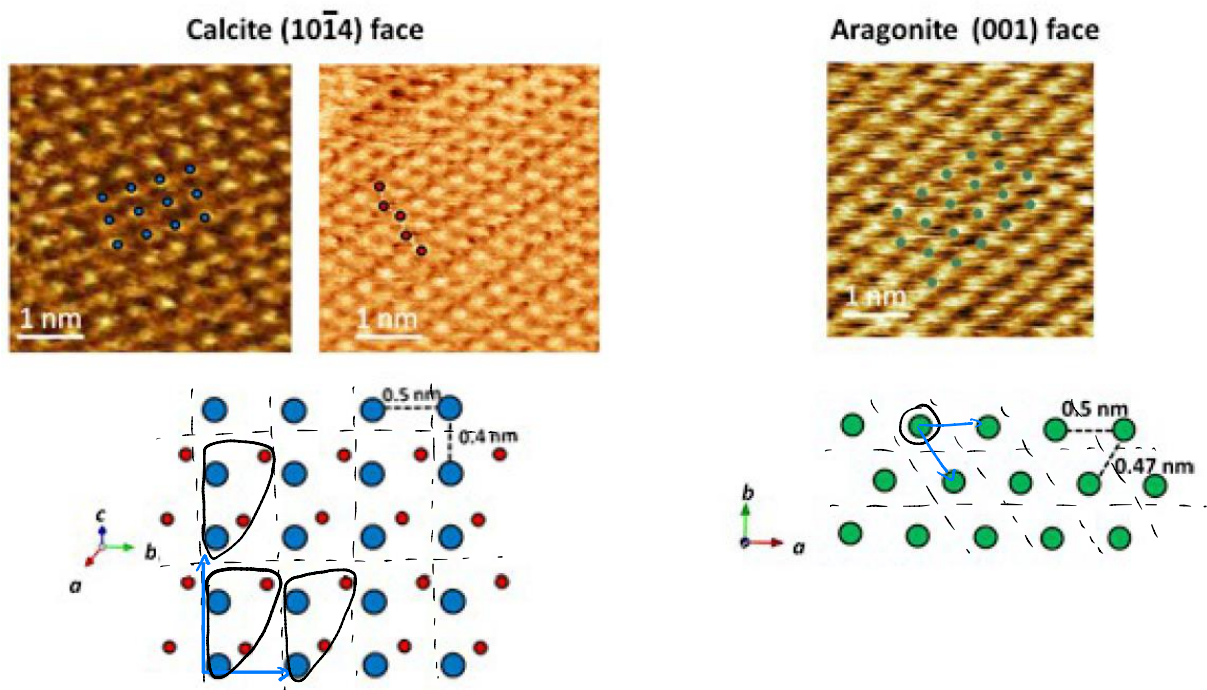
c) Image d'une surface (100) de KCl résolue atomiquement



(Figures issues de l'article : Atomic or molecular resolution investigation of soluble crystals in liquid by frequency modulation non-contact AFM » K.Nagashima et al. Poster at 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy)

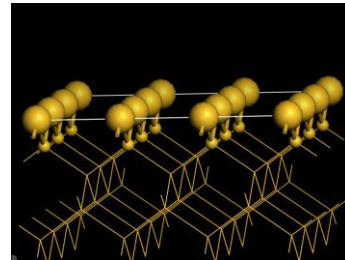
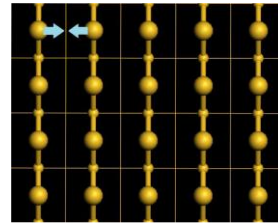
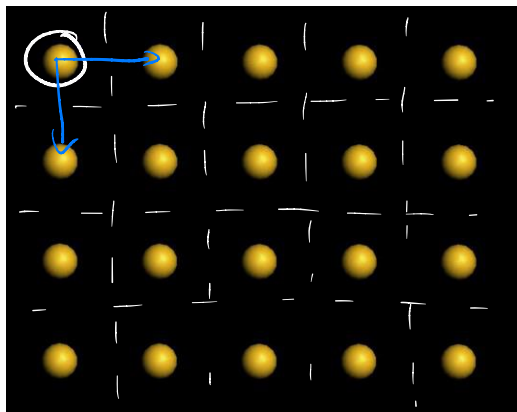
d) Surfaces de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , à gauche calcite (1014) et à droite aragonite (001)

Images expérimentales en haut et modèles obtenus en dessous (en bleu ou vert les atomes de calcium, en rouge ceux d'oxygène).



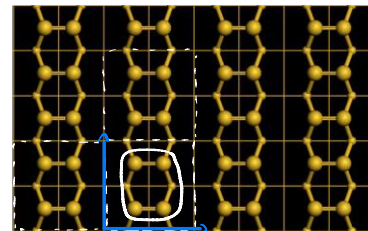
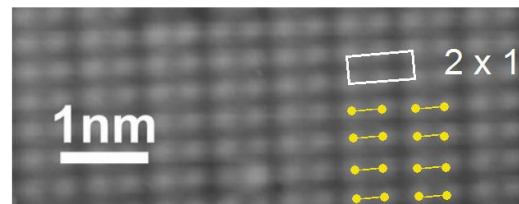
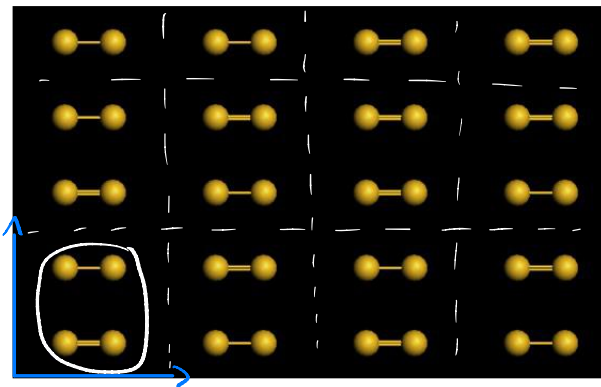
(Figures issues de l'article : Submerged atomic resolution imaging of calcium carbonate crystal surface , September 5, 2011 By Mikiko Tanifuji, National Institute for Materials Science)

e) Surface (100) du silicium : coupe simple du cristal 3D



f) Reconstruction de la surface (100) du silicium

En réalité, quand le cristal est coupé pour créer une surface, des liaisons sont physiquement coupées elles aussi, ce qui déstabilise les atomes de surface. Ces atomes se restabilisent, suivant les conditions ambiantes, en se réarrangeant dans la but de retrouver des liaisons. Ici, pour le silicium(100), les atomes se rapprochent 2 à 2 (voir flèches bleues sur la figure ci-dessus) pour créer une liaison (et un dimère). C'est ce qu'on appelle une reconstruction. Celle-ci donne lieu à un changement de la géométrie de la surface. L'image ci-dessous illustre la reconstruction de la surface (100) du silicium.

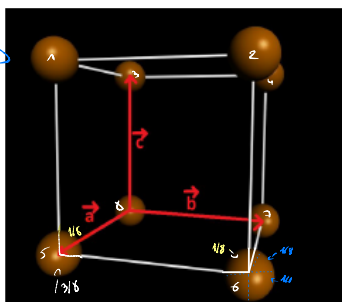


(Figures issues de l'article : Si(100) surfaces in a hydrogen-based process ambient, Henning Döscher, Anja Dobrich, Sebastian Brückner, Peter Kleinschmidt, and Thomas Hannappel APPLIED PHYSICS LETTERS 97, 151905 (2010))

## C. Systèmes cubiques

4) Question de cours. Les schémas ci-dessous représentent trois types de réseaux cubiques. Donner l'expression des vecteurs de base dans chaque cas. Comparer le nombre d'atomes de la maille élémentaire à celui de la maille cubique.

nb atome  
 $8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$



Cubique (c)

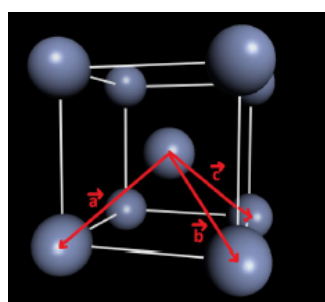
$$\vec{a} = a\vec{e}_1$$

$$\vec{b} = a\vec{e}_2$$

$$\vec{c} = a\vec{e}_3$$

$$V = a^3$$

$$V = a(\vec{b} \wedge \vec{c})$$



Cubique centré (cc)

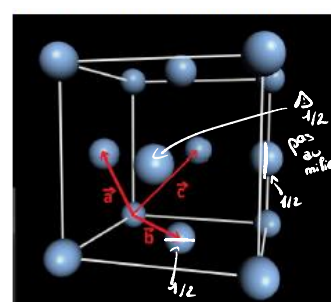
$$\vec{a} = \frac{1}{2}a\vec{e}_1 - \frac{1}{2}a\vec{e}_2 - \frac{1}{2}a\vec{e}_3$$

$$\vec{b} = \frac{1}{2}a\vec{e}_1 - \frac{1}{2}a\vec{e}_2 + \frac{1}{2}a\vec{e}_3$$

$$\vec{c} = -\frac{1}{2}a\vec{e}_1 + \frac{1}{2}a\vec{e}_2 - \frac{1}{2}a\vec{e}_3$$

$$V = a^3/2$$

$$1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2 \text{ atomes}$$



Cubique face centrée (cfc)

$$\vec{a} = \frac{1}{2}a\vec{e}_1 + \frac{1}{2}a\vec{e}_2$$

$$\vec{b} = \frac{1}{2}a\vec{e}_1 + \frac{1}{2}a\vec{e}_3$$

$$\vec{c} = \frac{1}{2}a\vec{e}_2 + \frac{1}{2}a\vec{e}_3$$

$$V = a^3/4$$

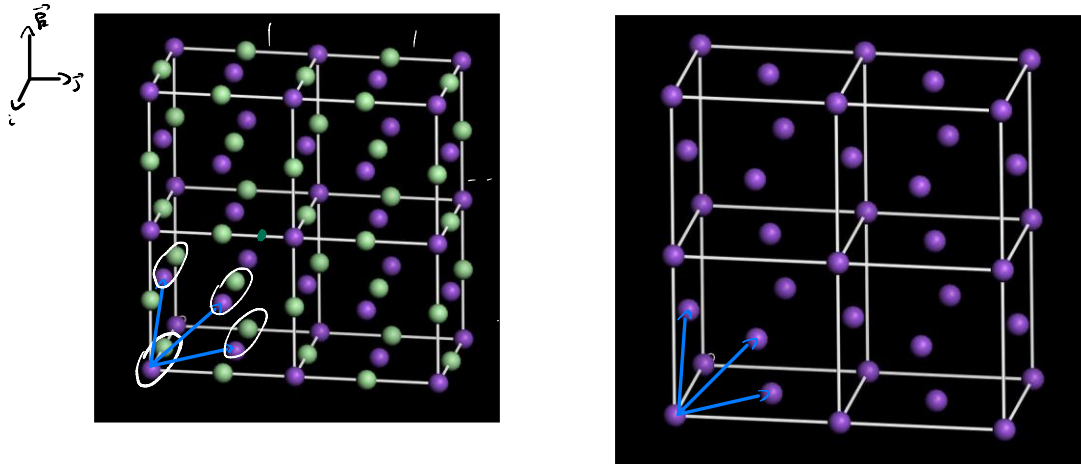
$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) \wedge \frac{a}{2}(\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_3) = \frac{a^3}{4}(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_3) = \frac{a^3}{4}(1+1) = \frac{a^3}{2}$$

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes}$$



### 5) Cristal de Chlorure de Sodium

Le cristal de NaCl est représenté ci-dessous, à gauche. Les atomes violets sont des Na et les atomes verts sont des Cl. La figure de droite représente le même cristal en ne gardant que les atomes Na. Soit  $a$  la longueur du côté des cubes blancs. **Indiquer les vecteurs de base du réseau et le motif.**



### 6) Structure du diamant et du sulfure de zinc (ZnS)

Ces deux structures sont très répandues : les semiconducteurs comme le germanium et le silicium cristallisent dans la structure cubique diamant. Les semiconducteurs III-V tels GaAs ou InP cristallisent dans la même structure que ZnS.

L'arrangement est décrit par l'interpénétration de deux sous réseaux, cubiques à faces centrées (arête du cube =  $a$ ), décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale de l'un des sous réseaux (voir cours). Dans le cas du diamant, les atomes des deux sous réseaux sont identiques. Dans le cas du sulfure de zinc (figure ci dessous), l'un des sous réseaux est constitué d'atomes d'un type (Zn par exemple) tandis que l'autre est constitué d'atomes de l'autre type (S dans l'exemple choisi).

**Pour le diamant puis pour ZnS, indiquer les vecteurs de base et le motif.**

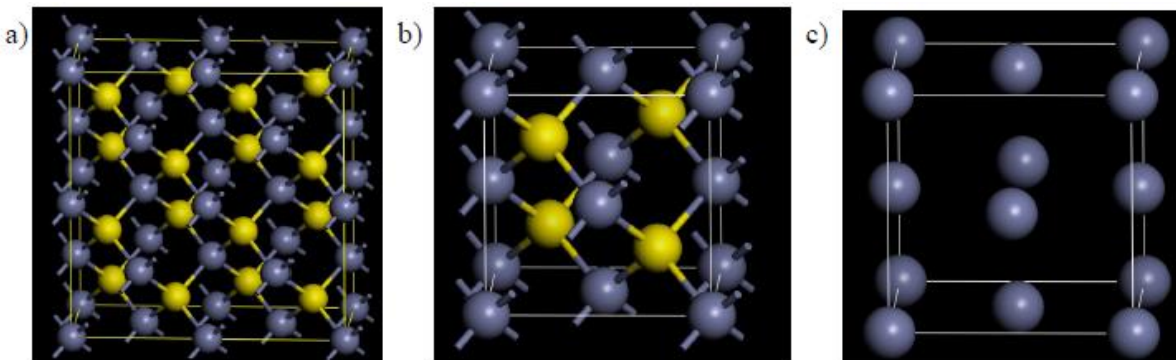


Figure : structure de ZnS. Atomes de soufre en gris, de zinc en jaune. a) vue avec liaisons d'un ensemble de mailles du cristal b) vue d'un cube de ZnS c) vue du même cube avec les seuls Zn.