

# Physique du solide et des cristaux

Propagation d'ondes dans la matière condensée



# Introduction

Sources :

- *Elements of X-Ray Diffraction*, B. Cullity ;
- *Solid State Physics*, N. Ashcroft, B. Meerman ; Anisimov, Y. Izyumov ;
- *Introduction to Solid State Physics*, C. Kittel ;
- *Electrons and Phonons*, J.M. Ziman.

En construction pour l'instant :

*Partie 1 (Cristallographie + RX) 90%*

*Partie 2 (Vibrations, phonons) 60%*

*Partie 3 (Modèles électroniques) 30%*

*Partie 4 (Défauts) 10%*

*Partie 5 (Transport d'électrons) 40%*



# Table des matières

## PARTIE I LE RÉSEAU CRISTALLIN

- 1 *Réseau cristallin* 11
- 2 *Réseau réciproque* 19
- 3 *Classification des réseaux cristallins* 27
- 4 *Diffusion des rayons X dans les cristaux* 39
- 5 *Méthodes expérimentales* 51

## PARTIE II VIBRATIONS DU RÉSEAU

- 6 *Théorie classique des vibrations harmoniques dans un cristal*  
63
- 7 *Quantification : les phonons* 71

## PARTIE III STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

- 8 *Modèle des électrons libres* 81
- 9 *Modèle des électrons dans un potentiel périodique* 87
- 10 *Modèle semiclassique : théorie des bandes* 89

## PARTIE IV DÉFAUTS

- 11 *Thermodynamique* 93
- 12 *Création de défauts par la présence d'ions étrangers* 97
- 13 *Transport* 99

## PARTIE V TRANSPORT ÉLECTRONIQUE

- 14 *Transport d'électrons : le modèle de Drude* 103
- 15 *Équations du mouvement* 107
- 16 *Concentration en porteurs intrinsèques* 115
- 17 *Conductivité due aux impuretés* 119
- 18 *La jonction p-n* 125

## PARTIE VI ANNEXES

- 19 *Structure du graphene* 131
- 20 *Historique de la matière condensée* 135
- Index* 143

*« Personnellement, si j'en étais resté aux impressions éprouvées à la suite des premières leçons de sciences de mes professeurs [...] si je n'avais pris un contact ultérieur ou différent avec la réalité, j'aurais pu penser que la science était faite, qu'il ne restait plus rien à découvrir, alors que nous en sommes à peine aux premiers balbutiements dans la connaissance du monde extérieur. »*

*Paul Langevin, 7<sup>e</sup> promotion*





PREMIÈRE PARTIE

# Le réseau cristallin



# 1 Réseau cristallin

En cristallographie, les cristaux sont définis par l'organisation des ions, qui est périodique au niveau microscopique. Longtemps dans l'histoire des sciences, l'idée selon laquelle l'organisation microscopique d'un matériau est similaire à l'organisation macroscopique est restée un postulat. Ce n'est qu'au début du 20<sup>e</sup> siècle que sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg utilisent des rayons X pour observer l'organisation des atomes dans les solides.

Avant de pouvoir étudier les différentes structures par diffraction des rayons X, il nous faut commencer par comprendre comment ceux-ci sont construits et les différentes notions qui y sont associées. Cette partie a pour objet de comprendre ces concepts et d'établir les différentes symétries.

## 1.1 Postulat de la cristallographie

En 1866, Bravais formule la loi des indices rationnels sous la forme suivante :

*Postulat de Bravais* Étant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace, de points autour desquels l'arrangement des atomes est le même qu'autour du point P, et ce avec la même orientation.

Ce postulat a été complété à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, simultanément et de manière indépendante par Schönflies et Fedorov :

*Postulat de Schönflies-Fedorov* Étant donné un point quelconque P dans un cristal, il existe dans le milieu une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace, de points autour desquels l'arrangement des atomes est le même qu'autour du point P, ou est une image de cet arrangement.

La différence par rapport au postulat de Bravais est que dans cette définition, il n'y a plus aucune exigence d'identité d'orientation autour des points équivalents. En outre, la notion d'image (symétrie par rapport à un point) y est introduite.

## 1.2 Systèmes de coordonnées

Puisque l'on étudie les réseaux cristallins, il est nécessaire de définir des vecteurs de base. Soient  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  des vecteurs formant une base. Celle-ci n'est pas nécessairement orthogonale, ni même normée. En revanche, on les choisit de sorte à former un trièdre direct.

Dans ce réseau, on peut définir la position d'un point  $A$  par son vecteur position  $\mathbf{r}_A$  :

$$\mathbf{r}_A = x_A \mathbf{a} + y_A \mathbf{b} + z_A \mathbf{c} \quad (1.1)$$

### 1.2.1 Vecteur primitif et rangées réticulaires

Dans un réseau, on appelle rangée réticulaire (ou direction d'un réseau), l'ensemble des droites parallèles qui passent par au moins deux nœuds du réseau.

Ces rangées réticulaires sont définies par un vecteur primitif  $\mathbf{t}$  tel que :

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1.2)$$

Dans cette équation, les indices de la rangée  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers premiers entre eux. Comme une rangée contient toujours au moins deux nœuds, le vecteur primitif  $\mathbf{t}$  de cette rangée est toujours un vecteur du réseau. Ce vecteur ne définit pas qu'une seule droite, mais une infinité de droites, toutes parallèles et équivalentes par translation du réseau.

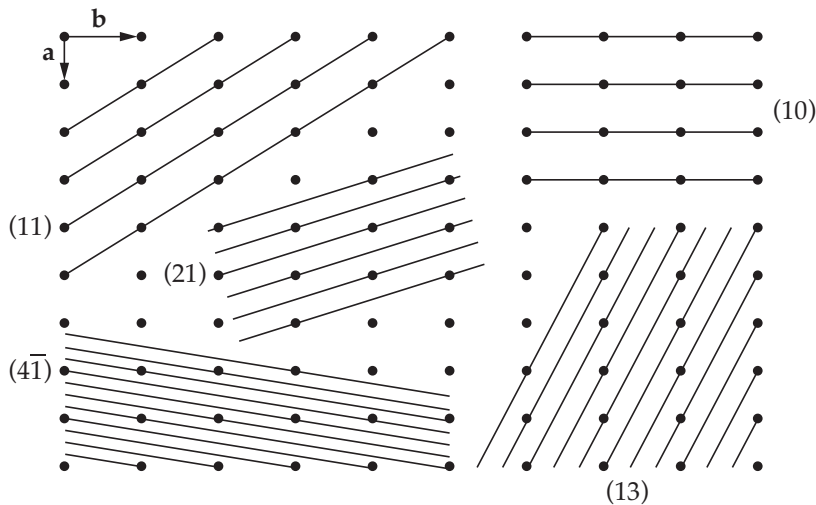


FIGURE 1.1 – Différentes rangées réticulaires possibles dans un réseau 2D

On peut écrire une rangée réticulaire avec ses indices entre crochets :  $[uvw]$ . Si une des composantes est négative, elle est notée avec "-", comme par exemple  $[\bar{1}20]$ .

Il vient alors, de façon évidente que les propriétés des vecteurs peuvent s'appliquer sur les vecteurs primitifs associés aux rangées réticulaires. Par exemple, si  $[u_1v_1w_1]$  et  $[u_2v_2w_2]$  sont orthogonales, le produit scalaire de leurs vecteurs primitifs est nul :  $\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{t}_2 = 0$ . De plus,  $[uvw]$  et  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$  désignent la même rangée.

### 1.3 Réseau de Bravais

La notion de *réseau de Bravais* est un concept assez fondamental dans la description d'un solide cristallin. Il définit une structure cristalline, dans laquelle les unités répétées du cristal s'arrangent. Les unités en elles-mêmes peuvent être de simples atomes, mais aussi des groupes d'atomes, des molécules, des ions, etc.

Le réseau de Bravais ne définit que la géométrie de la structure périodique, peu importe l'échelle d'observation, et peu importe la taille de la structure.

On peut en trouver deux définitions équivalentes :

1. c'est l'ensemble des points  $R$  tels que  $R = m_1a_1 + m_2a_2 + m_3a_3$  (en 3D) où  $a_1, a_2, a_3$  sont les vecteurs élémentaires du cristal ;
2. c'est un réseau infini de points discrets avec un arrangement et une orientation qui sont exactement les mêmes, peu importe le point duquel elles sont vues.

Par conséquent, tout nœud que l'on translate d'un certain vecteur  $\mathbf{R}$ , se retrouve être aussi un nœud.

Les vecteurs  $a_i$  qui apparaissent dans la définition 1 d'un réseau de Bravais sont appelés des vecteurs primitifs. On dit qu'ils sont générateurs du réseau.

Attention, dans un réseau de Bravais, il ne doit pas y avoir que l'arrangement des atomes qui doit être conservé, mais aussi l'orientation qui doit rester, en chaque point du réseau de Bravais, identique. Par exemple le motif alvéolaire 2D (figure 1.3) ne forme pas un réseau de Bravais. En effet, l'orientation n'est pas la même si on se place en un point et en un autre.

Par définition, comme tous les points sont équivalents, un réseau de Bravais est infini. Les vrais cristaux sont, bien entendu, finis, mais on les considère suffisamment grands pour dire que tous les points sont tellement loins de la surface qu'ils ne sont pas affectés par l'existence de bords.

### 1.4 Exemples de réseaux simples, assemblage de sphères dures

Des deux définitions d'un réseau de Bravais, la première (1) est mathématiquement plus précise et est le point de départ évident pour tout travail analytique. Cependant, elle implique plusieurs propriétés. En particulier, pour tout réseau de Bravais, le choix de vecteurs

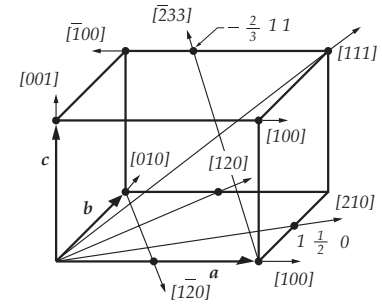


FIGURE 1.2 – Représentation de différentes rangées réticulaires dans une maille 3D

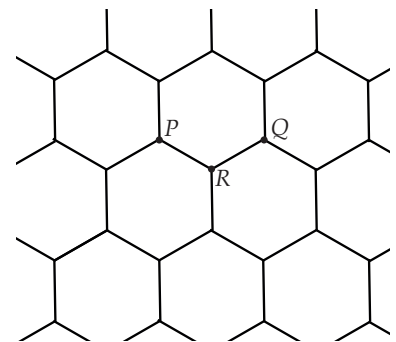


FIGURE 1.3 – Réseau 2D en structure alvéolaire : il ne forme pas un réseau de Bravais. En effet, si le réseau a la même apparence lorsqu'il est vu du point P ou Q, son orientation subit une rotation de  $180^\circ$  du point R.

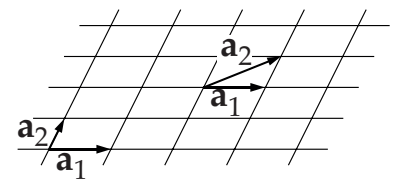
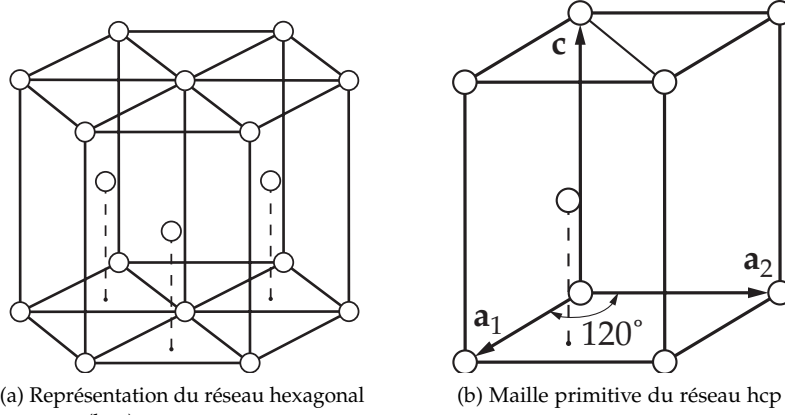


FIGURE 1.4 – plusieurs choix possibles de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais 2D

primitifs n'est jamais unique ; il y a en fait une infinité de vecteurs de Bravais qui ne sont pas équivalents. Cette section donne quelques exemples simples de réseaux, basés sur le modèle dit des *sphères dures*, qui consiste à considérer chacun des atomes comme s'il s'agissait de boules de billard : pas d'interaction électrostatique entre eux, un potentiel nul à une distance supérieure au rayon d'une boule, infini pour les distances inférieures aux rayons.

#### 1.4.1 Réseau hexagonal compact

Si elle ne forme pas un réseau de Bravais, la structure hexagonale compacte est une des plus importantes. Une trentaine d'éléments cristallisent dans cette structure parce qu'elle minimise l'énergie en étant la plus compacte possible.



Le réseau de Bravais de cette structure est hexagonal simple, qui est donné en superposant deux réseaux de triangles l'un au dessus de l'autre. L'empilement est réalisé suivant la direction  $c$ . Les trois vecteurs primitifs sont :

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}, \quad \mathbf{c} = c\hat{z} \quad (1.3)$$

Les deux premiers vecteurs génèrent un réseau triangulaire dans le plan  $(x, y)$ . Le troisième vecteur crée l'empilement de ces deux réseaux l'un au dessus de l'autre.

Cette structure hexagonale compacte est la plus compacte dans la considération de sphères dures. Par exemple, si on empile des boules de billard, on va former spontanément une structure hexagonale compacte, dont le paramètre  $c$  sera égal à :

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}a = 1.63299a \quad (1.4)$$

La densité est alors :

$$d = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.74 \quad (1.5)$$



FIGURE 1.5 – empilement de sphères dures : réseau hexagonal compact

FIGURE 1.6 – Construction d'un réseau hexagonal compact

Dans certains cas, la structure électronique des molécules ne permet pas de se placer dans le modèle des sphères dures. Dans ce cas, l'arrangement peut prendre différentes formes.

#### 1.4.2 Réseau cubique simple

Le réseau cubique simple (on verra plus tard qu'il s'agit du système cubique primitif  $P$ ) se forme en fait assez rarement : parmi les 118 éléments, seule la phase  $\alpha$  du polonium est connue pour cristalliser en réseau cubique simple dans des conditions normales de température et de pression. Ce réseau est pourtant assez simple à comprendre et permet de générer les autres réseaux cubiques.

Dans le système cubique, le réseau est généré par des vecteurs  $a\hat{x}, a\hat{y}$  et  $a\hat{z}$ . C'est la forme la plus simple d'un réseau de Bravais.

#### 1.4.3 Réseau cubique centré

Ajoutons maintenant un point supplémentaire au centre de ce réseau cubique simple. Ce point peut être vu à la fois comme le centre d'une maille cubique, ou comme le sommet d'une autre maille cubique, dans lequel les sommets de la première maille deviennent des centres. On vient de former un réseau cubique centré.

L'ensemble des vecteurs primitifs devient ici :

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (1.6)$$

On considère généralement un ensemble de vecteurs primitifs moins intuitifs, mais plus utiles de façon analytique :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (1.7)$$

Ce système est très important parce qu'un très grand nombre d'éléments cristallisent dans cette forme.

La densité d'un réseau cubique centré est :

$$d = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.68 \quad (1.8)$$

#### 1.4.4 Réseau cubique faces-centrées

Considérons maintenant l'ajout, au centre de chaque face du réseau cubique, d'un nouveau point. On peut penser ici que l'ajout de ces six nouveaux points par maille cubique les rendent tous non équivalents. En fait, si on se place dans le cube formé par chacun des points aux centres des faces, on retrouve encore une fois la même structure : le réseau cubique faces-centrées est un exemple de réseau de Bravais. Il s'agit du réseau cubique faces-centrées.

Un exemple de vecteurs primitifs d'un réseau cubique faces-centrées peut-être défini par :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (1.9)$$

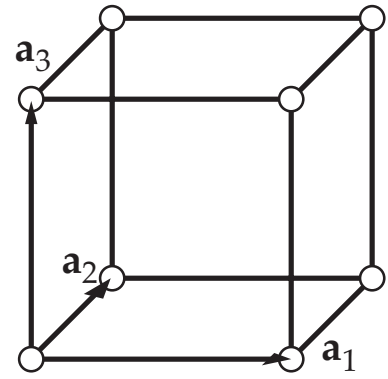


FIGURE 1.7 – Réseau cubique simple le système de vecteurs primitifs

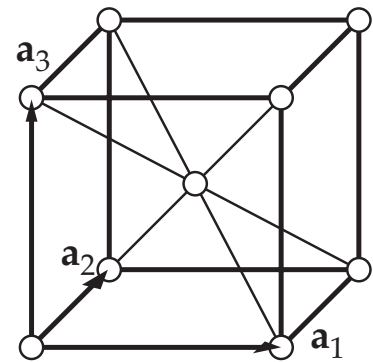


FIGURE 1.8 – Réseau cubique centré avec le système de vecteurs primitifs

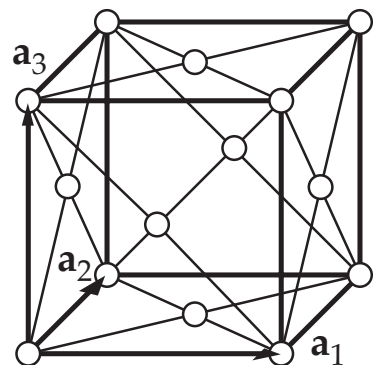


FIGURE 1.9 – Réseau cubique faces-centrées avec le système de vecteurs primitifs commun

La densité d'un réseau cubique faces-centrées est :

$$d = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.74 \quad (1.10)$$

Cette densité est la même que pour l'hexagonal compact. Pour cette raison, on appelle parfois le cubique faces-centrées *cubic compact*. Une trentaine d'éléments cristallisent naturellement en structure cubique à faces centrées.

## 1.5 Mailles usuelles

### 1.5.1 Coordinence

Dans un réseau de Bravais, on appelle les plus proches voisins les points qui sont les plus proches d'un point donné. Comme, par définition, un réseau de Bravais est périodique, chaque point du réseau a le même nombre de plus proches voisins. Ce nombre devient alors une propriété du réseau, appelé *nombre de coordination* ou *coordinence*.

Par exemple, un réseau cubique simple a une coordinence de 6, un cubique centré, de 8 et un cubique faces-centrés de 12. Cette notion de coordinence peut également être étendue à tout réseau qui n'est pas un réseau de Bravais, à condition que les points du réseau aient tous le même nombre de plus proches voisins.

### 1.5.2 Maille primitive

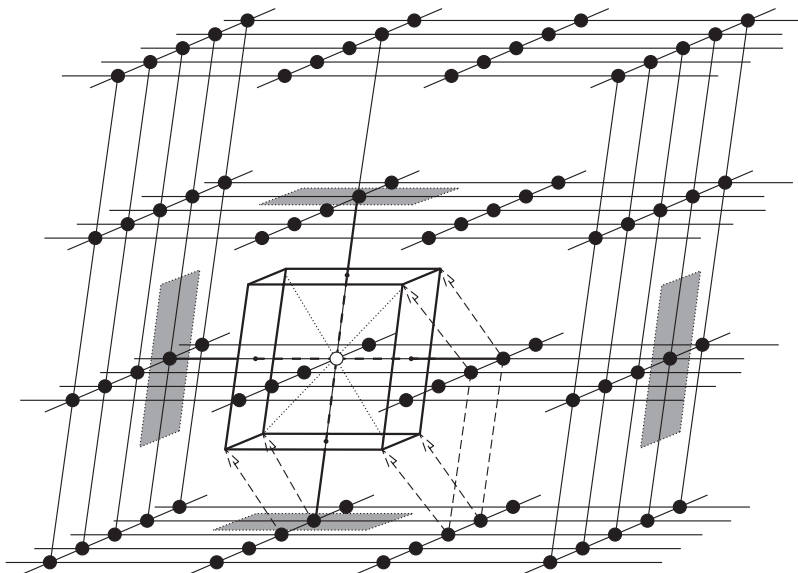


FIGURE 1.10 – Dans ce réseau, la maille primitive peut être délimitée par 8 sphères noires. Elle peut également être traduite ; on a toujours une maille primitive.

Prenons un volume d'espace du réseau. S'il peut être traduit par chacun des vecteurs du réseau de Bravais et compléter l'espace tout entier sans se superposer avec lui-même ni laisser de vide, alors on appelle ce volume une *maille primitive*. L'espace cristallin peut alors



être considéré comme un ensemble de mailles primitives analogues qui pavent l'espace sans créer de lacune.

Il est intéressant de remarquer qu'une maille primitive n'est jamais unique : il y a toujours plusieurs façon de la choisir, comme présenté sur la figure 1.10.

Une maille primitive doit contenir exactement un nœud du réseau. En conséquence, si  $n$  est la densité de points dans le réseau et  $v$  le volume de la maille primitive, il vient que  $nv = 1$ , soit  $v = \frac{1}{n}$ . On vient de montrer que peu importe le choix de maille primitive que l'on fait, celle-ci aura toujours le même volume.

### 1.5.3 Cellule de Wigner-Seitz

Dans un réseau de Bravais, on peut toujours trouver une maille unitaire qui possède la symétrie totale du réseau. Un de ces choix a été *normalisé* ; il s'agit de la *cellule de Wigner-Seitz*.

La cellule de Wigner-Seitz sur un nœud du réseau est la région de l'espace qui est plus proche de ce nœud que de n'importe quel autre nœud du réseau. La figure 1.11 montre la construction d'une cellule de Wigner-Seitz. La figure 1.12 présente deux exemples de cellules de Wigner-Seitz pour un réseau cubique centré et un cubique-faces-centrées.

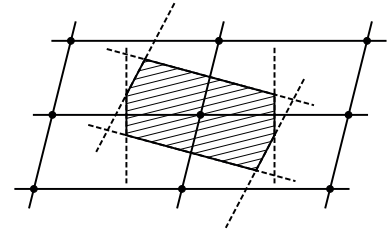


FIGURE 1.11 – Construction de la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau quelconque 2D

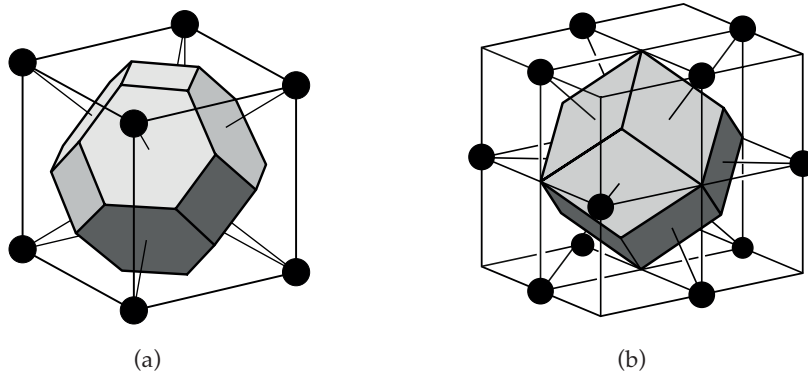


FIGURE 1.12 – Cellules de Wigner-Seitz pour un cubique centré (a) et un cubique faces-centrées (b). Pour le réseau cubique faces-centrées, la maille représentée n'est pas la maille conventionnelle.

Certaines propriétés découlent de cette définition. En particulier, la cellule de Wigner-Seitz a toujours les mêmes symétries que le réseau de Bravais.

On note que pour la construire, on peut retracer les lignes qui relient les points entre eux, et les bisectrices forment les limites de la cellule de Wigner-Seitz.

### 1.5.4 Maille conventionnelle

Dans certain cas, utiliser des mailles primitives n'est pas toujours pertinent. Par exemple, dans le cas du réseau cubique faces-centrées que l'on verra plus tard (figure 3.4), le cube est une maille conventionnelle qui n'est pas primitive.

Une maille conventionnelle est une région qui, translatée des sous-vecteurs du réseau de Bravais, peut remplir l'espace sans se recouvrir avec elle-même. Celle-ci est généralement choisie plus grande que la maille primitive, ce qui permet de retrouver visuellement les bonnes symétries.

## 2 Réseau réciproque

Il est assez facile de s'imaginer le réseau direct présenté dans la section 1 pour un cristal classique, car il correspond à l'agencement des atomes dans celui-ci. En revanche, dès que l'on souhaite pousser un peu l'étude de structures périodiques, on a besoin d'une autre représentation du cristal : dans l'*espace réciproque*. Ce *réseau réciproque* va jouer un rôle fondamental dans les études analytiques, que ce soit pour la structure électronique ou pour la résolution d'une structure par diffraction des rayons X.

L'objectif de cette section est donc de décrire la géométrie de l'espace réciproque et de présenter quelques implications élémentaires liées à cette définition. Il n'est pas question ici de donner une vision exhaustive de ce qu'est l'espace réciproque, mais plutôt d'introduire les concepts qui permettent de mieux comprendre la diffraction des rayons X ou l'étude des structures électroniques des cristaux.

### 2.1 Définition du réseau réciproque

#### 2.1.1 Définition

Soit un réseau de Bravais constitué d'un ensemble de points  $\mathbf{R}$ , et une onde plane  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Dans le cas général ( $\mathbf{k}$  quelconque), l'onde plane que nous venons de définir n'a pas la périodicité du réseau de Bravais. Il existe cependant un choix de  $\mathbf{k}$  qui aura cette périodicité : celui-ci définit le réseau réciproque :

*Définition* L'ensemble des vecteurs d'ondes  $\mathbf{K}$  qui résultent en une onde plane avec la périodicité d'un réseau de Bravais donné est appelé réseau réciproque.

Cette définition est équivalente à la propriété suivante :  $\mathbf{K}$  appartient au réseau réciproque d'un réseau de Bravais de points  $\mathbf{R}$  si et

seulement si :

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (2.1)$$

Il vient alors que :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad (2.2)$$

Cette relation est fondamentale. On peut alors donner les descriptions suivantes, basées sur le volume de la maille :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V} \quad (2.3)$$

dans lesquelles  $\mathbf{a}_i$  est un vecteur du réseau direct et  $\mathbf{b}_i$  du réseau réciproque. le volume de la maille  $V$  peut être écrit avec le produit mixte  $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ .

On utilise également une formulation équivalente, basée sur le produit scalaire :

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_i^j \quad (2.4)$$

Cette équation est absolument fondamentale et nous permet, dans la plupart des cas, de calculer le réseau de Bravais sans avoir à faire le calcul fastidieux du volume puis du produit tensoriel.

Puisque l'espace de Bravais de départ est l'espace des longueurs réelles, l'espace réciproque est de dimension  $1/L$ . En outre, si  $v$  est le volume d'une maille primitive dans le réseau direct, alors la maille primitive du réseau réciproque aura un volume égal à  $\frac{(2\pi)^3}{v}$ .

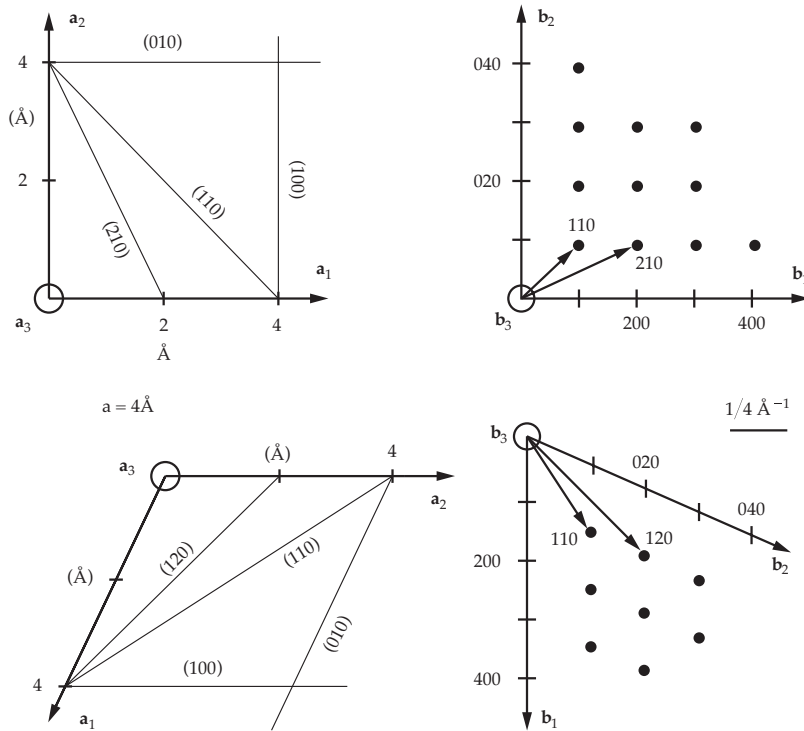


FIGURE 2.1 – Illustration de réseaux cristallins (gauche) et des réseaux réciproques correspondants (droite), pour un système cubique (en haut) et un système hexagonal (en bas)

### 2.1.2 Réseau de Bravais

Dans cette partie, nous allons montrer que le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est également un réseau de Bravais. Pour cela, considérons  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  un ensemble de vecteurs primitifs du réseau direct.

Soit  $\mathbf{k}$  un vecteur quelconque du réseau réciproque. Écrivons le comme une combinaison linéaire des  $\mathbf{b}_i$ , et de la même manière,  $\mathbf{R}$  comme la combinaison linéaire des  $\mathbf{a}_j$  :

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.6)$$

En effectuant le produit scalaire, on trouve :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) \quad (2.7)$$

Si on veut vérifier la définition (équation 2.1), il est nécessaire que  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$  soit égal à  $2\pi$  fois un entier, pour tout choix d'entiers  $n_i$ . Dès lors, il faut que les coefficients  $k_i$  soient eux-même des entiers. Par conséquent, le réseau réciproque est un réseau de Bravais et les  $\mathbf{b}_i$  peuvent être considérés comme des vecteurs primitifs du réseau réciproque.

## 2.2 Plans réticulaires

Les vecteurs du réseau réciproque et les plans passant par les nœuds du réseau direct sont reliés par la notion de plans réticulaires. Cela deviendra très important dans la théorie de la diffraction. Nous décrivons ici cette relation par la géométrie.

### 2.2.1 Définition

Considérons un réseau de Bravais. Un plan réticulaire est défini comme un plan qui contient au moins trois nœuds du réseau non alignés. Comme le réseau de Bravais est invariant par translation, n'importe quel plan qui correspond à cette définition contient lui-même un infini de nœuds. Ceux-ci forment un réseau de Bravais bi-dimensionnel dans ce plan. Ces plans sont définis pour n'importe quel réseau de Bravais, qu'il soit dans l'espace réel ou réciproque.

On peut alors définir des familles de plans réticulaires, qui forment un ensemble de plans parallèles, équidistants, et qui contiennent à eux tous les points d'un réseau de Bravais. Chaque plan réticulaire est un élément de cette famille. Le réseau réciproque apporte un moyen facile de classer toutes les familles possibles de plans réticulaires, qui sont inclus dans le théorème suivant :

*Théorème* Pour une famille donnée de plans réticulaires, séparés d'une distance  $d$ , il existe au moins un vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à ce plan. Le plus court d'entre eux a une longueur de  $2\pi/d$ .

*Réciproque* Pour tout vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{K}$ , il y a une famille de plans réticulaires normaux à  $\mathbf{K}$  et séparés d'une distance  $d$ , où  $2\pi/d$  est la longueur du plus petit vecteur du réseau réciproque parallèle à  $\mathbf{K}$ .

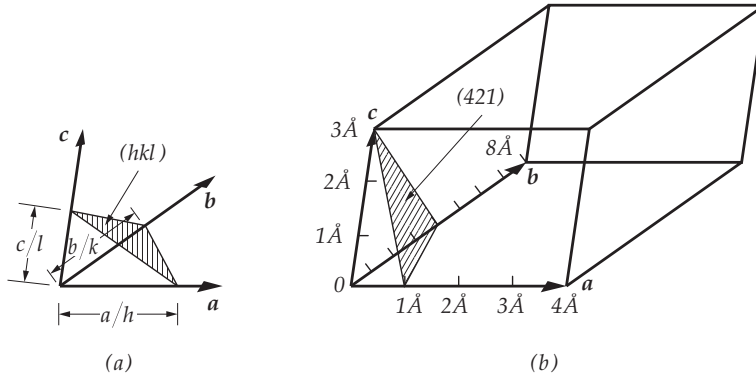


FIGURE 2.2 – Plans réticulaires indexés par les indices de Miller correspondants. (a)  $x_P = 1/h$ ,  $y_P = 1/k$ ,  $z_P = 1/l$ . (b)  $x_P = 1/4$ ,  $y_P = 1/2$ ,  $z_P = 1$

Un plan réticulaire  $P$  est défini par son intersection avec les axes du système de coordonnées, comme présenté sur la figure 2.2. Les coordonnées des points d'intersection sont  $(x_P, 0, 0)$ ,  $(0, y_P, 0)$  et  $(0, 0, z_P)$ . Comme le plan  $P$  contient des nœuds du réseau, les coordonnées  $x_P, y_P$  et  $z_P$  sont des nombres rationnels. Si un plan est parallèle à un axe du système de coordonnées, son intersection avec cet axe a lieu à l'infini : la coordonnée correspondante est notée  $\infty$ .

Un plan réticulaire est indexé par les indices  $h, k$  et  $l$  entre parenthèses :  $(hkl)$ . Il ne s'agit pas directement des coordonnées  $x_P, y_P$  et  $z_P$  des points d'intersection du plan avec les axes :  $h, k$  et  $l$  sont des nombres entiers que nous allons définir plus en détail. Comme pour les rangées réticulaires, si un indice est négatif, il est symbolisé avec un trait au dessus.

### 2.2.2 Indices de Miller

Pour assurer la correspondance entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles de plans réticulaires, nous avons défini une indexation  $h, k, l$ . Ces indices sont appelés *indices de Miller* et sont définis par la réciproque de l'intersection des plans avec les axes cristallographiques. Si les indices de Miller d'un plan sont  $(hkl)$  (écrits entre parenthèses), alors le plan intersecte les axes en  $1/h$ ,  $1/k$  et  $1/l$ . Si la maille a des côtés de longueur  $a$ ,  $b$  et  $c$ , alors le plan intersecte celle-ci en  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ , comme présenté dans la figure 2.2. Comme il y a une infinité de plans réticulaires parallèles entre eux, on choisit généralement les indices de Miller les plus petits possibles, et ils définissent cette famille complète de plans réticulaires parallèles.

Comme nous l'avons dit précédemment, pour un plan parallèle à un axe, la coordonnée de l'intersection est infinie. L'indice de Miller correspondant est 0. Si un plan intersecte un axe en une coordonnée négative, on note cette coordonnée, encore une fois avec une barre au

dessus. En plus de cela, les plans  $(nh\ nk\ nl)$  sont parallèles aux plans  $(hkl)$  et en sont séparés d'une distance  $d = \frac{1}{n}$

En outre, un plan réticulaire défini par les indices de Miller  $h, k$  et  $l$  est normal au vecteur du réseau réciproque  $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ .

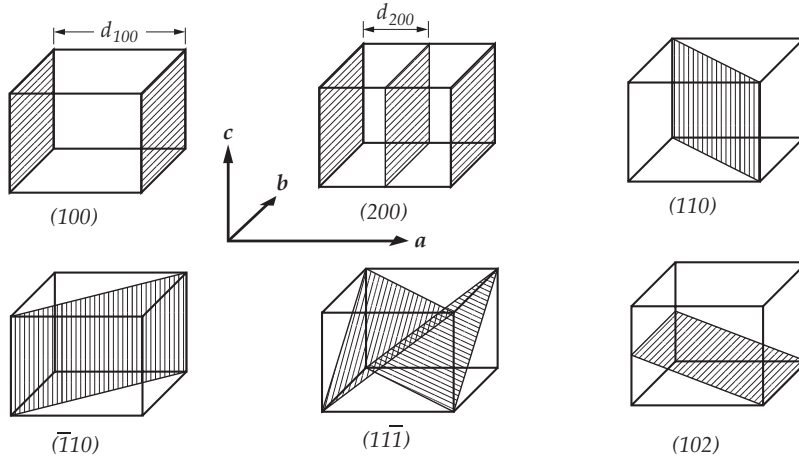


FIGURE 2.3 – Indices de Miller de plans du réseau. La distance  $d_{hkl}$  correspond à l'espacement entre chacun de ces plans

Par définition, comme chaque vecteur du réseau réciproque est une combinaison linéaire des trois vecteurs primitifs avec des coefficients entiers, les indices de Miller sont toujours des entiers.

### 2.3 Zones de Brillouin

Nous avons introduit précédemment le concept de *cellule de Wigner-Seitz*. Dans le réseau réciproque, on appelle *première zone de Brillouin* la cellule de Wigner-Seitz. Même si la première zone de Brillouin et la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque correspondent aux mêmes concepts, la première n'existe que dans le réseau réciproque.

Les zones de Brillouin donnent une interprétation géométrique des conditions de la diffraction que l'on étudiera plus tard.

La première zone de Brillouin pour un cristal cubique centré (figure 2.4) a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz d'un cristal cubique à faces centrées, car le réseau réciproque d'un cristal cubique centré est un cristal cubique à faces centrées. Sur la figure 2.4, les points de symétrie élevée sont représentés par les lettres  $K, L, \Gamma, X$ , etc. L'espace réciproque du réseau cubique centré est défini par :

$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{y} + \hat{z}) \quad (2.8)$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{z} + \hat{x}) \quad (2.9)$$

$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.10)$$

De la même façon, la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (figure 2.5) a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz d'un cristal cubique centré. Le réseau réciproque est défini par :

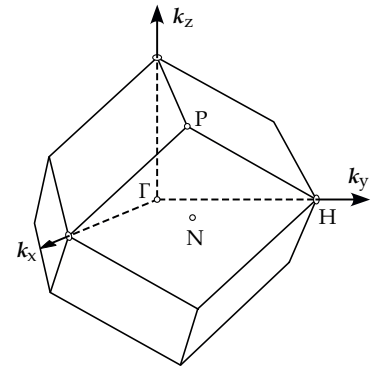


FIGURE 2.4 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique centré

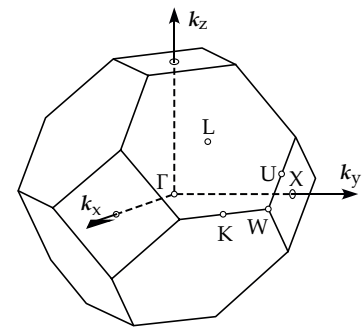


FIGURE 2.5 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique faces-centrées

$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (2.11)$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad (2.12)$$

$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (2.13)$$

On peut généraliser la notion de zone de Brillouin à  $n$ . Remarquons que la première zone de Brillouin délimite l'ensemble des points de l'espace réciproque qui peuvent être atteints depuis l'origine sans traverser de plan bissecteur (également appelés plans de Bragg).

Le seconde zone de Brillouin correspond à l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine en traversant un plan de Bragg. Ainsi, on peut généraliser cela : la  $n^{\text{e}}$  zone de Brillouin est l'ensemble des points qui peuvent être atteints en traversant  $(n-1)$  plans de Bragg.

Une zone de Brillouin est une maille primitive du réseau réciproque. Par conséquent, le volume de la  $n^{\text{e}}$  zone de Brillouin est égal au volume de la première zone. Pour le voir, on peut représenter en schéma de zone réduite les zones de Brillouin. Il faut donc découper les parties de la  $n^{\text{e}}$  zone de Brillouin qui sortent de la maille primitive usuelle, et les replacer à l'intérieur, comme présenté sur la figure 2.7.

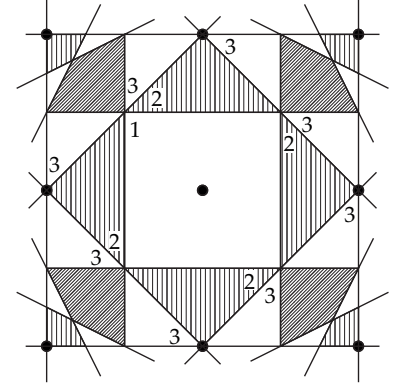
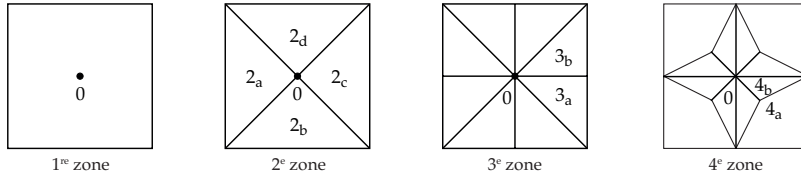


FIGURE 2.6 – Illustration des 3 premières zones de Brillouin, contenues dans les plans de Bragg représentés pour un carré de côté  $2b$  ( $b = 2\pi/a$  pour un réseau carré 2D).

FIGURE 2.7 – Représentation des 4 premières zones de Brillouin dans un schéma de zone réduite (les parties sont translatées d'un vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque. Les surfaces des zones sont identiques.

## 2.4 Exemple : réseau réciproque à deux dimensions

L'exercice consiste à considérer un réseau oblique à deux dimensions, dont les vecteurs de base rapportés à un repère orthonormé  $(\hat{x}, \hat{y})$  sont :

$$\mathbf{a} = 2\hat{x}, \quad \mathbf{b} = \hat{x} + 2\hat{y} \quad (2.14)$$

Soient  $A$  et  $B$  les vecteurs de base du réseau réciproque.

On peut écrire, à partir de la relation 2.4 :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{A}_j = 2\pi \delta_i^j \quad (2.15)$$

Ce qui, en réécrivant les vecteurs, se traduit par :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{A} = 2\pi = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = 2A_x$$



$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{A} = 0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = A_x + 2A_y$$

Soit

$$A_y = -\frac{A_x}{2} = -\frac{\pi}{2}$$

et

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{B} = 0 = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \end{pmatrix} = 2B_x$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{B} = 2\pi = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \end{pmatrix} = B_x + 2B_y$$

Soit

$$B_y = \pi$$

On obtient alors les vecteurs primitifs  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  du réseau réciproque :

$$\mathbf{A} = \pi\hat{\mathbf{x}} - \frac{\pi}{2}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{B} = \pi\hat{\mathbf{y}} \quad (2.16)$$

On peut donc tracer :

**À FAIRE !**

FIGURE 2.8 – Exemple : réseau réciproque, zones de Brillouin



# 3 Classification des réseaux cristallins

Mon but ici n'est pas de rentrer en détails dans les détails de la classification mais d'en donner un aperçu pratique et utile. On trouvera plus de détails à ce sujet dans les ouvrages suivants :

*Diffraction from Materials* L.H. Schwartz et J.B : Cohen, Springer-Verlag.

*Essentials of Crystallography* D. et C. Mc Kie, Blackwell Scientific Publications, 1986.

*The Basics of Crystallography and Diffraction* C. Hammond, International Union of Crystallography Text on Crystallography, Oxford University Press, 1997.

Le polycopié de N. Lequeux de l'ESPCI Paris est largement plus complet que ce document de ce point de vue. En particulier, j'ai choisi de ne pas détailler les aspects mathématiques liées aux symétrie et de me concentrer sur la géométrie. Je ne fais ni mention des 32 groupes ponctuels, ni de la notation de Schonflies ou des 230 groupes d'espace.

## 3.1 Opérations de symétrie

La périodicité d'un réseau est due aux translations de réseau. Celles-ci sont définies par le postulat de Bravais, complété par celui de Schönflies-Fedorov.

L'ensemble des points d'un réseau, appelés *nœuds du réseau*, constitue un réseau spatial périodique. On construit celui-ci en appliquant à chaque nœud l'ensemble des translations :

$$\mathbf{t}_n = u\mathbf{t}_1 + v\mathbf{t}_2 + w\mathbf{t}_3 \quad (3.1)$$

où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers et  $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$ ,  $\mathbf{t}_3$  forment une base primitive.

La périodicité du réseau est une contrainte forte qui limite le nombre et la nature des opérations de symétrie assurant l'invariance du réseau.

Avant de comprendre comment les opérateurs de symétrie sont inclus dans le réseau, il est nécessaire de comprendre comment les éléments de symétrie agissent sur leur environnement. Cette partie considèrera des objets quelconques (que j'appelle corps) avant d'étudier les réseaux plus en détail.

Notons en premier lieu que pour un objet à une position donnée d'un élément de symétrie, le type d'élément de symétrie impose l'emplacement et l'orientation d'un objet identique. De la même façon, un corps est dit symétrique lorsque ses composants sont arrangés de sorte à ce que certaines opérations de symétries peuvent être effectuées en son sein, pour le reconstruire en superposant ses éléments. Par exemple, si un corps est symétrique par rapport à un plan qui le traverse, alors la réflexion de chaque moitié de ce corps par le miroir plan produira un corps qui coïncidera avec l'autre moitié. On en déduit qu'un cube a plusieurs plans de symétrie, dont l'un d'entre eux est représenté sur la figure 3.1 (a). Les points  $A_1$  et  $A_2$  sur cette figure doivent être identiques à cause de ce miroir plan coupant  $A_1A_2$  perpendiculairement.  $A_1$  et  $A_2$  sont reliés par une réflexion.

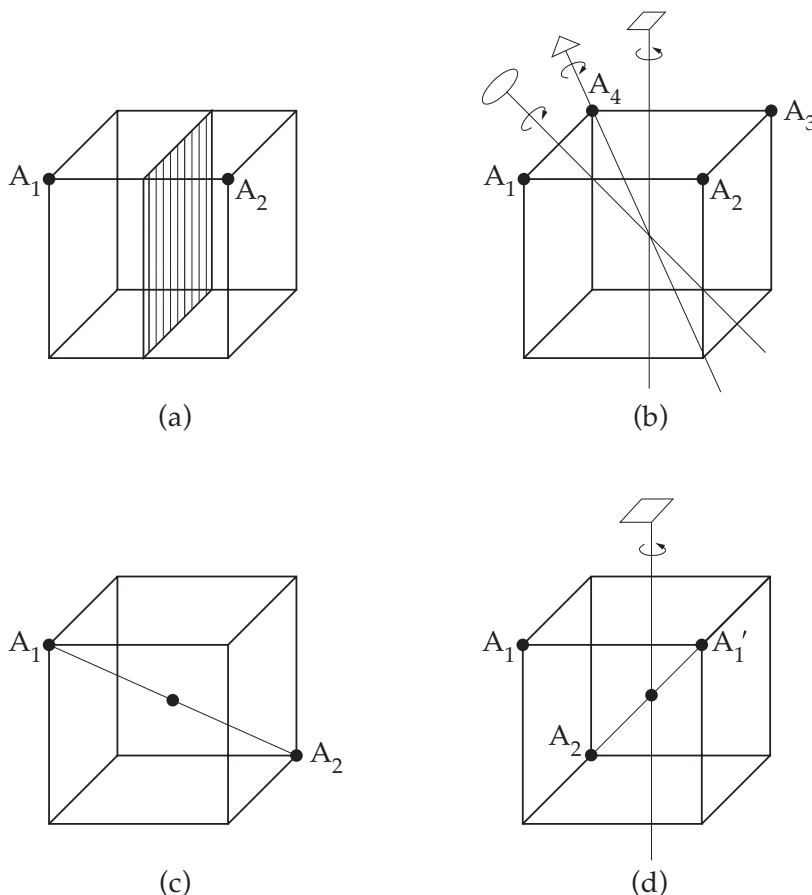


FIGURE 3.1 – Certains éléments de symétrie sur un cube. (a) réflexion plane :  $A_1$  devient  $A_2$ . (b) : rotation d'ordre 4 :  $A_1$  devient  $A_2$ ; rotation d'ordre 3 :  $A_1$  devient  $A_3$ ; rotation d'ordre 2 :  $A_1$  devient  $A_4$ . (c) centre d'inversion. (d) rotation d'ordre 4 suivie d'une inversion :  $A_1$  devient  $A_1'$  par la rotation d'ordre 4 puis  $A_2$  par l'inversion.

Il y a quatre opérations de symétrie macroscopiques<sup>1</sup> : réflexion (miroir), rotation, inversion et rotation-inversion. Un corps a une symétrie de rotation d'ordre  $n$  selon un axe si une rotation de  $360^\circ/n$  coïncide avec le cristal. Par conséquent, un cube a un axe

1. on peut également définir des opérations microscopiques, dont font partie par exemple les miroirs de glissement. Ces opérations n'ont pas d'influence dans les cristaux à l'échelle macroscopique

de rotation d'ordre 4 (quaternaire) normal à chaque face, un axe de rotation d'ordre 3 (ternaire) le long de chaque grande diagonale, et un axe d'ordre 2 (binaire) liant le centre de chaque côté opposé. Certains de ceux-ci sont représentés sur la figure 3.1. En général, les axes de rotation peuvent être d'ordre 1, 2, 3, 4 donc pas représenté. En revanche, les axes de rotation d'ordre 5 ou d'ordre supérieur à 6 sont impossibles, parce qu'une maille primitive qui posséderait de telles symétries ne pourrait pas paver tout l'espace sans laisser de lacunes.

Un corps possède un centre d'inversion s'il possède des points qui sont symétriques par rapport à un centre unique. C'est à dire qu'une ligne passant par ce centre d'inversion peut relier les points à distance égale du centre. Un corps possédant un centre d'inversion se superposera parfaitement avec lui-même en chaque point du corps s'il est inversé, ou réfléchi par le centre d'inversion. Par exemple, un cube possède un centre d'inversion à l'intersection de ses grandes diagonales. Finalement, un corps peut avoir un axe de rotation-inversion, d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6. S'il a un axe de rotation-inversion d'ordre  $n$ , alors il peut être ramené à lui-même par une rotation de  $360^\circ/n$  par l'axe, suivie d'une inversion par le centre, qui est lui-même situé sur l'axe.

Considérons à présent toutes les positions et orientations qu'un objet ou un motif peut prendre suite aux opérations de symétrie de différents types (figure 3.2). Le motif doit apparaître encore plus fréquemment si, par exemple, deux opérations de symétrie passent par le même point. L'opération combinée d'un axe d'ordre 2 situé sur un miroir plan produit un second miroir plan, perpendiculaire au premier, et contenant également un axe d'ordre 2. Lorsqu'un axe d'ordre 4 est situé sur un miroir plan, la symétrie requiert qu'un total de 8 motifs identiques (dans des orientations diverses) et 4 miroirs plans soient présents.

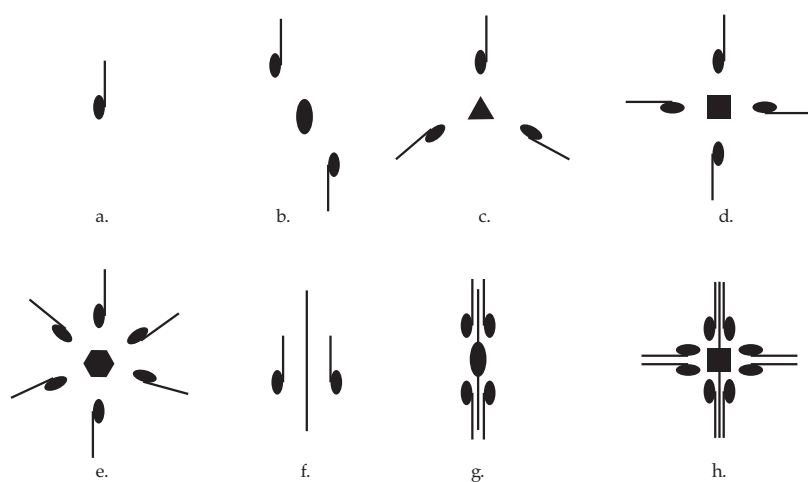


FIGURE 3.2 – Opérations de symétrie et symboles associés pour des rotations d'ordre 1 (a), d'ordre 2 (b), d'ordre 3 (c), d'ordre 4 (d), d'ordre 6 (e). (f) représente un miroir plan, (g) un miroir plan et un axe d'ordre 2 et (h) un miroir plan et un axe d'ordre 4.

Les différentes opérations de symétrie agissant sur un point forment ce que l'on appelle un *groupe ponctuel*. À deux dimensions, il y a dix

groupe ponctuels qui peuvent être inclus dans des réseaux. À trois dimensions, le nombre de groupes ponctuels est de trente-deux : contrairement aux réseaux bi-dimensionnels, les centres d'inversions ne sont plus équivalents à un axe de rotation d'ordre 2, et les combinaisons comme celles des miroirs perpendiculaires à des axes de rotation sont possibles. Il est important d'insister sur le fait que les éléments de symétries agissent sur l'ensemble de l'espace. La discussion jusqu'à présent s'est concentrée sur l'espace réel, mais tous les principes ici présents s'appliquent également dans l'espace réciproque.

### 3.2 Systèmes cristallins

Un réseau (3D) peut être défini par trois vecteurs non coplanaires. On peut alors définir des mailles primitives de diverses formes, selon la longueur et l'orientation des vecteurs générateurs du réseau. Par exemple, si les vecteurs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  sont de longueur égale et à des angles droits les uns des autres, *i.e.*  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , alors la maille primitive est cubique. En imposant des valeurs différentes pour les longueurs axiales et les angles, on pourra définir des mailles de différentes formes, et par conséquent de différent groupe ponctuel, car les points du réseau sont situés aux sommets de la maille primitive. Il vient alors qu'il n'y a que sept sortes de mailles, et elles sont nécessairement incluses dans tous les réseaux ponctuels possibles. Celles-ci correspondent aux sept *systèmes cristallins* parmi lesquels les cristaux peuvent être classifiés. Ces systèmes sont listés sur le tableau 3.1.<sup>2</sup>

Sept réseaux ponctuels différents peuvent être obtenus en plaçant les points aux côtés des mailles primitives des sept systèmes cristallins. Cependant, il y a d'autres arrangements de points qui peuvent respecter les conditions d'un réseau ponctuel, à savoir que chaque point du réseau a un environnement identique. Le cristallographe français Bravais a travaillé sur ce problème et a démontré en 1848 qu'il y a 14 réseaux ponctuels possibles, et pas plus. Ce résultat est très important ; en hommage, le terme de *réseau de Bravais* est devenu synonyme de *réseau ponctuel*. Par exemple, si un point est placé au centre de chaque maille d'un réseau ponctuel cubique, le nouvel arrangement de points forme également un réseau de Bravais. De façon similaire, un autre réseau ponctuel peut être basé sur une maille cubique n'ayant des nœuds du réseau qu'à chaque sommet, et au centre de chaque face.

Les 14 réseaux de Bravais sont décrits dans la table 3.1. Certaines mailles sont simples (ou primitives) (symbole P ou R), et certaines sont non-primitives (les autres symboles). Les mailles primitives n'ont qu'un nœud du réseau par maille, alors que les non primitives en ont plus qu'une. Un nœud du réseau à l'intérieur d'une maille appartient à cette maille, alors qu'un point sur une face ou sur un sommet ne sera pas à compter plusieurs fois.

Chaque maille contenant des points du réseau sur ses sommets est primitive, alors qu'une maille contenant des points en son centre

2. Le système trigonal est parfois appelé rhomboédrique.

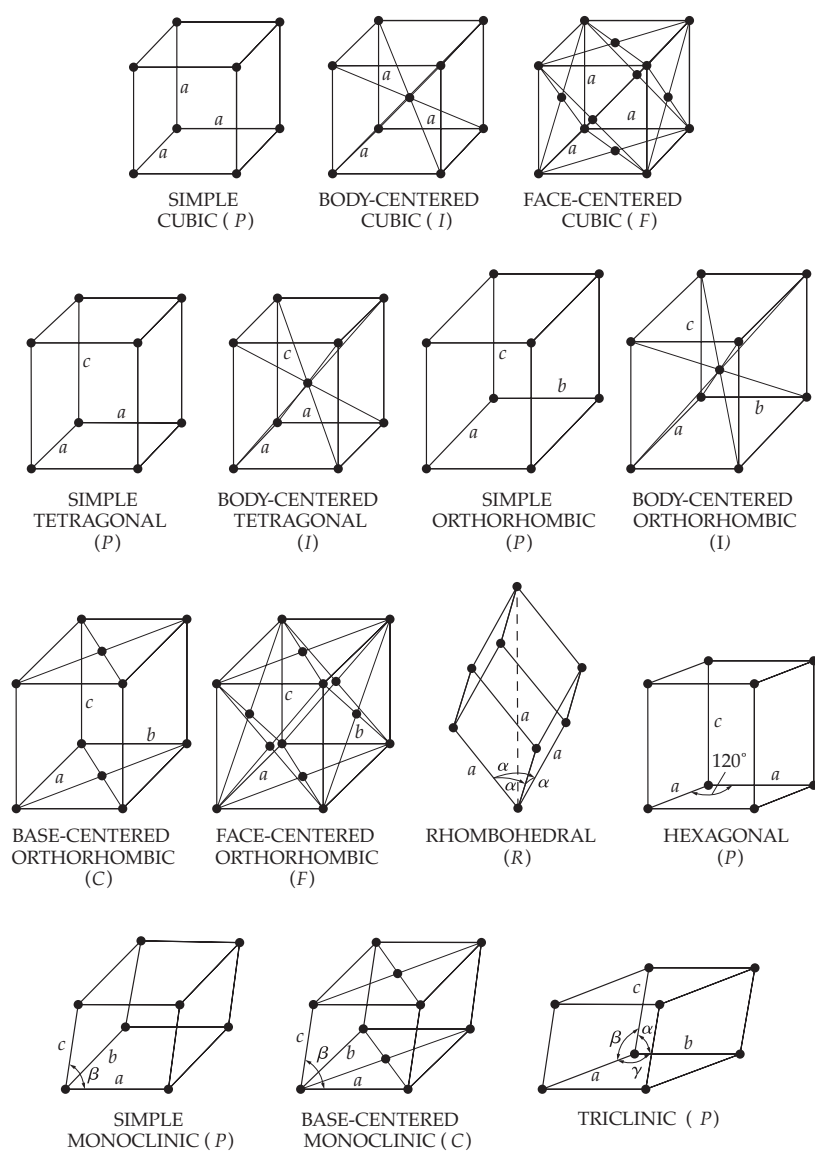


FIGURE 3.3 – les 14 réseaux de Bravais

Systèmes	axes et angles	réseaux de Bravais	symbole
Cubique	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
		Faces-centrées	F
Tétragonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
Orthorhombique	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
		Base-centré	C
		Faces-centrées	F
Trigonal	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Base-centré	C
Triclinique	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

TABLE 3.1 – Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

ou sur ses faces est non-primitive. Les symboles  $F$  et  $I$  se réfèrent respectivement aux mailles à faces centrées et centrées, alors que  $A$ ,  $B$  et  $C$  se réfèrent aux mailles base-centrée, avec un atome au centre de deux faces  $A$ ,  $B$  ou  $C$  opposées<sup>3</sup>. Le symbole  $R$  est utilisé principalement pour le système trigonal (ou rhomboédrique). Sur la figure 3.3, les axes de longueur égale dans un système particulier ont le même symbole, par exemple les axes du système cubique sont tous marqués  $a$ , dans le système tétragonal (dans lequel  $a = b \neq c$ ), deux axes sont marqués  $a$  et un  $c$ .

À première vue, la liste des réseaux de Bravais dans le tableau 3.1 est incomplète : pourquoi, par exemple, on n'a pas de réseau tétragonal à base centrée ? En fait, si l'on trace un réseau tétragonal  $C$  de paramètre de maille  $a$ , on se rend compte que celui-ci peut se réduire à un réseau tétragonal  $P$  de paramètre de maille  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ .

Les ponits du réseau d'une maille non primitive peuvent être étendus dans tous l'espace par des translations des vecteurs unitaires  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ . Les points du réseau associés à ces mailles unitaires peuvent être translatés un  $\mathbf{a}$  un comme un groupe. Dans chacun des cas, les points équivalents du réseau dans les mailles unitaires sont séparés par un des vecteurs primitifs, peu importe où ces points sont localisés dans la maille.

À présent, les systèmes cristallins sont définis par la possession d'un certain nombre d'éléments de symétrie. Chaque système se différencie d'un autre à partir du nombre d'opérations de symétrie dont il dispose et par les valeurs des longueurs axiales et des angles.

3. la face  $A$  est définie par les axes  $b$  et  $c$ , la face  $B$  par les axes  $a$  et  $c$  et la face  $C$  par les axes  $a$  et  $b$



En fait, ceux-ci sont interdépendants. Par exemple, l'existence d'un axe de rotation d'ordre 4, normal aux faces d'une maille cubique requiert que les bords de la cellule soient de même longueur et à  $90^\circ$  les uns des autres. D'un autre côté, une maille tétragonale n'a qu'un axe de rotation d'ordre 4, et cette symétrie requiert qu'il n'y a que deux bords de maille qui doivent être égaux, *i.e.* les deux qui sont normaux à l'axe.

Le nombre minimal d'opération de symétrie que possède chaque système cristallin est listé dans le tableau 3.2. Certains cristaux peuvent posséder plus de symétrie que ce nombre minimal requis par le système cristallin auquel ils appartiennent, mais aucun n'en a moins. L'existence d'une certaine opération de symétrie implique généralement l'existence d'autres. Par exemple, un cristal qui possède trois axes de rotation d'ordre 4 a nécessairement, quatre axes de rotation d'ordre 3 et appartient au système cubique. La réciproque n'est pas forcément vraie : il y a des systèmes cubiques qui n'ont pas forcément trois axes de rotation d'ordre 4.

Système	Nombre minimal d'éléments de symétrie
Cubique	4 axes quaternaires
Tétragonal	1 axe quaternaire
Orthorhombique	3 axes binaires orthogonaux
Trigonal	1 axe ternaire
Hexagonal	1 axe sénaire
Monoclinique	1 axe binaire
Triclinique	Aucun axe de symétrie

TABLE 3.2 – Éléments de symétrie minimums retrouvés dans chacun des systèmes cristallins

### 3.3 Mailles primitives et non-primitives

Dans chacun des réseaux ponctuels, une maille unitaire peut être choisie d'une infinité de façons différentes et peut contenir un ou plusieurs nœuds du réseau. Il est important de remarquer qu'une maille primitive n'existe pas forcément dans un réseau : il s'agit d'une construction mentale et est choisie pour son utilité. Les mailles conventionnelles présentées en figure 3.3 sont pratiques et conformes avec les éléments de symétrie du réseau. Dans certains cas, on pourra en choisir d'autres.

Chacun des 14 réseaux de Bravais peut être réduit à une maille primitive. Par exemple, le réseau cubique faces-centrées, présenté en figure 1.9 peut être considéré dans le système trigonal (figure 3.4). Chaque maille cubique a 4 nœuds qui y sont associés ; une

maille trigonale n'en a qu'un : le réseau cubique faces-centrées (avec une maille cubique) a donc un volume quatre fois supérieur à la maille primitive (dans le système trigonal). Cependant, il est souvent plus pratique de considérer une maille cubique plutôt que trigonale parce que sa forme suggère immédiatement la symétrie cubique que le réseau possède. De façon similaire, les autres mailles non-primitives listées dans le tableau 3.1 sont souvent préférées aux mailles primitives.

Dès lors, pourquoi les réseaux centraux apparaissent dans la liste des 14 réseaux de Bravais ? Si deux mailles peuvent décrire le même ensemble de nœuds du réseau, alors, pourquoi ne pas éliminer la maille cubique et n'utiliser que la maille trigonale ? La réponse est que cette maille est une maille particulière du réseau trigonale, avec un angle  $\alpha = 60^\circ$ . Dans le réseau trigonal classique, aucune restriction n'est faite sur l'angle  $\alpha$  ; le résultat est un réseau de points avec un axe de symétrie d'ordre 3. Lorsque  $\alpha = 60^\circ$ , alors le réseau a 4 axes de rotation d'ordre 3, et cette symétrie le place dans le système cubique.

Si des mailles non primitives sont utilisées, le vecteur de l'origine de n'importe quel nœud du réseau aura des composantes qui seront des multiples non entiers des vecteurs du réseau  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ . La position de n'importe quel point du réseau dans la maille sera donnée en terme de ses coordonnées ; si le vecteur de l'origine de la maille unitaire à un nœud donné a des composantes  $x\mathbf{a}, y\mathbf{b}, z\mathbf{c}$  où  $x, y, z$  sont des nombres rationnels, alors les coordonnées des points sont  $x y z$ . Par conséquent, le point A sur la figure 3.4, pris comme l'origine, a comme coordonnées 000, alors que les points B, C et D, dans le système cubique, ont des coordonnées respectives  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ . Le point E a pour coordonnées  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$  et est équivalent au point D, séparé du vecteur  $\mathbf{c}$ . Les coordonnées des points équivalents dans différentes mailles peuvent être rendues identiques par l'addition ou la soustraction par un ensemble de coordonnées entières : dans ce cas, la soustraction de  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$  par 001 (la coordonnée de E) donne  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  (la coordonnée de D).

Notons que la coordonnée d'un nœud d'un réseau centré (I), par exemple, est toujours  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , peu importe que la maille unitaire soit cubique, tétragonale, orthorhombique ou peu importe sa taille. La coordonnée d'une position ponctuelle, comme  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , peut également être vue comme un opérateur qui, lorsqu'il est appliqué à un point à l'origine, le traduira à la position  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , la position finale obtenue par simple addition de l'opérateur  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  et la position originale 000. Dans ce cas, le vecteur entre 000 et toutes les positions du centre dans la maille cubique centrée, i.e.  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$  sont appelées *translation de réseau I*, car elles produisent les deux nœuds ponctuels caractéristiques du réseau en étant appliquées à un point à l'origine. De façon similaire, les quatre positions ponctuelles caractéristiques du système cubique faces-centrées (F), i.e. 000,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ , sont reliées par la *translation de réseau F*  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ . Les translations de réseau A, B ou C dépendent de la paire de faces opposées sur laquelle elles s'appliquent. Si la maille est centrée sur la face C par exemple, alors

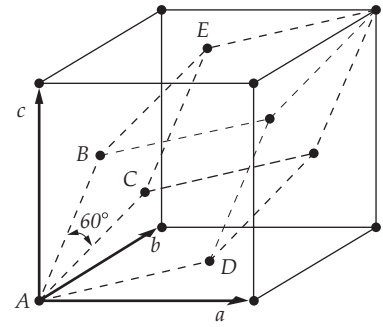


FIGURE 3.4 – Le réseau cubique faces-centrées appartient au système trigonal : la maille en pointillés est la maille primitive

les positions équivalentes sont  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  et les translations sont donc  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ . Ainsi, on peut résumer ainsi :

- translation de réseau  $I : < \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} >$
- translation de réseau  $F : < \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 >$
- translation de réseau  $A : [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$
- translation de réseau  $B : [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$
- translation de réseau  $C : [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$

Pour les cristaux qui ne possèdent qu'un atome par nœud (*i.e.* Nb, Ni, Cu, etc.), on peut généralement écrire les positions comme  $000 + \text{translation de réseau } I$  par exemple. Si les mailles primitives ont plus d'un atome par nœud, comme le silicium par exemple (qui a un réseau de Bravais cubique à faces-centrées en  $000$  et  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  en plus des translations de réseau  $F$ ), ce qui fait un total de 8 atomes par maille. Des cristaux moléculaires plus complexes, comme ceux trouvés dans les systèmes biologiques, peuvent avoir un plus grand nombre d'atomes de différents types à chaque nœud du réseau.

Il est important de noter que les indices d'un plan ou d'une direction n'ont aucun sens si on ne définit pas préalablement l'orientation de la maille. Cela signifie que les indices d'un plan réticulaire dépendent de la maille choisie.

Dans chaque système cristallin, il y a des ensembles de plans du réseau équivalents, reliés par des symétries. Ceux-ci sont appelés *famille de plans*, et les indices de chacun de ces plans sont notés entre accolades ( $\{hkl\}$ ) pour signifier la famille complète. En général, les plans d'une même famille ont le même espacement mais des indices de Miller différents. Par exemple, les faces d'un cube  $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0)$  et  $(00\bar{1})$  sont des plans de la famille  $\{100\}$ , car chacun d'entre eux peut être généré par les autres, par l'opération de l'axe de rotation d'ordre 4 perpendiculaire à la face du cube. Dans le système tétragonal, cependant, seuls les plans  $(100), (010), (\bar{1}00)$  et  $(0\bar{1}0)$  sont équivalents (appartiennent à la même famille  $\{100\}$ ), car l'axe  $c$  a une longueur différente. Les deux autres plans  $(001)$  et  $(00\bar{1})$  appartiennent à la famille  $\{001\}$ . Il est facile de voir que les quatre premiers sont reliés entre eux par un axe de rotation d'ordre 4, et le troisième par un axe d'ordre 2.

Les plans d'une famille sont *en zone* (ou aussi *tautozonaux*) s'ils sont tous parallèles à une même rangée, dite *axe de zone*. L'ensemble des plans est spécifié en donnant les indices de la rangée. De tels plans peuvent avoir des indices et des espacements différents, la seule contrainte est qu'ils soient parallèles à l'axe de zone.

Prenons par exemple un axe de zone  $[uvw]$ . Alors chaque plan  $(hkl)$  qui appartient à cette zone vérifie la relation :

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.2)$$

Chaque couple de plans non parallèles sont des plans de zone car ils sont parallèles à la droite définie par leur intersection. Soient leurs

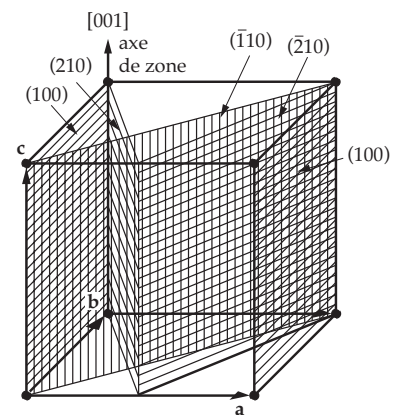


FIGURE 3.5 – Les plans grisés du réseau cubique sont les plans en zone  $\{001\}$

indices :  $(h_1k_1l_1)$  et  $(h_2k_2l_2)$ , alors les indices de leur axe de zone  $[uvw]$  sont définis par le produit tensoriel  $[h_1k_1l_1] \times [h_2k_2l_2]$  :

$$u = k_1l_2 - k_2l_1 \quad (3.3)$$

$$v = l_1h_2 - l_2h_1 \quad (3.4)$$

$$w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (3.5)$$

### 3.3.1 distance interréticulaire

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  de la famille de plans  $\{hkl\}$  dépend du système cristallin dans lequel on se place. Le système cubique a la forme la plus simple :

$$\text{cubique} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.6)$$

Dans le système cubique, il est important de se rappeler que  $[hkl]$  est orthogonal à  $(hkl)$ . Pour tous les autres systèmes cristallins, cela est généralement faux.

Dans le système tétragonal, l'équation fait intervenir à la fois  $a$  et  $c$ , qui ne sont généralement pas égaux :

$$\text{tétragonal} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}} \quad (3.7)$$

Cela se complique à mesure que la symétrie diminue :

$$\text{orthorhombique} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

$$\text{trigonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \quad (3.9)$$

$$\text{hexagonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10)$$

$$\text{monoclinique} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (3.11)$$

$$\text{triclinique} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \left( S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl \right) \quad (3.12)$$

où les éléments de matrice  $S$  sont donnés par :

$$\begin{aligned}
S_{11} &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha \\
S_{22} &= a^2 c^2 \sin^2 \beta \\
S_{33} &= a^2 b^2 \sin^2 \gamma \\
S_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\
S_{23} &= a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\
S_{13} &= ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)
\end{aligned}$$

Les volumes des mailles sont donnés par :

$$\text{cubique} \quad V = a^3 \quad (3.13)$$

$$\text{tétragonal} \quad V = a^2 c \quad (3.14)$$

$$\text{orthorhombique} \quad V = abc \quad (3.15)$$

$$\text{trigonal} \quad V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} \quad (3.16)$$

$$\text{hexagonal} \quad V = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} = 0.866 a^2 c \quad (3.17)$$

$$\text{monoclinique} \quad V = abc \sin \beta \quad (3.18)$$

$$\text{triclinique} \quad V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (3.19)$$

### 3.4 Récapitulatif des notations utilisées

Le tableau 3.3 récapitule l'ensemble des notations associées aux concepts que nous avons introduits dans ces trois premières sections.

notation	signification
<b>R</b>	points du réseau de Bravais
<b>a<sub>i</sub></b>	vecteurs du réseau de Bravais
<b>K</b>	points du réseau réciproque (vecteur d'onde)
<b>b<sub>i</sub></b>	vecteurs du réseau réciproque
[uvw]	rangée du réseau direct
(hkl)	plan du réseau direct
[hkl] <sup>*</sup>	rangée du réseau réciproque
(uvw) <sup>*</sup>	plan du réseau réciproque
< hkl >	famille de rangées directes
{hkl}	famille de plans équivalents

TABLE 3.3 – Rappel des notations utilisées en cristallographie

### 3.5 Exemples de structures ioniques simples

Considérons des structures assez communes qui possèdent des mailles cubiques. Nous allons essayer de déterminer leurs réseau de Bravais, qui est sûrement la chose la plus utile pour comprendre comment se diffractent les rayons X sur ces structures.

3.5.1 *NaCl*

La structure NaCl possède 8 ions, situés de la façon suivante :

- 4 ions  $\text{Na}^+$  en positions  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  et  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  ;
- 4 ions  $\text{Cl}^-$  en positions  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $00\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}0$  et  $\frac{1}{2}00$ .

Les ions sodium sont arrangés dans une maille cubique faces-centrées. Les translations de réseau  $[000]$  et  $\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle$ , lorsqu'elles sont appliquées à l'atome de chlore en  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , reproduisent toutes les positions des atomes de chlore. Par conséquent, le réseau de Bravais de NaCl est cubique faces-centrées. Les positions ioniques peuvent être écrites comme :

- $4\text{Na}^+$  en positions  $000$  + translation de réseau F ;
- $4\text{Cl}^-$  en positions  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  + translations de réseau F.

Remarquons ici que les opérations de symétrie du réseau de Bravais cubique F doivent superposer les ions similaires entre eux : une rotation de  $90^\circ$  autour de l'axe  $[010]$  amène l'ion  $\text{Cl}^-$  de  $01\frac{1}{2}$  en  $\frac{1}{2}11$ , ce qui coïncide avec un autre ion  $\text{Cl}^-$ , l'ion  $\text{Na}^+$  en  $011$  vient coïncider avec l'ion  $\text{Na}^+$  en  $111$ , etc.

3.5.2 *CsCl*

On peut constater sur la figure 3.7 que la maille primitive de CsCl contient deux ions : un ion  $\text{Cs}^+$  en position  $000$  et un ion  $\text{Cl}^-$  en position  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . On peut penser que la maille est cubique centrée, mais la translation de réseau  $I$  vient superposer un ion césium avec un ion chlorure. Cette structure est donc cubique simple.

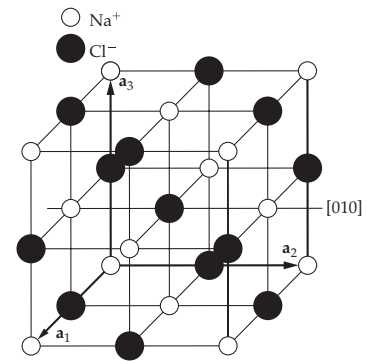
3.5.3 *Carbone diamant*3.5.4 *Zinc blende*

FIGURE 3.6 – La structure NaCl (qui est la même que pour KCl, CaSe, PbTe, etc.)

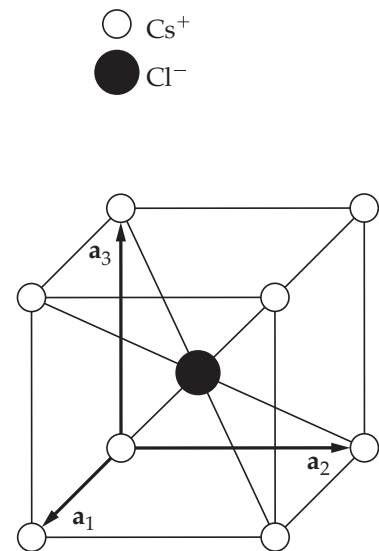


FIGURE 3.7 – Structure de CsCl (identique à CsBr, NiAl, CuPd ordonné, etc.)

# 4 Diffusion des rayons X dans les cristaux

Dans les solides, les mailles cristallines ont une distance caractéristique de l'ordre de l'angstrom ( $10^{-10}$  m). Si l'on veut produire des interférences constructives avec une onde électromagnétique diffusant dans un cristal, il faut que sa longueur d'onde soit au moins aussi petite que la distance caractéristique du cristal. Cela correspond à une énergie de l'ordre de :

$$\hbar\omega \sim \frac{hc}{\lambda} = \frac{10^{-34}10^8}{10^{-10}} = 10^{-16} \text{ J} = 10^3 \text{ eV} \quad (4.1)$$

Les énergies de cet ordre de grandeur sont caractéristiques des rayons X. C'est pour cette raison que nous étudions la diffraction des rayons X pour sonder la matière à l'échelle de l'atome.

## 4.1 Diffusion des rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895. Leur nature ondulatoire a été comprise en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par von Laue. Plus tard, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes, ce qui a établi le fait qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0.1 (limite des rayons  $\gamma$ ) à 100 Å (limite de l'UV lointain). En terme d'énergies, cela correspond à la gamme 0.1 à 100 keV. En cristallographie, on utilise généralement des rayons X dont la longueur d'onde varie entre 0.5 et 2.5 Å.

Dans les solides, ce sont les électrons qui interagissent avec les radiations électromagnétiques (contrairement aux particules du noyau), et qui seront donc la source de diffusion. Écrivons donc l'amplitude de diffusion  $\epsilon(\mathbf{q})$  d'une densité de charge distribuée  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] f(\mathbf{q}) \quad (4.2)$$

Dans cette expression,  $f$  est le facteur de diffusion; il représente l'intensité de la diffusion, relativement à un électron libre. On peut écrire le facteur de diffusion atomique en sommant cette expression selon les électrons de l'atome :

$$f(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) dV \quad (4.3)$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  est le *vecteur de diffusion*, qui correspond au vecteur d'onde de l'espace réciproque entre l'onde diffusée et l'onde incidente. On peut remarquer que cette expression du facteur de forme est simplement la transformée de Fourier de la densité de distribution électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

#### 4.1.1 Diffusion par groupe d'atomes

Considérons à présent la diffusion par un arrangement périodique d'atomes. On montrera que cela provoque de la diffraction, qui est vue comme une somme des contributions cohérentes de diffusion par des atomes, en produisant des pics de diffraction de la radiation diffusée.

Historiquement, la diffraction des rayons X par un réseau cristallin a été la première preuve de deux concepts importants en physique :

1. la nature ondulatoire des rayons X;
2. la nature cristalline des solides.

Encore aujourd'hui, la diffraction des rayons X est encore très largement utilisée, et ce pour un très grand domaines d'applications, qui couvre l'identification de phase en physico-chimie, la mesure de contraintes, la détermination de la concentration en défauts, ou pour la détermination de paramètres structuraux des supers réseaux. Rappelons que récemment, la diffraction des rayons X en incidence rasante (grazing incidence XRD) a été utilisée pour mesurer avec précision les constantes de réseaux de couches monoatomiques.

Pour traiter ces problèmes, on peut suivre deux méthodes équivalentes pour étudier la diffusion par un arrangement d'atomes. D'une part, on peut représenter l'arrangement des atomes par une distribution de densité électronique de l'arrangement complet  $\rho_c(\mathbf{r})$ . Ici,  $\rho_c(\mathbf{r})$  représentera la densité totale électronique de tous les électrons de tous les atomes du cristal. L'amplitude diffusée sera simplement la transformée de Fourier de cette distribution de densité électronique, que l'on peut écrire :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho_c(\mathbf{r}) dV \quad (4.4)$$

D'un autre côté, pour trouver l'amplitude diffusée, on peut faire l'hypothèse que chacun des électrons du solide est localisé autour d'un atome. On calculera ensuite la distribution de densité électronique pour chaque type d'atome de la maille primitive. Par exemple, les électrons assignés au  $p^e$  type d'atome seraient représentés par  $\rho_p(\mathbf{r})$



où  $\mathbf{r}$  est la position de l'électron par rapport au centre atomique. Ainsi, la densité électronique du cristal s'écrirait comme :

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_p \rho_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \quad (4.5)$$

où l'indice de sommation  $p$  varie sur tous les atomes du cristal. L'équation 4.5 place donc un atome  $p$  en un site du cristal, au bout du vecteur  $\mathbf{R}_p$ . Si l'on injecte ça dans l'équation 4.4 et que l'on intervertit la somme et l'intégrale, on obtient alors :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) dV \quad (4.6)$$

En posant le changement de variables  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_p$ , on se ramène alors à :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} \int \rho_p(\mathbf{r}') dV' \quad (4.7)$$

L'intégrale de l'équation 4.7 correspond au facteur de diffusion  $f$  de l'atome  $p$  dans le solide. On obtient alors :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p f_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} \quad (4.8)$$

Dans cette équation,  $f_p$  est le facteur de diffusion de l'atome  $p$ ;  $\mathbf{R}_p$  est la position relative à une position de référence dans le cristal, et la somme sur  $p$  est effectuée sur toutes les positions atomiques du cristal. Avec ce formalisme, on simplifie la tâche – ardue – de construire une fonction de densité électronique pour le cristal, le calcul de  $f_p$  pour chaque type d'atome jouant ce rôle de simplification. Comme seuls les électrons périphériques entrent en jeu dans la cohésion d'un cristal,  $f$  ne dépend que faiblement de l'environnement dans lequel l'atome est placé, et en pratique, les facteurs de diffusions des atomes libres sont couramment utilisés <sup>1</sup>.

1. À l'exception des solides où les liaisons ont un large caractère ionique, comme NaCl, où ce sont les facteurs de diffusion des ions qui seront privilégiés

#### 4.1.2 Diffusion à partir d'un arrangement périodique d'atomes

Pour les solides cristallins, on peut simplifier l'équation 4.8 en écrivant les positions atomiques comme la somme des positions  $\mathbf{R}_m$  de la maille primitive dans laquelle l'atome est fixé et d'une position  $\mathbf{r}_n$  de l'atome dans la maille. Cela correspond à écrire :

$$\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_m^n = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_n = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_j + \mathbf{r}_n \quad (4.9)$$

La somme sur tous les atomes du solide se réduit ainsi à une somme sur tous les atomes de la maille primitive et à la somme sur toutes les mailles primitives du cristal :

$$\sum_p f_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} = \sum_m^{N_c} \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m + \mathbf{r}_n)} \quad (4.10)$$

$$= \left( \sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \right) \left( \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \right) \quad (4.11)$$

où  $N_c$  est le nombre de mailles primitives dans le cristal et  $N_b$  le nombre d'atomes dans la maille primitive.

On définit le facteur de structure  $F(\mathbf{q})$  comme la somme sur tous les atomes de la maille :

$$F(\mathbf{q}) = \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (4.12)$$

Ce facteur de structure contient toute l'information sur les positions atomiques de la maille, et s'affranchit de toutes les complications liées à la distribution électronique des atomes, cachée dans les facteurs de diffusions.

En combinant toutes ces équations, on se ramène à l'amplitude diffractée par le cristal :

$$\epsilon = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] F(\mathbf{q}) \sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.13)$$

## 4.2 Diffraction des rayons X

### 4.2.1 Réseau réciproque

L'équation 4.13 donne le formalisme pour calculer l'amplitude de diffusion élastique pour un arrangement périodique d'atomes. Concentrons-nous, dans un premier temps, sur la somme sur une maille primitive :

$$\sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.14)$$

On considère un cristal avec les vecteurs de translation de réseau  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$ , de telle sorte que les positions atomiques dans la maille primitive soient données par :

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.15)$$

où  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont des entiers. Le produit scalaire  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m$  devient alors :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 \quad (4.16)$$

En outre, si l'on considère un cristal qui est un parallélépipède avec  $N_1$  mailles selon la direction  $\mathbf{a}_1$ ,  $N_2$  selon la direction  $\mathbf{a}_2$  et  $N_3$  selon  $\mathbf{a}_3$ , alors la somme sur toutes les mailles du cristal devient :

$$\begin{aligned} \sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} &= \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp[i(m_1\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)] \\ &= \left( \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{im_1\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1} \right) \left( \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{im_2\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} \right) \left( \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{im_3\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3} \right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$= \prod_{j=1}^3 \left( \sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{im_j\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} \right) \quad (4.19)$$

Il s'agit d'une série géométrique de raison  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}$ , d'où :

$$\sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{im_j\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} = \frac{1 - e^{iN_j\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}}{1 - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}} \quad (4.20)$$

$$= e^{i\phi_j} \frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)} \quad (4.21)$$

où le terme de phase  $\phi_j$  est donné par :  $\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}(N_j - 1)$ . Cela donne la somme sur toutes les mailles du cristal :

$$\sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} = \prod_{j=1}^3 \left\{ e^{i\phi_j} \left[ \frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)} \right] \right\} \quad (4.22)$$

Ce résultat peut être injecté dans l'équation 4.13, pour trouver l'amplitude diffusée par un cristal. Lorsque l'on effectue de la diffraction, on mesure l'intensité, qui est en fait le carré du module de l'amplitude  $\epsilon \cdot \epsilon^* = |\epsilon|^2$ , multipliée par la constante  $c\epsilon_0$ . En prenant le carré complexe, le terme de phase disparaît et l'on obtient alors :

$$I = c\epsilon_0 \left( \frac{E_0 r_e}{R} \right)^2 |F(\mathbf{q})|^2 \prod_{j=1}^3 \left[ \frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)} \right]^2 \quad (4.23)$$

L'intensité diffractée contient le facteur de diffraction de Lorentz :

$$\left[ \frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}\right)} \right]^2 \quad (4.24)$$

**À FAIRE !** : cf ouvrage diffraction.

Ce facteur de Lorentz présente des pics lorsque :

$$\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2} = n\pi \quad (4.25)$$

où  $n$  est un entier. Pour observer un pic d'intensité diffractée, il faut donc que cela soit vrai dans chacune des trois directions, c'est à dire pour  $j = 1, 2, 3$ . Le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}_B$  qui satisfait cette condition est défini par :

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_1}{2} = h\pi \quad (4.26)$$

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_2}{2} = k\pi \quad (4.27)$$

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_3}{2} = l\pi \quad (4.28)$$

où  $h, k, l$  sont des entiers ; ce sont les indices de Miller définis précédemment. Cette condition est appelée condition de Laue. Cela revient à écrire :

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_1 = h \quad (4.29)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_2 = k \quad (4.30)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_3 = l \quad (4.31)$$

De telle sorte que les conditions de Laue soient satisfaites si :

$$\mathbf{q}_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (4.32)$$

Cette équation représente le fait que pour un pic du spectre de diffraction d'un cristal, le vecteur de diffusion est  $2\pi$  fois le vecteur du réseau réciproque . Cela est la relation la plus importante à retenir dans ce chapitre. On peut immédiatement voir que pour un pic, le vecteur de diffusion est perpendiculaire aux plans de diffraction. En comparant les amplitudes des vecteurs, on peut aussi remarquer que :

$$q_B = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B = 2\pi |\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (4.33)$$

Ce qui nous amène à :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (4.34)$$

et

$$q_B = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (4.35)$$

Ces deux dernières équations sont des formulations équivalentes de ce qui est connu sous le nom de loi de Bragg.

**À FAIRE !** : on dit von laue, pas laue.

#### 4.2.2 Loi de Bragg

La diffraction est un concept très très important en physique du solide et en science des matériaux, non seulement pour les techniques d'analyses qui en sont rendues possibles, mais aussi pour la théorie des bandes d'énergie dans les cristaux. Le phénomène de diffraction apparaît dans de nombreuses situations dans les solides cristallins, et les chercheurs de différents domaines ont pu construire différents moyens de représenter la diffraction. Nous nous intéressons nous à certaines représentations graphiques de différents aspects de la condition de la diffraction.

Nous avons vu précédemment qu'un moyen d'établir la condition de diffraction pour trouver un maximum de diffraction d'un ensemble de plans espacés d'une distance  $d$ , illuminés par des rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (4.36)$$

Cette expression a été formulée pour la première fois par Bragg et est connue sous le nom de loi de Bragg. Cette relation peut être déduite en considérant la différence de phase entre les rayons X diffusés et les plans adjacents. Comme présenté sur la figure **À FAIRE !**, la différence de chemin entre les rayons X diffusés à partir d'un plan et ceux qui sont diffusés par le plan précédent est  $2d \sin \theta$ , ce qui nous ramène à une différence de phase de  $\frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta$ . Si cette différence de phase est égale à un entier  $n$  fois  $2\pi$ , alors les ondes diffusées à partir de plans successifs seront en phase et interféreront de façon constructive.

En appliquant cette condition, on voit :

$$n2\pi = \frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta_B \rightarrow n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (4.37)$$

#### **À FAIRE !** : construction de Bragg

Cette construction peut être utilisée pour visualiser l'expérience de diffraction commune, où l'angle  $\theta$  peut être varié en tournant le cristal sous un faisceau de rayons X monochromatiques. Un détecteur est tourné à une fréquence angulaire deux fois plus importante, suivant le même axe, de sorte à maintenir la symétrie entre les rayons X incidents et diffusés, relativement aux plans cristallins. En même temps que l'angle  $\theta$  varie, dès que la condition de Bragg est atteinte, un pic d'intensité apparaît. Cela est montré schématiquement sur la figure **À FAIRE !**.

La géométrie symétrique entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  relativement aux plans de diffraction, maintient la condition que le vecteur de diffusion est perpendiculaire aux plans, à la condition de Bragg. Dans de nombreux cas, la géométrie symétrique est également maintenue, relativement à la surface de l'échantillon, de telle sorte à ce que les plans étudiés soient parallèles à la surface de l'échantillon. Cependant, ce n'est pas toujours le cas ; nous verrons plusieurs géométries de diffraction plus tard.

#### 4.2.3 Sphère d'Ewald

La loi de Bragg est un postulat de la condition de la diffraction correct, mais incomplet, du fait qu'il ne contient qu'une information scalaire, et ne représente pas les aspects plus généraux, directionnels ou vectoriels, que nous avons vu comme :

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{q}_B = 2\pi \mathbf{G}_{hkl} \quad (4.38)$$

où  $\mathbf{G}_{hk}$  est un vecteur de l'espace réciproque.

Un moyen facile de voir cette relation est sa représentation dans l'espace réciproque, aussi connue sous le nom de sphère d'Ewald. On construit d'abord le réseau réciproque pour le cristal qui nous intéresse. Ensuite, on place l'extrémité du vecteur  $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$  sur un site du réseau réciproque. Ensuite, une sphère de rayon  $\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{\lambda}$  est tracée, avec son centre à l'origine de  $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$ . Comme deux nœuds du réseau réciproque peuvent être connectés entre eux par un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{G}_{hkl}$ , tout nœud du réseau réciproque qui apparaît sur cette sphère (autre que celui tracé au début, qui termine à  $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$ ) sera à l'extrémité d'un vecteur  $\frac{\mathbf{k}'}{2\pi}$ , qui satisfait la condition de la diffraction :

$$\frac{1}{2\pi}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{G}_{hkl} \rightarrow (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{q}_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (4.39)$$

Ce qui peut être illustré sur la figure **À FAIRE !**.

Sur les représentations dans l'espace réciproque, les expériences de diffraction sont des observations de l'intensité diffractée en fonction de l'orientation ou de la longueur du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$ . Si l'expérience est faite à une énergie constante (faisceau monochromatique), alors le diamètre de la sphère d'Ewald est constant, et son orientation est changée pendant l'expérience, ce qui apporte un autre set de points du réseau réciproque en contact avec la sphère d'Ewald.

La technique de la diffraction des électrons dans un microscope électronique à transmission (TEM) utilise la nature ondulatoire des électrons pour faire de la diffraction à partir de cristaux. La longueur d'onde des électrons à hautes énergies (100 kV à 1 MeV) utilisés est bien plus courte que celle des rayons X typiques, ramenant la sphère d'Ewald à un rayon très large, de telle sorte à ce que sa surface soit quasi plane. En outre, l'échantillon cristallin est fin (nécessaire pour assurer la transparence électronique), ce qui résulte en une elongation de la région de diffraction dans la direction parallèle à  $\mathbf{k}$ . Par conséquent, même s'il y a quelques courbures de la sphère d'Ewald, les nœuds du réseau réciproque intersectent toujours la sphère d'Ewald. Cela signifie que l'alignement d'une zone de l'axe avec le vecteur d'onde de l'électron incident donnera des spots de diffraction pour quasiment tous les plans dans la zone. Cela est présenté schématiquement sur la figure **À FAIRE !**.

2. On peut noter que l'origine du vecteur  $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$  n'est pas nécessairement sur un nœud du réseau réciproque.

### 4.3 Zones de Brillouin et condition de diffraction

Les zones de Brillouin forment l'énoncé de la condition de diffraction la plus utilisée en physique du solide : elle permet de retrouver la théorie des bandes d'énergie électronique.

Nous avons vu précédemment que la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin comme la cellule de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Cela permet de former une interprétation géométrique de la condition de la diffraction :

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (4.40)$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$\mathbf{k} \cdot \left( \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) = \left( \frac{1}{2} G \right)^2 \quad (4.41)$$

En travaillant dans l'espace réciproque,  $(\mathbf{k}, \mathbf{G})$ , on choisit un vecteur  $\mathbf{G}$  à l'origine d'un point du réseau réciproque. Le plan normal à ce vecteur  $\mathbf{G}$ , au milieu du vecteur. Ce plan forme une partie de la frontière de la zone de Brillouin.

Si une onde, de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , est diffractée sur le réseau, le faisceau diffracté aura la direction  $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ , soit  $\Delta \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k} = -\mathbf{G}$ . La construction de Brillouin présente tous les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  réfléchis par le cristal en suivant la loi de Bragg.

Les plans qui sont les bissectrices des vecteurs du réseau réciproque sont d'une grande importance en ce qu'il s'agit de la propagation d'ondes dans les cristaux : une onde dont le vecteur d'onde tracé de l'origine termine sur un de ces plans respectera la condition de diffraction. Ces plans divisent l'espace de Fourier du cristal en fragments. Le fragment central est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

On peut former une définition plus précise des zones de Brillouin : *La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement entouré par les plans qui sont les bissectrices des vecteurs du réseau réciproque tracés depuis l'origine.*

L'étude de réseau dans l'espace réel ( $\mathbf{K}$ ), généralement il est pratique et intéressant de considérer un polyèdre connu sous le nom de cellule de Wigner-Seitz, décrite précédemment.

L'analogie entre la construction dans l'espace réciproque résulte en ce qui est connu en tant que zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

Généralement, la construction de la zone de Brillouin est utilisée pour décrire les électrons dans un solide périodique ; les plans bissecteurs et les zones ont une signification pour la diffraction. Cela peut être remarqué en (ré)écrivant les conditions de la diffraction :

$$\mathbf{q}_B = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = 2\pi \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k} + 2\pi \mathbf{G} = \mathbf{k}' \quad (4.42)$$

Lorsque  $k = k'$ , on peut écrire :

$$(\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{G})^2 = k^2 \quad (4.43)$$

mais :

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = 2\pi G^2 \quad (4.44)$$

Soit le résultat :

$$\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{G}}{G} = 2\pi \left( \frac{G}{2} \right) \quad (4.45)$$

où on a utilisé le fait que  $-\mathbf{G}$  est aussi un vecteur du réseau réciproque.

Cette dernière équation pose le fait que la condition de la diffraction est satisfaite lorsque la composante de  $\mathbf{k}$  selon  $\mathbf{G}$  est égale à

$2\pi$  fois la demin longueur de  $\mathbf{G}$ . En fait, cette condition est vérifiée pour tous les vecteurs  $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$  qui ont leur origine en un nœud du réseau réciproque, et terminent sur les plans bissecteurs perpendiculaires au vecteur entre l'origine et un autre nœud du réseau réciproque. **À FAIRE !** figure.

#### 4.3.1 Conclusions sur les conditions de la diffraction

Les conditions de Laue, la relation de Bragg et la construction d'Ewald sont des représentations équivalentes du même phénomène : les directions de diffraction d'un réseau sont déterminées par son réseau réciproque.

La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut aussi utiliser les intensités des figures de diffraction. Suivant la nature du problème étudié et les techniques de diffraction employées, on utilisera pour déterminer les directions de diffraction, l'une de ces trois méthodes.

### 4.4 Exemples

#### 4.4.1 Facteur de structure

Aussi importante qu'elle puisse être, la somme de l'équation 4.22 ne donne pas une idée générale. Le facteur de structure  $F(\mathbf{q})$  donne une échelle de l'amplitude diffractée, et l'intensité diffractée est contrôlée par le carré du facteur de structure. Comme le facteur de structure est une fonction variant lentement par rapport au vecteur de diffusion, il est commun de considérer sa valeur à la condition de Bragg exacte. On définit :

$$F_{hkl} = F(\mathbf{q}_B) = \sum_n^{N_B} f_n e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (4.46)$$

Ce facteur de structure reflète l'information de la distribution électronique dans la maille. On verra qu'il implique d'éliminer certains pics de diffraction dus aux interférences entre les radiations diffusées des différents atomes dans la maille. Regardons plus en détail certaines structures caractéristiques.

#### 4.4.2 Structure cubique simple

Dans un réseau cubique simple,

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} \quad (4.47)$$

$$\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}} \quad (4.48)$$

$$\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}} \quad (4.49)$$



Les vecteurs du réseau réciproque sont :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{x}} \quad (4.50)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{y}} \quad (4.51)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{z}} \quad (4.52)$$

Il y a un atome par maille primitive et il est situé sur la coordonnée (0,0,0). Par conséquent, on trouve :

$$F_{hkl} = \sum_n f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} = f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) \quad (4.53)$$

L'intensité diffusée présentera des pics à chaque vecteur du réseau réciproque, et ils seront pondérés par  $|f(\mathbf{q})|^2$  évalué en  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_B$ . On a vu précédemment que  $f(\mathbf{q})$  est une fonction monotone décroissante, de telle sorte à ce que les pics correspondant à de plus grands vecteur du réseau réciproque, qui proviennent de plans espacés d'une distance  $d$  plus courte, auront une intensité décroissante.

#### 4.4.3 Structure cubique centré

À des fins illustratives, calculons le facteur de structure en utilisant la maille conventionnelle (et non pas la maille primitive). On a les mêmes vecteurs du réseau direct et du réseau réciproque que dans le système cubique simple, mais maintenant il y a un atome positionné à (0,0,0) et un autre en  $\frac{a}{2}(1,1,1)$ . On trouve par conséquent :

$$F_{hkl} = \sum_n f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (4.54)$$

$$= f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) [1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \quad (4.55)$$

$$= f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) \times \begin{cases} 2 \text{ si } h+k+l \text{ est pair} \\ 0 \text{ si } h+k+l \text{ est impair} \end{cases} \quad (4.56)$$

Par conséquent, pour une structure cubique centrée dans l'espace réel, le réseau réciproque du cubique simple a une intensité nulle pour les points pour lesquels  $h+k+l$  est impair. Les pics avec un facteur de structure nul sont dits interdits, alors que ceux qui ont un facteur de structure autorisé sont dits autorisés (ou permis). Par exemple, les quatre premiers pics permis sont : (110), (200), (211) et (220). Les indices (100), (111) et (211) ont un facteur de structure nul, qui correspond à des pics interdits. Si l'on considère les pics autorisés pour un réseau cubique centré, et qu'on associe chacun d'entre eux aux vecteurs du réseau réciproque correspondant, les points constitués par les terminaisons de ces vecteurs produisent un réseau cubique faces-centrées, avec des côtés de longueur  $\frac{2}{a}$ . Par conséquent, un réseau BCC dans l'espace réel est considéré comme ayant un réseau réciproque FCC.

#### 4.4.4 Cubique face centrée

Ici, nous utilisons encore une fois la maille conventionnelle, mais cette fois-ci nous avons un atome principal aux positions  $(0,0,0)$ ,  $\frac{a}{2}(1,1,0)$ ,  $\frac{a}{2}(1,0,1)$  et  $\frac{a}{2}(0,1,1)$ . On trouve, par conséquent un facteur de structure :

$$F_{hkl} = f(2\pi\mathbf{G}_{hkl})[1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k)}] \quad (4.57)$$

$$= f(2\pi\mathbf{G}_{hkl}) \times \begin{cases} 4 \text{ si } h, k, l \text{ sont de même parités} \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases} \quad (4.58)$$

Par conséquent, pour un réseau FCC dans l'espace réel, le réseau cubique simple a des points manquants lorsque les indices  $(hkl)$  ne sont pas de même parité. Les quatre premiers pics autorisés sont  $(111)$ ,  $(200)$ ,  $(220)$  et  $(311)$ . Les pics correspondants aux plans  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(210)$  et  $(310)$  sont interdits. Si encore une fois, on associe chaque pic avec un vecteur du réseau réciproque, on produit un réseau FCC dans le réseau réciproque, avec un côté de longueur  $\frac{2}{a}$ . Par conséquent, un réseau FCC dans l'espace réel donne un réseau BCC dans l'espace réciproque.

#### 4.4.5 Structure diamant

#### 4.4.6 NaCl

# 5 Méthodes expérimentales

référence : DB cullity, annexe 1., chap 6, 7, 8, 9

Dans la section précédente, on a vu que l'intensité diffractée agrège les nœuds du réseau réciproque. Cette propriété simple est suffisante pour comprendre la plupart des phénomènes de diffraction. Nous n'avons cependant pas encore développé suffisamment de formalisme pour prédire correctement les intensités observées, mais nous pouvons prédire les positions des pics. Explorons maintenant différentes méthodes de diffraction.

Un cristal simple dans un faisceau de rayons X monochromatique sera rarement orienté de telle sorte à ce que la sphère d'Ewald intersecte les nœuds du réseau réciproque. En conséquence, les maxima de diffraction seront difficilement observable. Différentes méthodes expérimentales sont décrites ici pour produire la condition de diffraction. Chacune a ses avantages et ses inconvénients.

## 5.1 Méthode du cristal mobile

monocristal mobile, rayons X monochromatiques

Dans un diffractomètre à rayons X, un faisceau de rayons X monochromatiques est dirigé sur un échantillon, monté sur un goniomètre qui permet des rotations suivant plusieurs axes (figure 5.1). Le détecteur est monté sur un bras rotatif du goniomètre. Cet arrangement permet de contrôler la norme et l'orientation du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$ . L'expérience consiste en l'observation de l'intensité comme fonction de  $\mathbf{q}$  (norme, orientation, ou les deux). Certains des chemins possibles dans le réseau réciproque sont présentés sur la figure 5.2. Les diffractomètres modernes, avec contrôle numérique, permettent de contrôler des chemins très généraux le long de l'espace réciproque. Un réseau réciproque peut être sélectionné, et l'intensité diffractée peut être observée comme fonction de la position dans le réseau

À FAIRE !

FIGURE 5.1 – Schéma montrant les axes d'études par la méthode du cristal mobile

réciproque. C'est souvent très pratique de balayer en  $\mathbf{q}$  comme une fonction des variables  $h, k, l$  :

$$\mathbf{q} = 2\pi(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (5.1)$$

### À FAIRE !

Ainsi, par exemple, un balayage en  $h$  peut diriger le vecteur de diffusion le long d'un chemin gardant constant  $k$  et  $l$ . Ce type de balayage sera fait dans la direction  $\mathbf{b}_1$ . En observant l'intensité, la forme et la position de ces pics, l'information sur la structure atomique, la densité en défauts et la contrainte peut être obtenue.

### À FAIRE !

## 5.2 Méthode de von Laue

monocristal fixe, rayons X polychromatiques

La méthode de von Laue est effectuée sur un échantillon monocristallin, en utilisant un faisceau de rayons X collimaté, à large spectre. Celui-ci est généralement produit par un tube à rayons X classique. Un film photographique est placé soit avant, soit après l'échantillon, suivant que la géométrie soit en réflexion ou en transmission. Les points de diffraction s'arrangent en ensembles selon des courbes elliptiques ou hyperboliques (figure 5.4). Ces courbes résultent de l'intersection d'un cône avec le film plan. Les plans cristallographiques *en zone* produiront des taches de diffraction qui formeront un cône. L'axe du cône correspond à l'axe de zone.

On peut résumer cela ainsi : les plans d'une même zone sont diffractés selon un cône. Cela est facilement visible dans l'espace réciproque. Pour cela, changeons d'abord légèrement notre interprétation de l'espace réciproque, pour prendre en compte l'étalement en longueur d'ondes du réseau incident. Le réseau réciproque que nous étudions prend maintenant en compte l'étalement en longueur d'onde, qui est compris entre deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , où la plus petite des deux correspond à la longueur d'onde de coupure de la source à rayons X, et la plus grande est moins bien définie mais est généralement prise pour correspondre à la longueur d'absorption limite  $K$  de l'argent (0.48 Å). La condition de diffraction :

$$\mathbf{q}_B = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (5.2)$$

peut s'écrire comme :

$$\hat{\mathbf{s}}' - \hat{\mathbf{s}} = \lambda\mathbf{G}_{hkl} \quad (5.3)$$

avec

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{k}}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}\mathbf{k} \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{s}}' = \frac{\mathbf{k}'}{k'} = \frac{\lambda}{2\pi}\mathbf{k}' \quad (5.4)$$

FIGURE 5.2 – Schéma du réseau réciproque et des paramètres étudiés par la méthode du cristal mobile

FIGURE 5.3 – Tracé de contours logarithmiques de l'intensité dans le plan  $(h, k, 0)$  de l'espace réciproque pour des 10 mailles cubiques alignées selon la direction  $x$ , et 8 mailles selon la direction  $y$ , avec un facteur de diffusion atomique  $f$  égal à 1.

FIGURE 5.4 – Schémas de cônes de diffractions formant des ellipses en transmission et des hyperboles en réflexion.

(a) : réseau cubique simple : intensités pour des valeurs entières de  $h$  et  $k$ . (b) réseau cubique faces-centrées : les valeurs pour  $h$  et  $k$  impaires ne produisent pas de pic de diffraction.

ce sont les vecteurs unitaires correspondants aux directions de  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$ .

Construisons maintenant l'espace réciproque basé sur l'équation 5.3, où la distance entre chaque point de l'espace réciproque dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ . Par conséquent, chaque point de l'espace réciproque est étalé sur une ligne connectant les points  $\lambda_1 \mathbf{G}_{khl}$  et  $\lambda_2 \mathbf{G}_{hkl}$ . La longueur de cette ligne dans l'espace réciproque augmente avec la distance depuis l'origine. Cela est montré schématiquement sur la figure 5.5. Si maintenant nous traçons une sphère de rayon unitaire, centrée sur le centre du vecteur  $\hat{\mathbf{s}}$ , qui termine à l'origine du réseau réciproque, la condition de diffraction de l'équation 5.3 sera atteinte pour toute ligne du réseau réciproque qui s'intersecte avec cette sphère.

### À FAIRE !

Tous les plans d'une même zone sont représentés par des lignes sur un plan perpendiculaire à l'axe de zone. Ce plan intersecte la sphère de réflexion en un cercle, et le vecteur  $\hat{\mathbf{s}}'$  pour tous les faisceaux incidents qui terminent sur ce cercle. Il formera un cône correspondant à l'axe de zone.

Dans l'exemple de la figure 5.5, le centre de la sphère de réflexion, qui est l'origine du vecteur  $\hat{\mathbf{s}}$ , est placé dans le plan de zone, de telle sorte à ce que tous les vecteurs  $\hat{\mathbf{s}}'$  d'une même zone (la zone [001]) sont coplanaires avec le plan de zone. En outre, le cône est aplati en un cercle, et sa trace sur le film sera une ligne. Cependant, si l'origine de la sphère de réflexion n'est pas dans le plan, alors les vecteurs  $\hat{\mathbf{s}}$  et  $\hat{\mathbf{s}}'$  forment un cône, comme montré sur la figure 5.6.

### À FAIRE !

La direction du vecteur  $\hat{\mathbf{s}}$  est dans le cône de diffraction, et l'axe de zone est l'axe du cône. Lorsque l'angle entre l'axe de zone et  $\hat{\mathbf{s}}$  est inférieur à  $45^\circ$ , alors le cône intersecte le film avec un motif elliptique. Cela n'est possible qu'en géométrie en transmission. Lorsque cet angle est supérieur à  $45^\circ$ , alors le cône intersecte le film avec un motif hyperbolique. Cela peut se produire soit en transmission, soit en réflexion. La symétrie du motif produit par la méthode de von Laue comporte des similitudes avec la symétrie du cristal, et la détermination des zones responsables d'une certains motifs de diffraction est possible. Cette technique est largement utilisée pour orienter les échantillons en méthode du cristal mobile pour l'étude de certaines surfaces caractéristiques.

## 5.3 Méthode des poudres

polycristaux, rayons X monochromatiques

La méthode des poudres est la technique d'analyse structurale la plus utilisée. Un échantillon réduit sous forme d'une fine poudre

FIGURE 5.5 – Schéma de l'espace réciproque construit pour la méthode de von Laue. Les points de l'espace réciproque sont représentés comme des lignes pour prendre en compte l'étalement en longueur d'onde du faisceau incidents. La condition de diffraction est satisfaite si la sphère de réflexion intersecte ces lignes, comme montré dans plusieurs cas ici. Le vecteur  $\hat{\mathbf{s}}$  et l'angle de diffusion  $2\theta$  sont représentés pour les réflexions (310) et (220)

FIGURE 5.6 – Schéma des plans en zone formant un cône. Le plan de zone intersecte la sphère de réflexion en un cercle. Le vecteur direction de diffraction  $\hat{\mathbf{s}}'$  est situé sur ce cercle et forme un cône dont l'axe correspond à l'axe de zone.

est exposé à un faisceau collimaté de rayons X monochromatiques. Idéalement, la poudre est faite de cristaux qui ont une orientation aléatoire en fonction de  $\mathbf{k}$ , la direction du faisceau incident. Cela est équivalent à la rotation d'un monocristal selon toutes les orientations possibles, en même temps. Cela signifie que chaque vecteur du réseau réciproque peut prendre toutes les orientations possibles, en balayant une sphère de rayon  $G_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$ , centrée à l'origine du réseau réciproque. L'espace réciproque consiste alors en un ensemble de sphères concentriques de rayons  $G_{hkl} = 1/d_{hkl}$ . L'intersection d'un de ces sphères du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald forme un cercle. La condition de diffraction est alors satisfaite pour un faisceau diffracté  $\mathbf{k}'/2\pi$  dont l'origine est à  $\mathbf{k}/2\pi$  et termine à son intersection. Ce vecteur d'onde balaye un cône, comme présenté sur la figure 5.7.

Les diffractomètres pour la méthode des poudres utilisent fréquemment la symétrie de réflexion, dans laquelle l'angle d'incidence et l'angle réfléchi sont égaux. Cela est accompagné par une rotation du détecteur de deux fois l'angle de l'échantillon, de telle sorte à ce que l'angle d'incidence et l'angle réfléchi soient toujours égaux. Le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  est maintenu perpendiculaire à l'échantillon, et le balayage consiste à suivre l'intensité au fur et à mesure que  $\mathbf{q}$  varie. Dans l'espace réciproque, on peut voir que les pics apparaissent au fur et à mesure que  $\mathbf{q}$  balaye les sphères concentriques successives de l'espace réciproque. Généralement, les diffractomètres à rayons X utilisent une focale pour augmenter l'intensité diffractée.

Un exemple de motif de diffraction, où l'intensité diffractée est tracée en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ , est représenté sur la figure 5.8. Généralement, une série de pics sera observée, et on donne généralement la liste des intensités et des positions angulaires. Comme la distance inter-réticulaire est donnée par :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.5)$$

alors la position des pics peut être convertie en distance inter-réticulaire, ce qui donne une liste d-I. Cette liste peut être utilisée pour l'analyse de phase quantitative ou qualitative.

### À FAIRE !

#### 5.3.1 Facteur d'intensité par la méthode des poudres

Pour mieux comprendre la diffraction expérimentale par la méthode des poudres, il faut regarder aux facteurs qui affectent l'intensité pour un pic de diffraction donné, pour une phase cristalline donnée. Nous avons déjà étudié certains de ces facteurs en étudiant des cristaux, et trouvé :

$$I_{hkl} = I_0 \left( \frac{r_e}{R} \right)^2 |F|^2 \prod_{j=1}^3 \left( \frac{\sin \frac{N_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}}{\sin \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}} \right)^2 \quad (5.6)$$

### À FAIRE !

FIGURE 5.7 – Schéma de la condition de diffraction pour un échantillon par la méthode des poudres, résultant en un cône de diffraction dans le réseau réciproque (a) et direct (b)

FIGURE 5.8 – Motif de diffraction pour une poudre de NaCl.

où  $\mathbf{q}$  est le vecteur de diffusion,  $\mathbf{a}_j$  le vecteur du réseau direct,  $N_j$  le nombre de maille dans la direction  $j$ ,  $r_e$  le rayon d'un électron classique,  $R$  la distance échantillon-détecteur et  $I_0 = c\epsilon_0 E_0^2/2$  est l'intensité incidente, où  $E_0$  est l'intensité du champ électrique incident,  $c$  la célérité de la lumière,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Cette expression néglige cependant des facteurs importants. Discutons de ces facteurs, parfois d'une façon qualitative, pour déduire une expression de l'intensité diffractée par la méthode des poudres.

*Facteur de structure* Le facteur de structure  $F$  est donné par la somme sur les atomes de la maille primitive :

$$F = \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (5.7)$$

où  $f_n$  et  $\mathbf{r}_n$  sont respectivement les facteurs de diffusion atomique et la position dans la maille du  $n^{\text{e}}$  atome. Si nous écrivons :

$$\mathbf{r}_n = x'_n \mathbf{a}_1 + y'_n \mathbf{a}_2 + z'_n \mathbf{a}_3 \quad (5.8)$$

où  $x'_n, y'_n, z'_n$  sont les coordonnées du  $n^{\text{e}}$  atome dans la maille (nombre rationnels), alors le facteur de structure à la condition de Bragg ( $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{G}$ ) devient :

$$F_{hkl} = \sum_n^{N_b} f_n e^{2\pi i(hx'_n + ky'_n + lz'_n)} \quad (5.9)$$

*Facteur de polarization* En écrivant l'équation 5.6, on a considéré la diffusion d'une onde polarisée perpendiculairement à la fois au vecteur d'onde incidente  $\mathbf{k}$  et diffusé  $\mathbf{k}'$ . Cependant, en règle générale, la polarisation peut avoir un angle arbitraire par rapport à ce plan. Ce paragraphe a pour objet de montrer que les composantes dans le plan, du champ incident  $E_y$  produisent l'accélération des électrons dans le solide, qui se traduit en des composantes le long de la direction  $x'$  du champ diffusé. Ces composantes ne peuvent pas contribuer à l'intensité diffusée, parce qu'elles produiraient un champ le long de sa direction de propagation. Rappelons que la champ diffusé d'un électron simple s'écrit :

$$\epsilon = \frac{E_0 r_e}{R} \cos \alpha \quad (5.10)$$

où  $\alpha$  est le complémentaire de l'angle entre la direction du champ incident et la direction de propagation du champ diffusé. Ainsi, l'expression de l'intensité implique que l'onde incidente est polarisée selon la direction  $z$ , de telle sorte que  $\alpha = 0$ . Dans le cas général, il faut pourtant considérer la composante selon  $y$  du champ incident, pour laquelle  $\alpha = 2\theta$ . Dès lors, il faut remplacer  $E_0^2$  dans l'équation 5.6 par :

$$E_{0z}^2 + E_{0y}^2 \cos^2 2\theta \quad (5.11)$$

Dans le cas particulier où la polarisation est aléatoire, la moyenne temporelle des composantes du champ incident est la même pour chacune des composantes. Ainsi :

$$\langle E \rangle^2 = \langle E_y \rangle^2 + \langle E_z \rangle^2 \quad (5.12)$$

On peut voir que :

$$\langle E_y \rangle^2 = \langle E_z \rangle^2 = \frac{\langle E \rangle^2}{2} \quad (5.13)$$

En plaçant cela dans l'expression, on se retrouve avec une contribution de la polarisation sur l'intensité, comme un facteur de :

$$\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (5.14)$$

Cette expression est le facteur de polarisation, et est valable pour une polarisation du faisceau incident aléatoire.

*Facteur de Lorentz* Le facteur de Lorentz est le produit de facteurs qui tient compte de différents effets. Décrivons cela en détail en dessous.

*Intégration des pics* L'intensité de pics est une quantité difficile à observer expérimentalement. De petites variations dans la résolution de l'instrument et de l'alignement peuvent avoir de grandes répercussions sur l'intensité mesurée. Cela fait la comparaison de rapports d'intensité difficiles. Une quantité plus robuste est l'aire d'un pic, également appelée intensité intégrée. En fait, certaines intégrations sont faites de base, car l'aire du détecteur est finie. L'expression de l'intensité sur le détecteur plan et suivant le profil du pic correspond à une intégration le long de l'espace réciproque. En convertissant la variation de volume des coordonnées angulaires de l'espace réciproque, on peut introduire un facteur de :

$$\left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^3 \left( \frac{R^2}{V_c \sin 2\theta} \right) \quad (5.15)$$

où  $V_c$  est le volume de la maille. En intégrant le produit de l'équation 5.6, on se retrouve avec :

$$(2\pi)^3 N_1 N_2 N_3 = (2\pi)^3 \frac{V}{V_c} \quad (5.16)$$

où  $V$  est le volume de l'échantillon

*Orientation* Si un échantillon de méthode des poudres, composé de cristaux orientés aléatoirement, avec une distance inter-réticulaire  $d$ , est exposé à un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , alors une fraction de ces cristaux sera orienté de telle sorte à ce que les rayons X le frappent à un angle  $\theta$  qui satisfait la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin \theta$ . L'intensité des pics de Bragg correspondant sera proportionnelle à cette fraction. Dans l'objectif de trouver cette fraction de cristaux orientés, il faut d'abord remarquer que, pour une poudre orienté aléatoirement, la normale aux plans de distance inter-réticulaire  $d$

### À FAIRE !

FIGURE 5.9 – Schéma montrant la sphère, uniformément garnie des plans normaux de poudres orientés aléatoirement, faites de cristaux qui ont une distance inter-réticulaire  $d$ . La fraction de ces cristaux orientés pour réfléchir est simplement l'aire de la bande représentant ces cristaux, divisée par l'aire de la sphère entière.



sera uniformément placée à la surface d'une sphère qui sera centrée sur l'échantillon. Par conséquent, la fraction de cristaux orientés à un angle  $\theta$ , relatif au faisceau incident, sera simplement l'aire des bandes, divisée par l'aire de la sphère. Cette fraction peut s'écrire :

$$\text{fraction orientée à } \theta = \frac{\text{aire de la bande}}{\text{aire de la sphère}} \quad (5.17)$$

$$= \frac{R\Delta\theta 2\pi R \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{2\pi R^2} \quad (5.18)$$

$$= \frac{\cos\theta\Delta\theta}{2} \quad (5.19)$$

où  $R$  est la distance entre l'échantillon et le détecteur.

**À FAIRE !**

*Segment du cône diffracté* Les cristaux qui sont orientés pour diffracter le font en suivant un cône qui a un demi-angle de  $2\theta$ , comme montré sur la figure 5.10. L'intensité diffractée est étalée sur un cercle à l'extrémité de ce cône. Cependant, le détecteur n'accepte que des petites longueurs de ce cercle, et pour chaque réflexion donnée, la fraction de l'intensité sur le cône total, acceptée par le détecteur, est inversement proportionnelle à la longueur du cercle à l'extrémité de ce cône. Cela introduit le facteur suivant dans l'expression de l'intensité :

FIGURE 5.10

$$\frac{1}{\text{longueur du cercle}} = \frac{1}{2\pi R \sin 2\theta} \quad (5.20)$$

Si l'on combine les expressions 5.15, 5.16, 5.19 et 5.20, on obtient :

$$\left(\frac{R^2\lambda^3}{V_c \sin 2\theta}\right) \left(\frac{V}{V_c}\right) \left(\frac{\cos\theta}{2}\right) \left(\frac{1}{2\pi R \sin 2\theta}\right) = \frac{R\lambda^3 V}{4\pi V_c^2} \left(\frac{\cos\theta}{\sin^2 2\theta}\right) \quad (5.21)$$

$$= \frac{R\lambda^3 V}{8\pi V_c^2} \left[\frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta}\right] \quad (5.22)$$

Le terme entre crochets est appelé facteur de Lorentz.

*Multiplicité* La multiplicité  $m_{hkl}$  est le nombre de plans cristallographiques équivalents qui apparaissent dans un cristal. Par exemple, les plans  $(00l)$  dans un cristal cubique sont équivalents aux plans  $(0l0)$ ,  $(l00)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  et  $(00\bar{l})$ . La multiplicité de ce plan dans un cristal cubique est donc  $m_{00l} = 6$ . Pour les cristaux tétragonaux,  $(00l)$  et  $(00\bar{l})$  sont équivalents, donc dans ce cas,  $m_{00l} = 2$ . Le tableau 5.1 propose une liste des multiplicités. Le nombre de plans cristallins orientés pour diffracter une certaine réflexion est proportionnel à  $m_{hkl}$ . Anisi, la multiplicité entre directement en compte dans l'expression de l'intensité.

*Facteur d'absorption* L'absorption des rayons X par un échantillon peut avoir des effets sur l'intensité observée. Considérons la variation

Cubique	$\frac{hkl}{48*}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{0kl}{24*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Tetragonal	$\frac{hkl}{16*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hko}{8*}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Orthorhombique	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hko}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
Hexagonal/trigonal	$\frac{hk \cdot l}{24*}$	$\frac{hh \cdot l}{12*}$	$\frac{0k \cdot l}{12*}$	$\frac{hk \cdot 0}{12*}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$	$\frac{00 \cdot l}{2}$
Monoclinique	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclinique	$\frac{hkl}{2}$						

d'intensité produite par un élément de volume d'épaisseur  $dz$  à une profondeur  $z$  d'un échantillon illuminé par un faisceau de rayons X sur une aire  $A_0$ . L'absorption des rayons X aura lieu avant et après que le faisceau soit diffracté par l'élément de volume. Soit  $\mathcal{L}$  la longueur totale du chemin parcourue par le faisceau. Alors la variation d'intensité produite par cet élément de volume infinitésimal peut s'écrire :

$$dI = kI_0 A e^{-\mu \mathcal{L}} dz \quad (5.23)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $k$  est une constante proportionnelle représentant la force de diffraction,  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire, et  $A$  est l'aire de la section du volume donnée par :

$$A = \frac{A_0}{\sin \theta} \quad (5.24)$$

Pour le cas d'une réflexion symétrique, la longueur  $\mathcal{L}$  est donnée par :

$$\mathcal{L} = \frac{2z}{\sin \theta} \quad (5.25)$$

Et alors on trouve :

$$dI = kI_0 \frac{A_0}{\sin \theta} e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} dz \quad (5.26)$$

En intégrant sur l'épaisseur de l'échantillon que l'on considère grande devant l'inverse du coefficient d'absorption linéaire, on trouve :

$$I = \int_0^\infty dI \quad (5.27)$$

$$= \frac{kI_0 A_0}{2\mu} \quad (5.28)$$

Par conséquent, dans une symétrie géométrique, l'absorption n'introduit pas de dépendance angulaire, mais introduit un volume d'échantillon effectif de la forme  $V = A_0/2\mu$ .

TABLE 5.1 – Multiplicités pour la méthode des poudres. \* Les valeurs données ici sont les multiplicités usuelles. Dans certains cristaux, les plans qui ont ces indices peuvent avoir deux formes avec la même distance inter-réticulaire mais deux facteurs de structure différents, et la multiplicité pour chaque forme est la moitié de la valeur donnée ici. Dans le système cubique, par exemple, il y a certains cristaux dans lesquels des permutations des indices  $(hkl)$  produit des plans qui ne sont pas structurellement équivalents. Dans de tels cristaux (AuBe par exemple), le plan  $(123)$  par exemple, appartient à une forme et a un certain facteur de structure, alors que le plan  $(321)$  appartient à une autre forme et a un facteur de structure différent. Il y a donc  $48/2 = 24$  plans dans la première forme, et 24 dans la seconde.

*Dépendance en température* Les vibrations thermiques des atomes dans les solides résultent en une intensité diffractée réduite et une augmentation de l'intensité diffuse, qui se traduit par un fond large (broad background). La réduction de l'intensité des pics est représentée par un facteur de la forme :

$$e^{-2M} \quad (5.29)$$

où  $M$  est donné par :

$$M = 2\pi^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{d^2} \quad (5.30)$$

où  $\langle u^2 \rangle$  est le carré du déplacement thermique moyen des atomes dans une direction perpendiculaire aux plans diffractés, et  $d$  la distance inter-réticulaire. Le facteur  $M$  dépend à la fois de la température et de l'angle de diffusion ; il est parfois écrit comme :

$$M = B(T) \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (5.31)$$

où  $B(T)$  est la partie dépendante de la température, qui dépend également de la rugosité du matériau. Le facteur  $B(T)$  est parfois tabulé pour certains matériaux.

*Bilan* En combinant les résultats des paragraphes précédents, on peut maintenant écrire l'intensité résultant de la méthode des poudres comme :

$$I = \frac{I_0 r_e^2 \lambda^3 m_{hkl}}{16\pi R V_c^2} \left( \frac{A_0}{2\mu} \right) |F_{hkl}|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta} \right) e^{-2M} \quad (5.32)$$

#### 5.4 Production des rayons X



DEUXIÈME PARTIE

## Vibrations du réseau



# 6 *Théorie classique des vibrations harmoniques dans un cristal*

## 6.1 *Gaz d'excitations*

On a pu étudier dans la première partie la structure d'un réseau cristallin à l'état de repos. Cette image ne permet pas de décrire les phénomènes de transport qui peuvent exister dans les matériaux. En particulier, on peut décrire le phénomène de conduction de la chaleur en imaginant les atomes vibrant autour de leur position d'équilibre, en poussant occasionnellement leurs voisins. Si ces mécanismes sont corrects, on se heurte très rapidement à des calculs très compliqués si l'on souhaite étudier le réseau dans son ensemble. Il devient nécessaire de substituer, à l'étude de particules individuelles, un modèle collectif.

Nous allons aborder dans cette partie la théorie de la chaleur spécifique à travers le modèle d'Einstein, qui a mené au modèle de Debye, dans lequel l'énergie thermique d'un solide est distribuée selon les modes de vibration du cristal dans son ensemble. Chaque mode normal, que l'on peut représenter par une onde stationnaire, peut être analysé comme la somme de deux ondes propagatives se propageant dans deux directions différentes. Ces ondes sont polarisées longitudinalement : ce sont des ondes sonores.

Par analogie avec les photons des ondes électromagnétiques, les quanta du champ vibrationnel du réseau sont appelés phonons.

Dans cette image, on considère le réseau comme un volume composé uniquement d'un gaz de phonons, dont le comportement peut être décrit par analogie avec un corps noir.

Ces ondes de réseau peuvent transporter de grandes quantités d'énergie, avec des vitesses de l'ordre de la vitesse du son. La difficulté maintenant est de trouver un mécanisme pour interpréter le transport de la chaleur, qui correspond à des mécanismes de diffusion plus

qu'à des phénomènes radiatifs. L'idée d'un gaz implique qu'il y a des *collisions* entre des *particules*, qui contribuent à la résistance. Cela semble contradictoire avec l'hypothèse que les états de phonons sont des modes normaux, qui, par définition, sont indépendants et incapables d'interagir. Il est à noter que lorsque l'on démontrera les équations du mouvement, on fera une approximation : l'énergie potentielle est traitée comme si seuls les termes quadratiques du déplacement par rapport aux positions d'équilibre, ont une influence. Cette approximation (dite harmonique) n'est pas réelle et néglige, en grande partie, les interactions phonons-phonons ainsi que la diffusion résultant des imperfections du réseau.

En parallèle, on représentera la conduction électronique par un modèle collectif basé sur la mécanique ondulatoire. Un électron ne sera plus simplement représenté comme une particule simple tentant de pénétrer un réseau d'atomes. On pourra construire dans les solides des ondes, qui peuvent se regrouper en paquet d'ondes et être guidés dans le cristal, comme si les ions n'existaient pas. Les vibrations thermiques et les interactions ondes-électrons perturbent la régularité du réseau ; cela sera étudié dans une partie ultérieure.

Ces modèles collectifs ont l'avantage d'être facile à modéliser : les excitations se comportent comme des particules dans un gaz : on peut facilement transposer les concepts de distribution des vitesses, de libre parcours moyens, etc. familiers dans la théorie cinétique classique.

## 6.2 Approximation harmonique

Supposons qu'une paire d'atomes d'un cristal, séparée d'une distance  $\mathbf{r}$ , contribue d'une quantité  $\phi(\mathbf{r})$  à l'énergie potentielle du cristal.  $\phi$  est par exemple le potentiel de Lennard-Jones. Si le modèle du réseau statique est correct, chaque atome reste fixé sur sa position du réseau de Bravais. Par conséquent, l'énergie potentielle du cristal peut s'écrire comme la somme des contributions de toutes les paires distinctes :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R}) \quad (6.1)$$

Si, dans le modèle, on permet aux atomes, dont la position d'équilibre est  $\mathbf{R}$ , de se trouver à une position  $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \neq \mathbf{R}$ , alors, on peut remplacer l'équation 6.1 par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (6.2)$$

Ici, l'énergie potentiel dépend de la variable  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ , qui est la distance qui sépare deux atomes.

Pour simplifier le problème, on est obligés d'utiliser l'approximation dite *harmonique*. Dans celle-ci, les atomes ne sont pas beaucoup déviés de leur position d'équilibre. Si tous les  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  sont petits, alors



on peut développer l'énergie potentiel  $U$  autour de sa position d'équilibre, avec un développement de Taylor à trois dimensions :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots \quad (6.3)$$

Ce qui donne, appliqué à  $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$  et  $\mathbf{a} = \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ , on a :

$$U = \frac{N}{2} \sum \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \quad (6.4)$$

Le coefficient  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  dans le terme d'ordre 1 est simplement :

$$\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (6.5)$$

C'est simplement le minimum de la force exercé sur l'atome en position  $\mathbf{R}$  par tous les autres atomes, lorsque chacun d'entre eux est placé à sa position d'équilibre. À l'équilibre, le bilan des forces sur les atomes est nul. Par conséquent, ce terme d'ordre 1 est nul.

Ainsi, le premier terme non nul du potentiel est le terme quadratique. L'approximation harmonique consiste à ne retenir que ce terme. On écrit ainsi l'énergie potentielle comme :

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (6.6)$$

Dans cette approximation,  $U^{eq}$  est l'énergie potentielle à l'équilibre, et en outre,

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] \quad (6.7)$$

$$\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \quad (6.8)$$

Comme  $U^{eq}$  est constante, on peut l'ignorer dans un grand nombre de problèmes dynamiques, et se restreindre à  $U^{harm}$

L'approximation harmonique est généralement le point de départ de toutes les théories de dynamique du réseau. D'autres corrections sur  $U$ , en particulier sur les termes du troisième et du quatrième ordre, permettent de comprendre plus en profondeur certains phénomènes physiques.

Le potentiel harmonique est souvent écrit dans la forme donnée par 6.8, mais une forme plus générale est plutôt :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (6.9)$$

Pour le cas décrit ici,  $D_{\mu\nu}$  a la forme :

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') \quad (6.10)$$

### 6.3 Chaîne 1D à 1 atome par maille

Considérons à présent les vibrations élastiques d'un cristal composé d'un atome par maille primitive. On cherche la fréquence d'une onde élastique en fonction du vecteur d'onde qui décrit l'onde avec les constantes élastiques. Le modèle présenté ici consiste en fait à prendre un cristal tri-dimensionnel et à réduire, à partir des symétries, l'étude aux directions de propagation  $[100]$ ,  $[110]$  ou  $[111]$  pour un cristal cubique par exemple.

Deux cas de figure peuvent se présenter : lorsqu'une onde se propage le long d'une de ces directions, des plans d'atomes bougent en phase, soit parallèlement au vecteur d'onde, soit perpendiculairement.

Posons  $u_s$  le déplacement du plan d'atomes  $s$  (on se restreint alors à un problème à une dimension). Pour chaque vecteur d'onde, il y a trois modes solutions : un de polarisation longitudinale et deux de polarisations transverse.

Appliquons l'approximation harmonique au problème. On considère également que seules les interactions entre plus proches voisins ( $p = \pm 1$ ) sont significatives. La force totale induite par les plans  $s \pm 1$  sur les plans  $s$  s'écrit :

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (6.11)$$

Par conséquent, l'équation du mouvement peut s'écrire :

$$M \frac{du_s^2}{dt^2} = C(u_{s+1} - u_{s-1} - 2u_s) \quad (6.12)$$

où  $M$  est la masse d'un atome.

Considérons à présent les solutions sous formes d'ondes propagatives, c'est à dire qui s'expriment en  $\exp(-i\omega t)$ . On obtient alors :

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (6.13)$$

Soit le résultat :

$$u_{s\pm 1} = u \exp(ik \cdot a) \exp \pm (ik \cdot a) \quad (6.14)$$

où  $a$  correspond au vecteur séparant chacun des plans, et  $k$  est le vecteur d'onde de l'onde propagative.

En injectant 6.14 dans 6.13 et après calculs, on retrouve la relation de dispersion :

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos k \cdot a) \quad (6.15)$$

La limite de la première zone de Brillouin se situe pour  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ . On peut montrer à partir de la relation de dispersion 6.15 que la pente de  $\omega$  en fonction de  $k$  est 0 en bord de zone :

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2Ca}{M} \sin k \cdot a = 0 \quad (6.16)$$

On peut alors tracer  $\omega$  en fonction de  $k$ , comme cela est reporté sur la figure 6.1 :

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad (6.17)$$

**À FAIRE !**

FIGURE 6.1 – Fréquence  $\omega$  tracée en fonction du vecteur d'onde  $k$ .

#### 6.4 Chaîne 1D à deux atomes par maille primitive

La relation de dispersion des phonons présente des caractéristiques différentes si l'on considère des cristaux comportant deux atomes ou plus par maille primitive. Par exemple, la structure NaCl ou la structure diamant comportent toutes deux deux atomes dans leur maille primitive. Pour chaque mode de polarisation dans une direction de propagation donnée, la relation de dispersion  $\omega(\mathbf{k})$  présente deux branches : une branche acoustique et une branche optique. Chacune de ces deux branches présentent des modes longitudinaux et transverse.

Dans le cas général, si la maille primitive contient  $p$  atomes, on se retrouve avec  $3p$  branches dans la relation de dispersion : 3 branches acoustiques et  $3p - 3$  branches optiques. Par exemple, KBr ou le germanium cristallisent avec 3 atomes par maille et disposent de 6 branches : 1 longitudinale acoustique, 2 transversale acoustique, 1 longitudinale optique et 2 transverse optique.

Considérons, pour démontrer ceci, un cristal cubique composé d'atomes de masse  $M_1$  et d'atomes de masse  $M_2$ . En fait, il n'est pas nécessaire d'avoir des masses différentes, mais il faut soit que la force séparant deux atomes dans des sites non équivalents varie (dans ce cas, comme dans le cadre du cours de Pr Dimitri Roditchev, on définit deux constantes de raideur entre les atomes), ou que le paramètre de maille  $a$  soit différents pour deux atomes dans des sites non équivalents.

Appelons  $u_s$  le déplacement de l'atome de masse  $M_1$  dans la diade  $s$  et  $v_s$  le déplacement de l'atome de masse  $M_2$  dans la diade  $s$ . Considérons une onde qui se propage dans la direction  $a$  (dans cette direction, un plan ne contient qu'un type d'ion).

Écrivons à présent les équations du mouvement sous l'hypothèse que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s+1} - 2u_s) \quad (6.18)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 1v_s) \quad (6.19)$$

On cherche une solution sous la forme d'ondes propagatives, à savoir :

$$u_s = u \exp(iska) \exp(-i\omega t) \quad (6.20)$$

$$v_s = v \exp(iska) \exp(-i\omega t) \quad (6.21)$$

En injectant ?? dans , on retrouve :

$$-\omega^2 M_1 u = Cv[1 + \exp -ika] - 2Cu \quad (6.22)$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu[1 + \exp ika] - 2Cv \quad (6.23)$$

On peut résoudre ce système d'équations seulement si le détermi-

nant du système est nul, ce qui revient à écrire :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (6.24)$$

Si l'on prend  $ka \ll 1$ , alors  $\omega^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$ , ce qui correspond à la branche optique, ou alors  $\omega^2 \approx \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} k^2 a^2$ , ce qui correspond à la branche acoustique.

Pour  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , on a donc  $\omega^2 = \frac{2C}{M_1}$  ou  $\omega^2 = \frac{2C}{M_2}$ .

Les déplacements de la particules dans les modes transverses acoustiques et transverse optique sont :

**À FAIRE !** figure

Pour la branche optique, à  $k = 0$ ,  $\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$  : les atomes vibrent en opposition de phase, avec un centre de masse fixe.

Si les deux atomes ont des charges différentes, on peut exciter un momouvement de ce type avec le champ électrique d'une onde lumineuse. C'est pour cette raison que l'on parle de branche optique.

Pour un  $k$  quelconque, le rapport  $\frac{u}{v}$  est complexe. Une autre solution pour le ratio d'amplitude aux petits  $k$  est  $u = v$ , obtenu pour  $k = 0$ . Les atomes bougent en phase, comme pour des vibrations acoustiques de grandes longueurs d'ondes.

Des solutions sous forme d'onde n'existent pas pour toutes les fréquences, comme c'est par exemple le cas entre  $\sqrt{\frac{2C}{M_1}}$  et  $\sqrt{\frac{2C}{M_2}}$ . C'est une caractéristique des ondes élastiques dans les réseaux polyatomiques : il y a une bande de fréquences interdites au bord de la première zone de Brillouin.

## 6.5 Chaîne 3D

## 6.6 Loi de Dulong et Petit

Le potentiel d'énergie dépend de la variable dynamique  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  et peut être abordée à partir du problème gouverné par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U \quad (6.25)$$

où  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$  est la quantité de mouvement de l'atome dont la position d'équilibre est  $\mathbf{R}$ .

La densité d'énergie thermique d'un cristal est donnée par :

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} \quad (6.26)$$

Ici,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $d\Gamma$  est l'élément de volume dans l'espace des phases du cristal :

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) \quad (6.27)$$

$$= \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dp_{\mu}(\mathbf{R}) \quad (6.28)$$

Cette formule est obtenue en moyennant les états selon toutes les configurations ioniques possibles, en pondérant chaque état par le facteur  $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ , où  $E$  est l'énergie de la configuration.

On peut écrire la densité d'énergie thermique dans une forme plus générale :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} \right) \quad (6.29)$$

Dans l'approximation harmonique, la dépendance en température de l'intégrale apparaissant dans 6.29 peut être extraite à partir d'un changement de variables :

$$\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \sqrt{\beta} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \beta^{\frac{3}{2}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (6.30)$$

$$\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \sqrt{\beta} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \beta^{\frac{3}{2}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (6.31)$$

On obtient alors :

$$\int d\Gamma e^{-\beta H} = \int d\Gamma \exp \left[ -\beta \left( \sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + U^{harm} \right) \right] \quad (6.32)$$

$$= e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \cdot I \quad (6.33)$$

Où  $I$  est une intégrale indépendante de la température. Par conséquent, elle ne contribue pas dans la dérivée en fonction de  $\beta$  quand on injecte 6.33 dans 6.29. On peut alors réduire la densité d'énergie thermique en :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \cdot cst \right) \quad (6.34)$$

$$= \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \quad (6.35)$$

$$= u^{eq} + 3nk_B T \quad (6.36)$$

— À  $T = 0$ ,  $u = u^{eq}$ , ce qui correspond à la théorie du réseau statique;

— Pour  $T \neq 0$ , on corrige  $u^{eq}$  de la quantité  $3nk_B T$

L'énergie  $k_B T$  est de l'ordre du centième d'électron-volt; par conséquent, la correction est assez faible. Généralement, on considère plutôt la chaleur spécifique :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \quad (6.37)$$

$$= 3nk_B T \quad (6.38)$$

Ainsi, la chaleur spécifique due aux vibrations de réseau n'est que de  $3k_B$  par ion. Ce résultat constitue la loi de Dulong et Petit. Dans un solide monoatomique, il y a  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ions. Ainsi, la capacité molaire est :

$$c_v^{molaire} = 5.96 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (6.39)$$

En pratique, la variation est légèrement différente, comme présentée sur la figure 6.2

On peut constater expérimentalement que :

1. À faible température, la chaleur spécifique est bien plus faible que la valeur donnée par la loi de Dulong et Petit, elle est pratiquement nulle à température nulle ;
2. À plus haute température, la valeur donnée par la loi de Dulong et Petit n'est pas atteinte expérimentalement.

Le point 2 peut être expliqué par les défauts de l'approximation harmonique : cette hypothèse est trop restrictive lorsque les atomes s'éloignent trop de leur position d'équilibre.

Le point 1 ne peut pas être expliqué de façon classique. Pour cette raison, nous allons introduire une quantification des vibrations du réseau.

### À FAIRE !

FIGURE 6.2 – Évolution de la capacité calorifique molaire de l'argon en fonction de la température, comparaison avec la loi de Dulong et Petit

# 7 Quantification : les phonons

L'énergie des vibrations de réseau peut être quantifiée. La quantité d'énergie est appelée *phonon*, par analogie avec le photon d'une onde électromagnétique. L'énergie d'un mode élastique de fréquence angulaire  $\omega$  est :

$$\mathcal{E} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (7.1)$$

Dans cette expression, le mode est excité au nombre quantique  $n$ . C'est le cas lorsque le mode est occupé par  $n$  photons. Le terme  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  correspond au niveau d'énergie fondamental. Il existe à la fois pour les photons et les phonons en conséquence de leur équivalence à un oscillateur harmonique quantique de pulsation  $\omega$ , pour lequel les valeurs propres de l'énergie sont également  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . On peut quantifier le carré moyen de l'amplitude pour le mode stationnaire :

$$u = u_0 \cos kx \cos \omega t \quad (7.2)$$

Où  $u$  est le déplacement d'un élément de volume de sa position d'équilibre à  $x$  dans le cristal. L'énergie du mode, comme dans un oscillateur harmonique, est composée pour moitié d'énergie cinétique, et pour moitié d'énergie potentielle lorsque moyenné sur le temps. La densité d'énergie cinétique est :

$$\frac{1}{2}\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \quad (7.3)$$

où  $\rho$  est la densité de masse.

Dans un cristal de volume  $V$ , l'intégrale volumique de l'énergie cinétique peut s'écrire :

$$\frac{1}{4}\rho V \omega^2 u_0^2 \sin^2 \omega t \quad (7.4)$$

à moyenne au cours du temps s'écrit :

$$\frac{1}{8}\rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (7.5)$$

Le carré de l'amplitude du mode s'écrit :

$$u_0^2 = \frac{4 \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\rho V \omega} \quad (7.6)$$

Cela décrit le déplacement de l'occupation  $n$  d'un phonon dans un mode donné.

La question à se poser est sur le signe de  $\omega$ . L'énergie d'un phonon doit être, en principe, positive. Par conséquent,  $\omega > 0$ . Si la structure cristalline est instable, en revanche,  $\omega^2 < 0$  et alors  $\omega \in i\mathcal{R}$ .

Un phonon de vecteur d'onde  $k$  peut interagir avec des particules comme des photons, des neutrons et des électrons, comme s'il avait une quantité de mouvement  $\hbar k$ . Cependant, un phonon ne transporte physiquement pas d'impulsion.

La raison pour laquelle un phonon dans un réseau n'a pas de quantité de mouvement est que la coordonnée d'un phonon (sauf pour  $k = 0$ ) implique le problème soit traité à partir des coordonnées relatives des atomes. Par conséquent, dans une molécule comme  $H_2$ , la vibration internucléaire  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  est en coordonnées relative et n'a pas d'impulsion linéaire. Le centre de masse  $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$  correspond au mode  $k = 0$  et peut avoir une quantité de mouvement linéaire.

Dans les cristaux, il existe des règles de sélection des vecteurs d'ondes pour les transitions autorisées (entre les états quantifiés). Par exemple, pour la diffusion élastique en diffraction par les rayons X, la règle de sélection est :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (7.7)$$

### 7.1 Dynamique, modes normaux, propriétés

### 7.2 Capacité calorifique des phonons

La capacité calorifique à volume constant peut s'écrire  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ . La contribution des phonons à la capacité calorifique est appelée chaleur latente du réseau et est notée  $C_{res}$ .

L'énergie totale des phonons dans un cristal peut s'écrire comme la somme des énergies sur tous les modes de phonons, ici indexés par le vecteur d'onde  $k$  et l'indice de polarisation  $p$ .

$$U_{res} = \sum_k \sum_p U_{k,p} = \sum_k \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p} \quad (7.8)$$

Dans cette formule,  $\langle n_{k,p} \rangle$  représente l'occupation des phonons de vecteur d'onde  $k$  et de polarisation  $p$  à l'équilibre thermique. Il est donné par la distribution de Planck :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau}\right) - 1} \quad (7.9)$$

L'énergie d'un assemblage d'oscillateurs harmoniques de fréquence  $\omega_{k,p}$  à l'équilibre thermique est donné par l'équation 7.8.



Généralement, on préfère assimiler la somme sur  $k$  à une intégrale. Pour cela, supposons que le cristal a  $D_p(\omega)d\omega$  modes d'une polarisation  $p$  pour les fréquences comprises entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

On obtient alors :

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad (7.10)$$

La capacité calorifique du réseau est trouvée par différentiation de la fonction de température  $x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  :

$$C_{res} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (7.11)$$

À ce stade, tout le problème réside dans cette fonction  $D(\omega)$  : le nombre de modes pour une fréquence donnée. Cette fonction est appelée densité de modes, ou plus généralement densité d'états.

### 7.3 Densité d'états à une dimension

Considérons le problème de vibrations unidimensionnelle : sur un segment de longueur  $L$ , on transporte  $N+1$  particules, chacune d'entre elles étant espacée d'une distance  $a$ .

Supposons que les particules indexées par  $s = 0$  et  $s = N$  sont fixées. Chaque mode de vibration de polarisation  $p$  a la forme d'une onde stationnaire, où  $u_s$  est le déplacement de la particule  $s$ .

$$u_s = u(0) \exp(-i\omega_{k,p}t) \sim (ska) \quad (7.12)$$

Dans cette formule,  $\omega_{k,p}$  est relié à  $k$  par la relation de dispersion appropriée.

Le vecteur d'onde  $k$  est lui même restreint par les conditions limites :  $k = \frac{\pi}{L}; \frac{2\pi}{L}; \frac{3\pi}{L}; \dots; \frac{(N-1)\pi}{L}$ .

La solution pour  $k = \frac{\pi}{L}$  admet comme solution  $u_s \propto \sin\left(\frac{s\pi a}{L}\right)$ , et s'annule pour  $s = 0$  ou  $s = N$ .

La solution pour  $k = \frac{N\pi}{L} = \frac{\pi}{a} = k_{frontiere}$  est  $u_s \propto \sin(s\pi)$ . Cela ne permet pas aux atomes de se déplacer car  $\sin s\pi$  est nul à chaque atome. Par conséquent, il y a  $(N-1)$  valeurs de  $k$  indépendantes autorisées. Ce nombre est égal au nombre de particules qui peuvent se mouvoir. Chaque valeur de  $k$  est associée à une onde stationnaire. Pour le problème à une dimension, il y a un mode pour chaque intervalle  $\Delta k = \frac{\pi}{L}$ , de sorte à ce que le nombre de modes par échelle d'unité  $k$  est  $\frac{L}{\pi}$  pour  $k \in ]-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$ .

Il y a trois polarisations  $p$  possibles pour chaque  $k$  :

À une dimension, deux d'entre elles sont transverses et une longitudinale. À trois dimensions, la polarisation n'est simple que pour des vecteurs d'onde dans les directions caractéristiques du cristal. On peut utiliser les conditions de Born von Karman : on considère le milieu infini, mais en supposant que les solutions sont périodiques sur une distance  $L$  grande, de sorte que  $u(sa) = u(sa + L)$ .

À FAIRE !

FIGURE 7.1 – BVK

Considérons  $N$  particules contraintes sur un anneau circulaire. Les particules peuvent osciller si elles sont connectées par des ressorts.

Les modes normaux correspondent à des déplacements  $u_s$  d'un atome  $s$  de la forme  $\sin ska$  ou  $\cos ska$  : ce sont des modes indépendants. La périodicité impose les conditions aux limites :  $u_{N+s} = u_s$ ,  $\forall s$ . Par conséquent,  $Nka$  est un entier multiple de  $2\pi$ .

Pour une solution sous forme d'onde propagative,  $u_s = u_0 \exp i(ska - \omega_k t)$ , et donc les valeurs possibles pour  $k$  sont :

$$k \in \left\{0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}\right\} \quad (7.13)$$

Cette méthode de dénombrement donne le même nombre de modes (1 par atome mobile), mais on a maintenant des valeurs positives et négatives pour  $k$ , avec un intervalle  $\Delta k$  entre deux valeurs successives de  $k$  égal à  $\frac{2\pi}{L}$ . Pour des conditions limites périodiques (Born von Karman), le nombre de modes par échelle de  $k$  est  $\frac{L}{2\pi}$  pour  $k \in ]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$  et 0 ailleurs.

Alors, on a besoin de connaître le nombre  $D(\omega)$  de modes par unité de fréquence pour une polarisation donnée. Le nombre de modes  $D(\omega)d\omega$  entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est donné à une dimension par :

$$D_1(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{\frac{d\omega}{dk}} \quad (7.14)$$

On peut obtenir la vitesse de groupe  $\frac{d\omega}{dk}$  à partir de la relation de dispersion  $\omega = f(k)$ .

Il y a une singularité dans  $D_1(\omega)$  dès que  $\omega(k)$  est horizontale, c'est à dire lorsque la vitesse de groupe est nulle.

#### 7.4 Densité d'états à trois dimensions

On applique les conditions périodiques sur  $N^3$  mailles primitives. Dans un cube de côté  $L$ , de sorte que  $k$  soit déterminé par la condition :

$$\exp [i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp i [k_x(x + L) + k_y(y + L) + k_z(z + L)] \quad (7.15)$$

Avec :

$$k_x, k_y, k_z \in \left\{0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}\right\} \quad (7.16)$$

Par conséquent, il n'y a qu'une valeur de  $\mathbf{k}$  permise par volume de  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  dans l'espace réciproque, c'est à dire  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}$  valeurs de  $\mathbf{k}$  permises par unité de volume dans l'espace réciproque, pour chaque branche ou chaque polarisation. Le volume de l'échantillon est  $V = L^3$ .

Le nombre total des modes avec un vecteur d'onde plus petit que  $k$  est le produit du volume d'une sphère de rayon  $k$  par  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

Ainsi, pour chaque type de polarisation,

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi k^3}{3}\right) \quad (7.17)$$

La densité d'états de chaque polarisation est :

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{Vk^2}{2\pi^2}\right) \frac{dk}{d\omega} \quad (7.18)$$

#### 7.4.1 Modèle de Debye pour la densité d'états

L'approximation de Debye consiste à dire que la vitesse du son est constante pour chaque type de polarisation, comme c'est le cas dans un milieu élastique continu. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \quad (7.19)$$

Avec  $v$  est la vitesse du son, qui est prise constante. Dans ce cas, la densité d'états s'écrit :

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (7.20)$$

Il y a  $N$  mailles primitives dans l'échantillon. Par conséquent, le nombre total de modes acoustiques de phonons est  $N$ .

La fréquence de coupure est  $\omega_D$ . On peut écrire :

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V} \quad (7.21)$$

À cette fréquence, on associe un vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque :

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.22)$$

Le modèle de Debye n'autorise pas les modes de vecteurs d'ondes plus grands que  $k_D$ . Le nombre de modes  $k \leq k_D$  réduit le nombre de degrés de liberté pour un réseau monoatomique. L'énergie thermique est, pour chaque type de polarisation :

$$U = \int d\omega D\omega \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega \quad (7.23)$$

$$= \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}\right) \quad (7.24)$$

On admet que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation, donc on obtient :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{\tau}) - 1} \quad (7.25)$$

$$= \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (7.26)$$

Où on a effectué le changement de variables  $x = \frac{\hbar\omega}{T}$ . Posons également la température de Debye  $\theta$ , définie par la relation :

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad (7.27)$$

Que l'on peut développer :

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.28)$$

L'énergie totale de phonons est alors :

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (7.29)$$

La capacité calorifique est trouvée facilement en différentiant l'expression 7.26. Alors :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1 \right)^2} \quad (7.30)$$

$$= 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (7.31)$$

La capacité calorifique de Debye peut être alors tracée :

### À FAIRE !

Pour  $T \gg \theta$ , la chaleur latente est approximativement celle obtenue par la valeur classique de  $3Nk_B$

FIGURE 7.2 – capacité calorifique selon le modèle de Debye

#### 7.4.2 Einstein

Prenons  $N$  oscillateurs de même fréquence  $\omega_0$  et un à une dimension. La densité d'état dans le modèle de Einstein est  $D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$ . L'énergie thermique du système est :

$$U = N \langle x \rangle \hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (7.32)$$

(Pour simplifier, j'écris  $\omega$  à la place de  $\omega_0$ . On peut dériver cette expression pour trouver la capacité calorifique :

$$C_v = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1 \right)^2} \quad (7.33)$$

Le résultat pour la contribution de  $N$  oscillateurs identiques à la capacité calorifique d'un solide. À 3 dimensions,  $N$  devient  $3N$ . La limite haute température de  $C_v$  devient  $3Nk_B$ , ce qui correspond à la valeur de Dulong et Petit.

À basse température,  $C_v$  décroît de façon exponentielle :  $\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right)$ , alors qu'expérimentalement, c'est plus une décroissance en  $T^3$  avec le modèle de Debye.

En revanche, le modèle d'Einstein est plus utilisé pour approximer la partie phonon optique du spectre de phonons.

## 7.4.3 haute température

7.4.4  $T^3$ 

Pour  $T \ll \theta$ , on a  $x_D \rightarrow \infty$ .

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty \exp -sx \quad (7.34)$$

$$= 6 \sum_{s=1}^\infty \frac{1}{s^4} \quad (7.35)$$

$$= \frac{\pi^4}{15} \quad (7.36)$$

Par conséquent, pour  $T \ll \theta$ ,

$$U = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3} \quad (7.37)$$

Ainsi, on peut écrire la capacité calorifique :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (7.38)$$

$$= 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (7.39)$$

Pour de faibles températures, cette approximation est pas mauvaise. En fait, ceci est valable lorsque seulement les modes acoustiques des grandes longueurs d'onde sont excités thermiquement. Ce sont juste les modes qui peuvent être traités en tant que milieu élastique continu avec les constantes élastiques macroscopiques.

Seuls les modes pour lesquels  $\hbar\omega < k_B T$  seront excités de façon suffisante à faible température. L'excitation de ces modes sera à peu près classique, chacun d'entre eux avec une énergie  $k_B T$ .

Dans le volume autorisé dans l'espace réciproque, la fraction occupée par les modes excités est de l'ordre de  $\left(\frac{\omega_T}{\omega_D}\right)^3$ , soit  $\left(\frac{k_T}{k_D}\right)^3$  où  $k_T$  est la longueur d'onde thermique, définie par  $\hbar v k_T = k_B T$  et  $k_D$  est la longueur d'onde de coupure du modèle de Debye. La fraction occupée du volume total dans l'espace réciproque est  $\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ . En outre, il y a de l'ordre de  $3N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$  modes excités, qui ont chacun une énergie  $k_B T$ . L'énergie est approximativement  $3N k_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$  et la capacité calorifique  $12N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ .

En pratique, pour que l'approximation soit correcte, il faut  $T = \frac{\theta}{50}$ . Par exemple, pour le silicium,  $\theta = 645 \text{ K}$ ; pour le germanium,  $\theta = 374 \text{ K}$ , donc il faudrait travailler à des températures de l'ordre du kelvin pour que l'approximation soit correcte.

On peut noter que plus un atome est lourd, plus  $\theta$  est petit. En fait, la vitesse du son diminue lorsque la densité augmente, c'est ce qui provoque cette variation en terme de vecteurs d'onde.

**À FAIRE !**

FIGURE 7.3 – représentation des modes excités sur l'ensemble des modes

### 7.5 *Corps noir*

ppp

TROISIÈME PARTIE

# Structure électronique





## 8 *Modèle des électrons libres*

Le modèle des électrons libres a été proposé par Arnold Sommerfeld en 1920, pour décrire le comportement des électrons dans un solide comme un gaz.

On peut comprendre beaucoup des propriétés physiques des métaux, et pas seulement des métaux simples, avec un modèle d'électrons libres. En suivant ce modèle, les électrons de valence des atomes constituant le métal deviennent des électrons de conduction et bougent librement dans le volume du métal. Même dans les métaux pour lesquels le modèle des électrons libre marcherait le mieux, la distribution de charge des électrons de conduction reflète le potentiel électrostatique important des cœurs ioniques. L'utilité d'un modèle d'électrons libres est importante pour comprendre les propriétés qui dépendent essentiellement des propriétés cinétiques des électrons de conduction. L'interaction des électrons de conduction avec les ions du réseau est traitée dans le chapitre suivant sur le modèle des électrons presque libres.

Les métaux les plus simples sont les métaux alcalins : le lithium, sodium, potassium, césium et rubidium. Dans un atome libre de sodium, l'électron de valence est dans un état  $3s$ ; dans un métal, cet électron devient un électron de conduction dans la bande de conduction  $3s$ .

Un cristal monovalent qui contient  $N$  atomes aura  $N$  électrons de conduction et  $N$  cœurs ioniques positifs. Le cœur ionique  $\text{Na}^+$  contient 10 électrons qui occupent les couches  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  de l'ion libre, avec une distribution spatiale qui est essentiellement la même qu'il soit métallique ou sous forme d'ion libre. Les cœurs ioniques remplissent à peu près 15% du volume dans un cristal de sodium. Le rayon de l'ion libre  $\text{Na}^+$  est de  $0.98 \text{ \AA}$ , alors que la moitié de la distance aux plus proches voisins dans le métal est de  $1.83 \text{ \AA}$ .

L'interprétation des propriétés métalliques en terme de mouvement

des électrons libres a été développée bien avant l'invention de la mécanique quantique. La théorie classique a eu quelques succès, notamment en démontrant une forme de la loi d'Ohm et la relation entre la conductivité électrique et thermique, que nous aborderons plus tard avec le modèle de Drude pour la conduction électronique. En revanche, la théorie classique a échoué à expliquer la capacité calorifique et la susceptibilité magnétique des électrons de conduction. En fait, ce ne sont pas des problèmes sur le modèle de l'électron libre, mais des modèles sur la distribution classique de Maxwell-Boltzman qui y est utilisée.

Il y a une difficulté supplémentaire avec le modèle classique. Plusieurs expériences de plusieurs types donnent le résultat suivant : il est clair que les électrons de conduction dans un métal peuvent se déplacer avec un chemin direct sur plusieurs distances atomiques, sans être déviés par des collisions avec d'autres électrons de conduction ou par les collisions avec les noyaux atomiques. Dans un échantillon très pur à basse température, le libre parcours moyen est aussi long que  $10^8$  distances inter-atomiques (plus d'un centimètre!).

Pourquoi est la matière condensée si transparente à la conduction des électrons ? La réponse à cette question peut être scindée en deux parties : premièrement, un électron de conduction n'est pas dévié par les cœurs ioniques arrangés sur un réseau *périodique* parce que les ondes mécaniques peuvent se propager librement sur une structure périodique, comme conséquence des mathématiques traités dans ce chapitre. Deuxièmement, un électron de conduction est diffusé seulement rarement par d'autres électrons de conduction. Cette propriété est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Quand on parle de gaz d'électrons libres de Fermi, on doit plutôt vouloir dire un gaz d'électrons libres sujets au principe de Pauli.

### 8.1 Effets du principe de Pauli

Considérons un électron libre dans un gaz 1D, en prenant en compte la théorie quantique et le principe de Pauli. Un électron qui a une masse  $m$  est confiné dans un puit de largeur  $L$ . La fonction d'onde  $\psi_n(x)$  de l'électron est une solution de l'équation de Schrödinger  $\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$ , ce qui, en négligeant l'énergie potentielle, donne  $\mathcal{H} = p^2/2m$ , où  $p$  est la quantité de mouvement. Dans la théorie quantique,  $p$  peut représenter l'opérateur  $-i\hbar d/dx$ , de telle sorte que :

$$\mathcal{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n\psi_n \quad (8.1)$$

où  $\epsilon_n$  est l'énergie de l'électron sur son orbitale.

On utilise le terme orbitale pour dire une solution de l'équation d'onde pour un système d'un seul électron. Le terme permet de distinguer entre un état quantique exact de l'équation d'onde d'un système de  $N$  électrons interagissant et un état quantique approximé que l'on construit en associant aux  $N$  électrons  $N$  différentes orbitales, chacune d'entre elles étant une solution de l'équation d'onde pour un

électron. Le modèle orbitalaire est exact s'il n'y a aucune interaction entre chacun des électrons.

Les conditions aux limites sont :  $\psi_n(0) = 0$ ,  $\psi_n(L) = 0$ , comme imposé par le puit de potentiel infini. Ces conditions sont satisfaites si la fonction d'onde est sinusoidale, avec un nombre entier de demi-longueurs d'ondes entre 0 et L :

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}\right); \frac{1}{2}n\lambda_n = L \quad (8.2)$$

où A est constante. On voit que c'est une solution de l'équation de Schrödinger, parce que :

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A\left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right); \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (8.3)$$

où l'énergie  $\epsilon_n$  est donnée par :

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (8.4)$$

On veut pouvoir loger N électrons sur la ligne. Comme prévu par le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas avoir le même nombre quantique. Ainsi, chaque orbitale ne peut être occupée que par deux électrons au maximum. Ceci s'applique aux électrons dans les atomes, molécules, et solides.

Dans un solide linéaire, les nombres quantiques d'une orbitale d'un électron de conduction sont  $n$  et  $m_s$ , où  $n$  est un nombre entier positif, et le nombre quantique magnétique  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ , suivant l'orientation de spin. Une paire d'orbitales marquée par un nombre quantique  $n$  peut recevoir deux électrons, un avec un spin vers le haut et un avec un spin vers le bas. S'il y a six électrons, alors l'état fondamental du système est rempli d'orbitales données par le tableau suivant :

n	$m_s$	occupation par les électrons
1	↑	1
1	↓	1
2	↑	1
2	↓	1
3	↑	1
3	↓	1
4	↑	0
4	↓	0

TABLE 8.1 – remplissage des orbitales pour un système à 6 électrons

Plus d'une orbitale peut voir la même énergie. Le nombre d'orbitales avec la même énergie est appelée *dégénérescence*.

Soit  $n_F$  le niveau d'énergie rempli le plus élevé, où on commence à remplir les niveaux depuis le bas ( $n=1$ ), et on continue à remplir les niveaux d'énergie supérieure, jusqu'à ce que tous les N électrons soient placés. Il est pratique de supposer que N est un nombre pair. la condition  $2n_F = N$  détermine  $n_F$ , la valeur de n pour laquelle le niveau le plus élevé est rempli.

L'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  est définie comme l'énergie du plus haut niveau rempli à l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons. En utilisant la relation 8.4, avec  $n = n_F$ , on a, à une dimension :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N \pi}{2L} \right)^2 \quad (8.5)$$

## 8.2 Statistique de Fermi-Dirac

L'état fondamental est l'état d'un système de  $N$  électrons au zéro absolu. Ce qui arrive quand on augmente la température ? C'est un problème standard dans la mécanique statistique élémentaire, et la solution est donnée par la distribution de Fermi-Dirac.

### À FAIRE !

L'énergie cinétique du gas d'électrons augmente quand la température augmente : certains niveaux d'énergie sont occupés, d'autres restent vacants au zéro absolu, et certains niveaux sont vides alors qu'ils sont occupés au zéro absolu. La distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité qu'une orbitale d'énergie  $\epsilon$  soit occupée par un gas d'électrons idéal à l'équilibre thermique.

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (8.6)$$

La quantité  $\mu$  est une fonction de la température.  $\mu$  doit être choisie pour un problème particulier d'une telle façon que le nombre total de particules dans le système en dérive correctement, c'est à dire qu'on retrouve bien  $N$  à la fin. Au zéro absolu,  $\mu = \epsilon_F$ , parce que la limite  $T \rightarrow 0$ , la fonction  $f(\epsilon)$  change de façon discontinue de la valeur 1 (rempli) à la valeur zéro (vide), à  $\epsilon = \epsilon_F = \mu$ . Pour toute température,  $f(\epsilon)$  est égal à 1/2 lorsque  $\epsilon = \mu$ .

$\mu$  est le potentiel chimique, et on doit voir qu'au zéro absolu, le potentiel chimique est égal à l'énergie de Fermi, définie comme l'énergie de la plus haute orbitale remplie au zéro absolu.

La partie en queue de distribution, est celle pour laquelle  $\epsilon - \mu \ll k_B T$ . Ici, le terme exponentiel est dominant dans le dénominateur, et ainsi  $f(\epsilon) \cong \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)$ . Cette limite est appelée la distribution de Maxwell-Boltzmann.

## 8.3 Généralisation à trois dimensions

Les électrons sont des particules quantiques. Ils peuvent donc être décrits par une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , qui est la solution de l'équation de Schrödinger suivante :

## 8.4 conditions de Born von Karman

## 8.5 Sphère de Fermi et espace des états

FIGURE 8.1 – La distribution de Fermi Dirac

Dans l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons libres, les orbitales occupées peuvent représenter des points dans une sphère de l'espace réciproque. L'énergie à la surface de la sphère est l'énergie de Fermi. Les vecteurs d'onde à la surface de Fermi ont une intensité  $k_F$  telle que :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (8.7)$$

On peut alors voir qu'il n'y a qu'un seul vecteur d'onde permis, qui est distinct du triplet de nombres quantiques  $k_x, k_y, k_z$ , pour l'élément de volume  $(2\pi/L)^3$  de l'espace réciproque. Ainsi, dans la sphère de volume  $\frac{4\pi k_F^3}{3}$ , le nombre total d'orbitales est :

$$2 \cdot \frac{\frac{4\pi k_F^3}{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \quad (8.8)$$

où le facteur 2 à gauche vient des deux valeurs permises par le nombre quantique de spin pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$ . Ainsi, on obtient :

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (8.9)$$

qui ne dépend que de la concentration en particules.

En combinant 8.7 et 8.9, on obtient :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (8.10)$$

Ceci se rapporte à l'énergie de Fermi pour la concentration en électrons  $N/V$ . La vitesse des électrons  $v_F$  sur la surface de Fermi est :

$$v_F = \left( \frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left( \frac{\hbar}{m} \right) \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (8.11)$$

Les valeurs calculées de  $k_F$ ,  $v_F$  et  $\epsilon_F$  sont données dans le tableau suivant pour certains métaux. Le paramètre de rayon est un nombre sans dimension  $r_n = r_0/a_H$  où  $a_H$  est le rayon de Bohr et  $r_0$  le rayon de la sphère qui contient un électron.

Maintenant, on trouve une expression du nombre d'orbitales par gamme d'énergie unitaire,  $D(\epsilon)$ , appelée densité d'états<sup>1</sup>. On utilise 8.10 pour obtenir le nombre total d'orbitales d'énergie inférieure ou égale à  $\epsilon$  :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8.12)$$

Ainsi, la densité d'états est :

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2} \quad (8.13)$$

Ce résultat peut être exprimé plus simplement en comparant les deux formules, pour obtenir, à  $\epsilon$  :

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{3N}{2\epsilon} \quad (8.14)$$

**À FAIRE !**

FIGURE 8.2 – Sphère de Fermi

1. si on est rigoureux,  $D(\epsilon)$  représente plutôt la densité d'états à une particule, ou la densité des orbitales

Valence	Métal	concentration en électrons ( $10^{22} \text{cm}^{-3}$ )	Paramètre de rayon $r_n$	vecteur d'onde de Fermi ( $10^8 \text{cm}^{-1}$ )	vitesse de Fermi ( $10^8 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	énergie de Fermi (eV)	température de Fermi ( $T_F = \epsilon_F/k_B$ ) ( $10^4 \text{K}$ )
1	Li	4.70	3.25	1.11	1.29	4.72	5.48
	Na (78K)	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K (78K)	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb (78K)	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs (78K)	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
2	Be	24.02	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
	Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
	Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
	Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
	Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
	Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
	Cd	9.28	2.52	1.40	1.62	7.46	8.66
	Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
3	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	22.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

Avec un facteur de l'ordre de l'unité, le nombre d'orbitales par unité d'énergie à l'énergie de Fermi est le nombre total d'électrons de conduction divisé par l'énergie de Fermi, exactement ce qu'on espérait.

TABLE 8.2 – Paramètres de la surface de Fermi pour le modèle de l'électron libre pour quelques métaux à température ambiante

### 8.6 Énergie et chaleur spécifique du gaz d'électrons libres

### 8.7 Densité d'états électroniques

### 8.8 conductivité thermique

Constante de Wiedemann-Franz

### 8.9 Effet Pelletier

# 9 *Modèle des électrons dans un potentiel périodique*

L'approximation de l'électron libre, précédemment décrite, est un guide assez utile pour comprendre les propriétés des métaux (particulièrement des métaux alcalins, dans lesquels les électrons de valence - uniques - sortent des couches compactes et fermées des ions métalliques, se comportent comme s'ils étaient libres). La théorie de Sommerfeld (1928) est une théorie presque autonome sur le transport électronique, en utilisant cette approximation, et donne presque tout le temps des résultats bon qualitativement. Mais avec notre compréhension de plus en plus fine de la structure des métaux, il devient indispensable de considérer les effets des termes plus importants, ceux dûs au réseau ionique.

Comme on l'a remarqué, la fonction d'onde complète du système peut être traitée comme s'il s'agissait de deux facteurs séparables, chacun correspondant à des coordonnées d'un électron simple, tant que l'on ne considère pas des termes comme l'interaction coulombienne. Notre problème est donc de résoudre une équation de Schrödinger de la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{r}) \quad (9.1)$$

Sujette aux conditions limites habituelles.

9.1 *cas général, théorème de Bloch, sphère de Fermi, DOS*

9.2 *potentiel faible*

gap, plans de Bragg

### 9.3 *liaisons fortes*

isolants

#### 9.3.1 *généralités*

#### 9.3.2 *LCAO*

#### 9.3.3 *méthode cellulaire*

#### 9.3.4 *méthode des ondes planes*



# ***10*** *Modèle semiclassique : théorie des bandes*

introduction, kronnig-penney, etc.



## QUATRIÈME PARTIE

# Défauts



# 11 Thermodynamique

La description des structures cristallines et l'étude du modèle ionique ont été réalisées dans le cadre du cristal parfait. Dans la réalité, le solide présente des défauts dont les principaux sont : les phonons (vibration thermiques), les défauts atomiques (lacunes, interstitiels, impuretés), les défauts électroniques (électrons, trous, excitons), les imperfections dans l'arrangement atomique (dislocations, fautes d'empilement) et la surface où sont localisés des atomes particuliers du point de vue énergétique et structurale.

Dans le cristal réel, de nombreuses propriétés physiques et chimiques proviennent directement de l'existence de ces défauts. Nous nous limitons ici à l'étude des défauts atomiques qui sont à l'origine de la conduction ionique. Dans quelques cas particuliers, la conductivité dans les solides ioniques est voisine de celle d'un électrolyte liquide. Le matériau est alors potentiellement utilisable comme électrolyte solide dans un système électrochimique.

On peut montrer aisément que la présence de défauts, jusqu'à une certaine concentration conduit à une réduction d'enthalpie libre, donc à une stabilisation du réseau. L'introduction d'un défaut ponctuel (impureté, lacune, interstitiel) dans un cristal supposé parfait nécessite une augmentation d'enthalpie assimilable à une quantité d'énergie <sup>1</sup>  $E_f$ , énergie de formation du défaut. Mais elle produit aussi une augmentation importante d'entropie de configuration  $\Delta S_c$ , car ce défaut peut occuper un grand nombre de positions. Dans le cas le plus simple où le défaut occupe un site anionique et possède la symétrie de l'atome qu'il remplace, l'entropie <sup>2</sup> calculée pour  $n$  défauts disposés sur  $N$  sites atomiques est <sup>3</sup> :

$$\Delta S_c = -Nk(x \log x + (1-x) \log(1-x)) \quad (11.1)$$

où l'on a posé  $x = n/N$  la concentration en défauts. Ce terme est toujours positif et inférieur à 1. Il varie très brutalement pour  $x$

1.  $H_f = E_f + p\delta v$  où  $\delta v$  est approximativement le volume atomique ( $20 \text{ \AA}^3$ ). Pour  $p = 1 \text{ atm}$ , on a  $p\delta v = 10^{-5} \text{ eV}$  négligeable devant  $E_f \approx 1 \text{ eV}$

2. Le terme entropique  $\Delta S_v$  dû aux variations des modes de vibrations atomiques est généralement négligé.

3. On écrit  $S_c = k \log(P)$  où le nombre de complexions  $P$  dans le cristal est le nombre d'arrangements possibles de  $n$  défauts edes  $N-n$  atomes dans les  $N$  positions du réseau :  $P = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ . On utilise l'approximation de stirling :  $\log N! = N \log N - N$

petit :  $dS/dx \rightarrow \infty$  pour  $x \rightarrow 0$ . L'énergie, elle, ne varie que comme  $NxE_f$ . En conséquence, l'introduction de défauts dans le solide parfait provoque une diminution de l'enthalpie libre.

L'enthalpie libre,  $G = Nx E_f + NkT(x \log x + (1-x) \log(1-x))$ , est minimale lorsque  $x$  vérifie la relation :

$$\frac{x}{1-x} = \exp - \left( \frac{E_f}{kT} \right) \quad (11.2)$$

Soit encore, pour  $x$  petit, c'est à dire  $E_f$  assez grand devant  $kT$  :

$$x \approx \exp -(E_f/kT) \quad (11.3)$$

À une température donnée, il existe donc une certaine concentration de défauts qui minimise  $G$ . Le défaut prédominant est évidemment celui associé à la plus petite valeur de  $E_f$  et il est très largement fonction de la structure cristalline.

Cristal	Structure	Défaut prédominant
Halogénures alcalins	NaCl	Schottky
Oxydes alcalino-terreux	NaCl	Schottky
AgCl, AgBr	NaCl	Frenkel cationique
Halogénures de césium, TlCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurtzite, ZnS	Schottky
Fluorures d'alcalino-terreux, $CeO_2, ThO_2$	Fluorine, $CaF_2$	Frenkel anionique

### À FAIRE !

Dans des structures compactes, le défaut prédominant est le défauts de Schottky avec même nombre de lacunes cationiques et anioniques pour assurer l'électroneutralité. L'énergie de formation  $E_s$  de la paire de Schottky correspond à l'extraction d'un cation (énergie  $E_{fc}$ ) et d'un anion (énergie  $E_{fa}$ ) qui se localisent à la surface du cristal.

Calculons les concentrations en volume des lacunes cationiques et anioniques pour une température donnée, en fixant la contrainte  $x_c = x_a$ .

Le passage d'un ion à la surface du cristal revient à faire passer sa charge de Madelung de  $M$  à  $M/2$ . Les énergies de formation des lacunes cationiques et anioniques devraient donc être égales à la moitié de la contribution coulombienne à l'énergie réticulaire. Mais, à cette énergie, il faut soustraire l'énergie de polarisation résultant du processus de relaxation ionique (une lacune anionique, par exemple, porte une charge positive qui attire les anions). Les contributions dues à la relaxation ionique n'ont aucune raison d'être identiques pour les deux types d'ions. En conséquence,  $E_{fc} \neq E_{fa}$  et  $x_c \neq x_a$ .

La condition de neutralité électrique n'est plus respectée dans le cristal. Celui-ci réagit en disposant l'excès de lacunes chargées sous la surface de façon à créer une couche dipolaire (couche de Debye) qui restitue la neutralité électrique en volume et diminue considérablement la portée du champ électrique dû à la surface.

### À FAIRE !

FIGURE 11.1 – variation d'énergie par introduction de défauts dans un cristal parfait

TABLE 11.1 – défaut ponctuel prédominant dans différents cristaux  
FIGURE 11.2 – Défauts de Schottky et de Frenkel

Avec la contrainte  $x_c = x_a$ , la minimisation de l'enthalpie libre, avec  $dx_c = dx_a$ , conduit à la loi d'action de masse pour l'équilibre cristal-lacunes :

$$x_c \cdot x_a = \exp(-E_s/kT) \quad (11.4)$$

avec  $E_s = E_{fc} + E_{fa}$ , soit, avec nos hypothèses :  $x_c = x_a = \exp(-E_s/2kT)$ . (Dans le cas de NaCl :  $E_s \approx 2.3\text{eV}$ ,  $x_c = x_a = 3 \cdot 10^{-17}$  à  $300\text{K}$ <sup>4</sup>, ce qui correspond à  $5 \cdot 10^5$  défauts par  $\text{cm}^3$ ).

Le défaut de Frenkel est prédominant dans des structures ouvertes (faible nombre de coordination) et concerne principalement les cations (taille inférieure à celle des anions). Il existe deux exceptions importantes à cette règle :

- le cas de la structure fluorine dans laquelle l'anion a un faible nombre de coordination (4 au lieu de 8 pour le cation), ce qui lui permet d'aller relativement facilement en position interstitielle (cas des ions  $F^-$  dans  $\text{CaF}_2$  et  $\text{O}^{2-}$  dans  $\text{ZrO}_2$ ). On parle dans ce cas de défauts anti-Frenkel.
- le cas des halogénures d'argent qui possèdent une structure type NaCl (donc relativement compacte) et dans laquelle des proportions importantes d'ions  $\text{Ag}^+$  peuvent occuper une position interstitielle. Dans cette position, un ion  $\text{Ag}^+$  est entouré tétraédriquement par 4 ions  $\text{Cl}^-$  et également à la même distance par 4 ions  $\text{Ag}^+$ . La stabilisation du défaut est due à une interaction covalente marquée entre les atomes d'argent et de chlore.

La concentration en défauts de Frenkel à l'équilibre est donnée par :

$$x_i \cdot x_v = \exp(-E_F/kT) \quad (11.5)$$

où  $x_v$  et  $x_i$  sont respectivement les concentrations en lacunes et en interstitiels.  $E_F$  l'énergie de formation du défaut de Frenkel ( $E_F = 1.35\text{eV}$  pour  $\text{AgCl}$ ).

Dans le cristal pur, on considère en général que  $x_i = x_v = \exp -E_F/2kT$ .

Pour les deux types de défauts (Frenkel et Schottky), on peut observer des associations de défauts atomiques par interaction électrostatique, par exemple entre une lacune anionique de charge nette +e et une lacune anionique de charge nette -e. Ces associations se comportent comme des dipôles.

Les défauts atomiques ont également la possibilité de piéger des défauts électroniques. Ainsi, la charge positive de la lacune anionique lui permet de piéger un électron. Le défaut constitue un objet hydrogénéoïde donnant lieu, comme un atome d'hydrogène, à des niveaux d'énergie et des absorptions optiques caractéristiques. L'absorption sélective a souvent lieu dans le visible, d'où le nom de centre  $F^5$  donné à l'ensemble lacune-électron.

Le centre F peut être considéré, pour simplifier, comme une cage cubique où se trouve localisé l'électron, l'arête de la cage est peu différente de l'arête a de la maille cristalline. Si le potentiel est pris

4. cette valeur est sous-estimée d'au moins un à deux ordres de grandeur. Les termes correctifs proviennent d'une part de la modification des vibrations ioniques ( $\Delta S_v$ ) et d'autre part de la variation de  $E_s$  avec la température que l'on corrèle à la dilatation du cristal

5. de Farbzentrum, centre coloré en allemand

nul dans la cage et infini à l'extérieur, les valeurs propres de l'énergie de l'électron sont :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (11.6)$$

où  $n_i$  sont des entiers non nuls.

L'énergie correspondant au passage de l'état fondamental au premier état excité est :

$$\Delta E = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (11.7)$$

La variation de l'énergie en  $a^{-2}$  est observée pour les halogénures alcalins. La taille des lacunes est un peu supérieure à la taille de la maille du fait des interactions attractives de l'électron du défaut par les actions voisins.

Un cristal de NaCl contenant des centres F est obtenu par chauffage du cristal en présence de vapeur de sodium (ou de potassium). Il se crée un excès de cations par rapport à la stoechiométrie et des lacunes anioniques que les électrons provenant de l'ionisation du sodium transforment en centre F. La transition vers le premier état excité est responsable d'une couleur jaune pour NaCl.

D'autres exemples d'associations de défauts atomiques et électroniques sont montrés dans la figure suivante. Les centres colorés sont aussi formés par irradiation (rayonnement X ou  $\gamma$ ) et sont à l'origine de la couleur de nombreuses pierres précieuses : topaze bleu, améthyste, etc.

#### À FAIRE !

FIGURE 11.3 – absorption lumineuse pour les halogénures alcalins contenant des centres F. l'énergie  $\Delta E$  de la première transition est reportée en coordonnées logarithmiques en fonction de l'arête  $a$  de la maille cristalline

#### À FAIRE !

FIGURE 11.4 – représentation schématisée de centres colorés dans des cristaux ioniques



# **12** *Création de défauts par la présence d'ions étrangers*

*12.1 Solution solide : phase cristalline à composition variable*

*12.2 Substitution d'un ion par un autre de charge différente. Solutions solides complexes*



# 13 *Transport*

Dans les solides cristallins, les atomes en vibration échangent de l'énergie et occasionnellement on peut avoir pour un atome une énergie bien plus élevée que la moyenne, permettant à cet atome de se déplacer vers un site adjacent inoccupé. Dans ce nouveau site il est piégé à nouveau jusqu'à un prochain saut. Les sauts atomiques sont donc des processus activés et ont pu être analysés à l'aide de la théorie absolue des vitesses de réaction. La probabilité pour qu'un saut atomique se produise par unité de temps dépend exponentiellement d'une enthalpie libre d'activation  $G_m$  :

$$\mu = \mu_0 \exp(-G_m/kT) \quad (13.1)$$

$\mu_0$  est généralement assimilé à la fréquence de vibration dans la direction du saut ( $\approx 10^{13}$  Hz). Les énergies d'activation sont typiquement de l'ordre de 2-3 eV mais nous verrons que pour certains matériaux à structure très ouverte elles tombent à 0.1 eV.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la succession de sauts élémentaires. Le plus simple est probablement le mécanisme lacunaire ou diffusion de Schottky. Un certain nombre de sites sont vacants dans le réseau. Ils échangent leur position avec des sites voisins de même nature. Les atomes interstitiels peuvent se déplacer directement par un saut vers un site interstitiel voisin. Ils peuvent aussi provoquer le déplacement direct ou indirect d'un autre atome.

## À FAIRE !

La relation la plus caractéristique des cristaux ioniques est la relation de Nernst-Einstein<sup>1</sup> qui relie le coefficient de diffusion à la conductivité ionique.

FIGURE 13.1 – mécanismes de diffusion lacunaire, interstitiel direct, collinéaire, non-collinéaire

<sup>1</sup> c'est aussi une relation fondamentale dans les semi-conducteurs où elle s'applique au mouvement des électrons

### 13.1 Expression du coefficient de diffusion

Le calcul du coefficient de diffusion se fait à l'aide de la théorie du mouvement Brownien : mouvement aléatoire des particules sous l'effet de chocs. On définit le parcours quadratique moyen :  $\langle R^2(t) \rangle$ .

On appelle coefficient de diffusion la quantité :

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t} \quad (13.2)$$

Dans le cas d'une maille cubique où la diffusion est isotrope pour  $N$  sauts,  $R_N$  est un vecteur somme de  $N$  déplacements  $r_i$  d'un atome :

$$R_N = \sum_{i=1}^N r_i \quad (13.3)$$

CINQUIÈME PARTIE

# Transport électronique



# 14 *Transport d'électrons : le modèle de Drude*

phénomènes de conduction des électrons hypothèses du modèle  
vitesse entre deux collisions libre parcours moyen chaleur spécifique -  
capacité calorifique

réponse d'un gaz de drude en hautes fréquences effet hall statistique de maxwell boltzman

La théorie de Drude fournit des éléments de compréhension des solides. C'est une théorie classique, et c'est la première qui décrit les métaux. Elle comporte de nombreux défauts, que nous expliquerons par les modèles qui suivent.

## 14.1 *phénomènes de conduction des électrons*

je sais plus ce que je voulais mettre ici. **À FAIRE !**

## 14.2 *Hypothèses du modèle*

Dans la théorie de Drude, on fait les hypothèses suivante :

- Les porteurs de charge sont les électrons qui constituent un gaz auquel on peut appliquer la théorie cinétique.

- Les porteurs de charge positive, beaucoup plus lourds, sont considérés comme immobiles.

Seuls les électrons de valence des atomes participent à la conduction et les charges positives correspondent aux ions (noyau + électrons de cœur). Par conséquent, on obtient les informations suivantes :

- Entre les collisions, l'interaction d'un électron avec les autres électrons et avec les ions est nulle. Ainsi, en l'absence de champ extérieur, les électrons ont un mouvement rectiligne, uniforme et isotrope. En présence d'un champ extérieur, le mouvement des électrons

entre les collisions est déterminé par les équations de Newton de la dynamique.

- les collisions sont des événements instantanés, qui modifient brusquement la vitesse des électrons. Cela revient à dire que l'on néglige totalement les forces à longue portée et on ne tient compte que des forces à courte portée.

- la probabilité qu'un électron subisse une collision durant l'intervalle de temps compris entre  $t_0$  et  $t_0 + dt$  est égale à  $dt/\tau$ . Elle est indépendante de  $t_0$ , de la position et de la vitesse de l'électron. On peut montrer que le temps moyen entre deux collisions successives d'un électron est égal à  $\tau$ . On note  $\tau$  le temps de collision, temps de vol moyen et plus généralement *temps de relaxation*.

- le gaz électronique atteint son équilibre thermique par les collisions instantanées avec les ions. On admet que, après chaque collision, la vitesse d'un électron est l'orientation quelconque (distribution isotrope des vitesses juste après une collision) et que sa vitesse est reliée à la température locale (de la région de l'espace où a eu lieu la collision).

On fait donc deux hypothèses majeures :

*approximation des électrons indépendants* on néglige l'interaction électron-électron, ce qui est valable dans de nombreux cas ;

*approximation des électrons libres* on néglige l'interaction entre électrons et ions. Ce modèle ne peut pas du tout définir les comportements différents des métaux et des semi-conducteurs.

**À FAIRE !**

### 14.3 vitesse entre deux collisions

Si l'on impose un champ de  $1 \text{ V mm}^{-1}$  et un temps de relaxation  $\tau$  de  $10^{-4} \text{ s}$ , alors  $v = 10 \text{ m s}^{-1}$ . Il s'agit de la vitesse de dérive des électrons.

Si on compare cette vitesse à  $v_{th}$ , alors

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (14.1)$$

Ce qui vaut, à 300K,  $\langle v \rangle \sim 10^5 \text{ m s}^{-1}$ .

Dans un métal, avec le modèle de Drude, l'ajout d'un champ est négligeable. On ne peut pas décrire les électrons comme dans un gaz : deux atomes sont séparés d'environ  $2 \text{ \AA}$ .

Ainsi, la densité d'électrons dans un métal est très grande devant la densité dans un gaz. Par exemple  $n_e = 10^3 n_{air}$

### 14.4 Statistique de Maxwell-Boltzman

La distribution des charges dans un gaz est celle de Maxwell-Boltzmann, représentée sur la figure 14.1

Cependant, Drude introduit les chocs entre particules : la formule  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$  est valable et adaptable à la physique quantique.

**À FAIRE !**

FIGURE 14.1 – Distribution de Maxwell-Boltzmann



### 14.5 libre parcours moyen

$$l = \sqrt{\langle v_{th}^2 \rangle} \tau \quad (14.2)$$

Il s'agit du temps de parcours moyen d'une particule pendant un temps  $\tau$ , soit la distance typique entre deux chocs. problème : il y a beaucoup plus de chocs par rapport au modèle de Drude. On est loin du gaz idéal (déviations représentées sur la figure 14.2)

$l$  dépend de la section efficace de l'ion.

Lorsque la température décroît, la section efficace diminue. de fait, la distance de choc diminue également.

$$S \sim T \rightarrow l = \sqrt{T} \quad (14.3)$$

Par conséquent,

$$\tau(T) \sim \frac{1/\sqrt{T}}{\sqrt{T}} \sim \frac{1}{T} \quad (14.4)$$

Soit :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{q^2 n E} \sim \tau \quad (14.5)$$

Finalement, le modèle de Drude permet de modéliser de façon plutôt fidèle l'évolution linéaire. En revanche, on perd en performance dans le creux. Cela est dû aux impuretés.

### 14.6 chaleur spécifique - capacité calorifique

Soit  $\mathcal{E}$  l'énergie totale du système. On peut écrire la chaleur spécifique  $C$  comme :

$$C = n \frac{d\mathcal{E}}{dT} \quad (14.6)$$

Cette capacité calorifique sert à repérer les transitions de phase. Si  $C$  n'est pas lisse, alors il y a une transition de phase ou une transition chimique qui se produit. Cela est facile à mesurer lorsque l'énergie augmente. (à 100 °C pour l'eau,  $dI = 0$ , ce qui diverge?????) **À FAIRE !**

Pour un gaz thermo,  $\mathcal{E} = \frac{3}{2} k_B T$  donc

$$C = \frac{3}{2} n k_B \quad (14.7)$$

### 14.7 réponse d'un gaz de Drude à hautes fréquences

#### 14.7.1 conduction de Drude, AC

**À FAIRE !** : d'où sort cette formule

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\mathbf{E} - \frac{1}{\tau}\mathbf{p} \quad (14.8)$$

On peut poser  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}$ , et chercher de cette façon  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$ .

**À FAIRE !**

FIGURE 14.2 – Libre parcours moyen en fonction de la température ; déviations expérimentales par rapport à la prévision du modèle de Drude

En injectant cela dans l'équation 14.8, on trouve :

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) = q\mathbf{E}(\omega) - \frac{1}{\tau} \mathbf{p}(\omega) \quad (14.9)$$

Soit :

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{\mathbf{p}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad (14.10)$$

On peut écrire la densité de courant en fonction de la fréquence.

Comme  $j(t) = j(\omega)e^{-i\omega t}$ .

De plus,  $j(t) = nqv = \frac{nq}{m} \mathbf{p}(t)$ .

On obtient alors :

$$j(\omega) = \frac{nq}{m} \mathbf{p}(\omega) = \frac{nq^2/m}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \mathbf{E}(\omega) \quad (14.11)$$

**À FAIRE !**

## 14.8 Effet Hall

# 15 Équations du mouvement

Nous démontrons les équations du mouvement d'un électron dans une bande d'énergie. Nous regardons le mouvement d'un paquet d'ondes dans un champ électrique donné. Supposons que le paquet d'ondes est fait de fonctions d'ondes assemblées au voisinage d'un vecteur d'onde  $k$ . La vitesse de groupe, est par définition  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ . La fréquence associée à cette fonction d'onde d'énergie  $\epsilon$ , dans la théorie quantique est  $\omega = \frac{\epsilon}{\hbar}$ , et ainsi :

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk} \quad (15.1)$$

Les effets du cristal dues au mouvement d'électrons sont contenus dans la relation de dispersion  $\epsilon(k)$ .

Le travail  $\delta\epsilon$  fourni par le champ électrique  $E$  sur l'électron en un temps  $\delta t$  est :

$$\delta\epsilon = -eE v_g \delta t \quad (15.2)$$

On peut observer que :

$$\delta\epsilon = \left(\frac{d\epsilon}{dk}\right) \delta k = \hbar v_g \delta k \quad (15.3)$$

En combinant ces trois équations, on obtient :

$$\delta k = -(eE/\hbar) \delta t \quad (15.4)$$

d'où  $\hbar \frac{dk}{dt} = -eE$  On peut réécrire cette équation en faisant intervenir la force  $\mathbf{F}$  :

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} \quad (15.5)$$

C'est une relation importante : dans un cristal,  $\hbar d\mathbf{k}/dt$  est égal à la force subie par l'électron. Dans l'espace libre,  $d(m\mathbf{v})/dt$  est égal à la force. Mais attention, on n'est pas en contradiction avec la seconde loi de Newton : l'électron dans le cristal est sujet à des forces du réseau cristallin autant que de sources externes.

Le terme de force dans cette équation inclut aussi un champ électrique et une force de Lorentz sur un électron dans un champ magnétique, sous certaines conditions, où le champ magnétique est assez faible pour ne pas casser la structure de bandes. Ainsi, l'équation du mouvement d'un électron, d'une vitesse de groupe  $\mathbf{v}$  dans un champ magnétique constant est :

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (15.6)$$

où le terme de droite est la force de Lorentz sur l'électron. Avec la vitesse de groupe  $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon$ , le taux de variation du vecteur d'onde est

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon \times \mathbf{B} \quad (15.7)$$

où chaque côté de l'équation se réfère aux coordonnées de l'espace réciproque.

Nous voyons que le produit vectoriel dans cette dernière équation, que dans un champ magnétique, un électron se déplace dans l'espace réciproque dans la direction normale à la direction du gradient d'énergie  $\epsilon$ , de telle sorte à ce qu'un électron se déplace sur les surfaces isoénergétiques. La valeur de la projection  $k_{\mathbf{B}}$  de  $\mathbf{k}$  sur  $\mathbf{B}$  est constante durant le mouvement. Le mouvement dans l'espace réciproque est sur un plan normal à la direction de  $\mathbf{B}$ , et l'orbite est définie par l'intersection de ce plan avec la surface isoénergétique.

### 15.1 démonstration physique de $\hbar \mathbf{k} = \mathbf{F}$

Considérons la fonction propre de Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}$ , associée à l'énergie propre  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  et au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (15.8)$$

La valeur attendue du moment d'un électron dans l'état  $\mathbf{k}$  de Bloch est :

$$\mathbf{p}_e = \langle \mathbf{k} | -i\hbar \nabla | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 = \hbar(\mathbf{k} + \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \quad (15.9)$$

en utilisant l'égalité  $\sum |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 = 1$

Nous évaluons le transfert de moments entre l'électron et le réseau, lorsque l'électron passe de  $\mathbf{k}$  à  $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$ , à cause d'une force extérieure. Nous imaginons un cristal isolant, neutre électrostatiquement, excepté pour un seul électron dans l'espace réciproque d'une bande vide. Supposons qu'une force externe faible soit appliquée pour un intervalle de temps tel que l'impulsion totale donnée au système cristallin entier soit  $\mathbf{J} = \int \mathbf{F} dt$ . Si l'électron de conduction est libre ( $m^* = m$ ), alors le moment total transmis au système cristallin par l'impulsion apparaîtrait comme la différentielle du moment de l'électron de conduction :

$$\mathbf{J} = \Delta \mathbf{p}_{\text{tot}} = \Delta \mathbf{p}_e = \hbar \Delta \mathbf{k} \quad (15.10)$$

Le cristal neutre ne subit aucune interaction avec le champ électrique, que ce soit directement ou indirectement à travers les électrons libres. Si l'électron de conduction interagit avec le potentiel périodique du réseau cristallin, nous devons alors avoir :

$$\mathbf{J} = \Delta p_{tot} = \Delta \mathbf{p}_{rs} + \Delta \mathbf{p}_{el} \quad (15.11)$$

Ce qui donne :

$$\Delta \mathbf{p}_{el} = \hbar \Delta \mathbf{k} + \sum_{\mathbf{G}} \hbar \mathbf{G} [(\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \cdot \Delta \mathbf{k}] \quad (15.12)$$

La variation  $\Delta \mathbf{p}_{rs}$  dans le moment du réseau résultant de la variation de l'état de l'électron peut être démontrée par des considérations physiques élémentaires. Un électron, réfléchi par le réseau, transfère un moment au réseau. Si un électron incident avec une composante du moment sous forme d'onde plane  $\hbar \mathbf{k}$  est réfléchi avec un moment  $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ , le réseau acquiert un moment  $-\hbar \mathbf{G}$ , c'est la conservation du moment. Le transfert de moments au réseau lorsque l'état varie de  $\psi_{\mathbf{k}}$  à  $\psi_{\mathbf{k}+\Delta \mathbf{k}}$  est :

$$\Delta \mathbf{p}_{rs} = -\hbar \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} [(\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \cdot \Delta \mathbf{k}] \quad (15.13)$$

car la partie  $(\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \cdot \Delta \mathbf{k}$  de chaque composante individuelle de l'état initial est réfléchi pendant le changement d'état  $\Delta \mathbf{k}$ . La différentielle du moment devient alors :

$$\Delta \mathbf{p}_{el} + \Delta \mathbf{p}_{rs} = \mathbf{J} = \hbar \Delta \mathbf{k} \quad (15.14)$$

ce qui est exactement la forme pour des électrons libres. Par conséquent, à partir de la définition de  $\mathbf{J}$ , on obtient :

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} \quad (15.15)$$

démontré plus tôt par une méthode différente. Une démonstration rigoureuse est page 655 de Kittel. à regarder. peut-être à ajouter. à voir.

## 15.2 Trous

Les propriétés des orbitales vacantes dans une bande remplie sont importantes dans la physique des semiconducteurs et dans l'électronique de l'état solide. Les orbitales vacantes dans une bande sont communément appelés trous, et sans trous, il n'y aurait pas de transistors. Un trou agit dans un champ électrique et magnétique, comme s'il avait une charge positive  $+e$ . Cela peut être démontré de la façon suivante :

page 194 à 196 Kittel.

## 15.3 Masse effective

Lorsque l'on regarde à la relation d'onde en énergie  $\epsilon = (\frac{\hbar^2}{2m})k^2$  pour des électrons libres, on voit que le coefficient de  $k^2$  détermine la courbure de  $\epsilon$  en fonction de  $k$ . Ainsi, on peut dire que  $1/m$ , la masse réciproque, détermine la courbure. Pour des électrons dans une bande, il y a des régions de courbure anormalement hautes, près de la bande interdite, et aux frontières, comme on a pu le voir précédemment, à partir des solutions de l'équation d'onde aux limites de zone de Brillouin. Si l'énergie du gap est petite devant l'anergie  $\lambda$  de l'électron libre à la limite de la zone, la courbure est augmentée d'un facteur  $\lambda/E_g$ .

Dans les semiconducteurs, la largeur de bande, qui est telle que l'énergie de l'électron libre est de l'ordre de 20eV, tandis que le band-gap est de l'ordre de 0.2 à 2eV. Ainsi, la masse réciproque est augmentée d'un facteur 10 ou 100, et la masse effective est réduite au dixième ou au centième de la masse de l'électron libre. Ces valeurs s'appliquent près du bandgap, lorsque l'on s'en éloigne, la courbure et les masses se rapprochent de celles de l'électron libre.

Pour résumer les solutions que nous avons vu précédemment pour U positif, un électron proche de la partie la plus basse de la seconde bande a une énergie qui peut être écrite comme :

$$\epsilon(K) = \epsilon_c + (\hbar^2/2m_e)K^2; m_e/m = 1/[(2\lambda/U) - 1] \quad (15.16)$$

Ici, K est le vecteur d'onde mesuré de la bordure de zone, et  $m_e$  représente la masse effective de l'électron proche de la frontière de la seconde bande. Un électron proche du haut de la première bande a l'énergie :

$$\epsilon(K) = \epsilon_v - (\hbar^2/2m_h)K^2; m_h/m = 1/[(2\lambda/U) + 1] \quad (15.17)$$

cf tut pour ajout d'informations.

La courbure et par conséquent la masse seront négatives proches du haut de la première bande, mais nous avons introduit un signe moins dans la dernière équation, de sorte à ce que le symbole  $m_h$  pour la masse du trou ait une valeur positive.

Le cristal ne pèse pas moins si la masse effective d'un porteur est moins que la masse d'un électron libre, et de même, la seconde loi de Newton est respecté pour le cristal *pris dans son ensemble*, avec les ions plus les porteurs. Le point important est qu'un électron dans un potentiel périodique est accéléré relativement au réseau dans un champ électrique ou magnétique, comme si la masse de l'électron était égale à la masse effective que nous venons de définir.

On dérive le résultat pour la vitesse de groupe et on obtient alors :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (15.18)$$

On sait depuis la section précédente que  $dk/dt = F/\hbar$ , d'où on tire :

$$\frac{dv_g}{dt} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right) F; \text{ soit } F = \frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2} \frac{dv_g}{dt} \quad (15.19)$$

En identifiant  $\hbar^2/(d^2\epsilon/dk^2)$  comme une masse, alors la précédente équation peut se voir comme une formulation de la seconde loi de Newton. On définit la masse effective  $m^*$  par :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \quad (15.20)$$

Il devient facile de généraliser ceci pour prendre en compte la surface d'énergie d'un électron anisotrope, comme pour les électrons du silicium ou du germanium. On introduit alors les composantes du tenseur de masse effective réciproque :

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon_k}{dk_\mu dk_\nu}; \frac{dv_\mu}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} F_\nu \quad (15.21)$$

où  $\mu, \nu$  sont les coordonnées cartésiennes

#### 15.4 interprétation physique de la masse effective

Comment un électron de masse  $m$  mis dans un cristal répond-il à un champ appliqué comme si sa masse était  $m^*$ ? Il est utile de penser au processus de réflexion de Bragg d'ondes d'électrons dans un réseau. Considérons l'approximation de l'interaction faible, traitée précédemment. Près du bas de la bande faible, l'orbitale est représentée de façon plutôt juste par une onde plane  $\exp(ikx)$  avec un moment  $\hbar k$ . La composante de l'onde  $\exp(i(k - G)x)$  avec le moment  $\hbar(k - G)$  est petite et augmente faiblement avec  $k$ , et dans cette région  $m^* \simeq$ . Une augmentation de la composante réfléchie  $\exp(i(k - G)x)$  avec  $k$  représente un transfert du moment du réseau sur l'électron.

Près des limites de zone, la composante réfléchie est importante; à la limite, elle devient égale en amplitude avec la composante directe, et en ce point les fonctions propres sont des ondes stationnaires, plutôt que propagatives. Ici, la composante du moment  $\hbar(-1/2G)$  annule la composante du moment  $\hbar(1/2G)$ .

Un électron seul dans une bande d'énergie peut avoir une masse effective positive ou négative : les états de masse effective positive apparaissent près du bas de la bande, à cause du fait que la masse effective positive implique que la bande a une courbure vers le haut ( $d^2\epsilon/dk^2$  positif). Les états de masse effective négative apparaissent près du haut de la bande. Une masse effective négative signifie qu'en passant d'un état  $k$  à un état  $k + \Delta k$ , le transfert de moment de l'électron au réseau est plus grand que le transfert de moment de la force appliquée à l'électron. Même si  $k$  est augmenté de  $\Delta k$  par le champ électrique appliqué, l'approche de la réflexion de Bragg peut donner une décroissance globale du moment direct des électrons, quand cela arrive, la masse effective est négative.

Lorsque nous travaillons sur la seconde bande, loin des bords de zone, l'amplitude de  $\exp[i(k - G)x]$  décroît rapidement et  $m^*$  a une valeur positive faible. Ici, l'augmentation de la vitesse des électrons, résultant d'un stimulus extérieur donné est plus grande que celle qu'aurait donné l'expérience d'un électron libre. Le réseau construit

une différence à travers le léger recul qu'il subit lorsque l'amplitude de  $\exp[i(k - G)x]$  diminue.

Si l'énergie dans une bande dépend seulement faiblement de  $k$ , alors la masse effective sera très importante. Cela étant,  $m^*/m \gg 1$  lorsque  $d^2\epsilon/dk^2 \ll 1$ . Le modèle des liaisons fortes, discuté précédemment, donne un aperçu de la formation de bandes étroites. Si les fonctions d'onde centrées aux voisinages d'atomes se superposent un peu, alors l'intégrale de recouvrement sera petite; la largeur de bande étroite, et la masse effective importante. La superposition des fonctions d'onde centrée sur un atome voisin est petite pour les électrons internes ou de cœur. Les électrons 4f des métaux rares, par exemple, se superposent faiblement.

### 15.5 Masses effectives dans les semiconducteurs

Dans beaucoup de semiconducteurs, il a été possible de déterminer, par résonance cyclotron, la masse effective des porteurs des bandes de valence et de conduction près des bords de bandes. La détermination de la surface d'énergie est équivalente à la détermination du tenseur de la masse effective. La résonance cyclotron dans un semiconducteur est effectuée avec des ondes d'une longueur d'onde du milli ou du centimètre, à de faibles concentrations en porteurs.

Les porteurs de courant sont accélérés sur des orbites hélicoïdales sur l'axe d'un champ magnétique statique. La fréquence de rotation angulaire  $\omega_c$  est donnée par :

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (15.22)$$

où  $m^*$  est la masse effective du cyclotron approprié. L'absorption de résonance de l'énergie pour un champ électrique rf perpendiculaire au champ magnétique statique apparaît lorsque la fréquence rf est égale à la fréquence cyclotron. Les trous et les électrons tournent dans des sens opposés dans un champ magnétique.

On considère l'expérience pour  $m^*/m = 0.1$ . À  $f_c = 24\text{GHz}$  ou  $\omega_c = 1.5 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ , nous avons  $B = 860\text{G}$  à la résonance. La largeur de ligne est déterminée par le temps de relaxation de collision  $\tau$ , et pour obtenir une résonance distinctive, il est nécessaire que  $\omega_c\tau \geq 1$ . Le libre parcours moyen doit être suffisamment long pour permettre aux porteurs moyens de parcourir un radian autour d'un cercle avant d'entrer en collision. Il est nécessaire d'utiliser une fréquence importante et un champ magnétique importante, avec des cristaux purs dans l'hélium liquide.

Dans des semiconducteurs à gap direct, avec des bords de bandes au centre de la zone de Brillouin, les bandes ont la structure donnée par la figure suivante **À FAIRE !** figure 13kittel. Le bord de la bande de conduction est sphérique avec la masse effective  $m_0$  :

$$\epsilon_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (15.23)$$

La bande de valence est généralement repliée près du bord, avec les bandes des trous lourds hh et des trous légers lh dégénérées au



centre, et une bande soh splittée par le couplage spin-orbite  $\Delta$  :

$$\epsilon_v(hh) \simeq -\hbar^2 k^2 / 2m_{hh} \quad (15.24)$$

$$\epsilon_v(lh) \simeq -\hbar^2 k^2 / 2m_{lh} \quad (15.25)$$

$$\epsilon_v(soh) \simeq -\Delta - \hbar^2 k^2 / 2m_{soh} \quad (15.26)$$

Les valeurs des paramètres de masse sont données dans le tableau suivant **À FAIRE !** tableau (page 201 kittel)

Les formes données ici ne sont que des approximations, parce que même proche de  $k = 0$ , les bandes des trous lourds et légers ne sont pas sphériques, comme nous allons le montrer dans le cas du Silicium et du Germanium.

La théorie des perturbations aux bords des bandes usggère que la masse effective de l'électron doit être proportionnelle au bandgap, approximativement, pour un cristal à gap direct. Les deux tables précédentes montrent que ces valeurs sont constantes pour la série InSb, InAs et InP, conformément à cette hypothèse

### 15.6 Silicium et Germanium

Les bandes de conduction et de valence du germanium sont montrées sur la figure suivante, basés sur une combinaison de résultats théoriques et expérimentaux. Le bord de la bande de valence, à la fois pour le silicium et le germanium, est à  $k = 0$  et cela peut être démontré à partir des états  $p_{3/2}$  et  $p_{1/2}$  des atomes libres, clairement dans le modèle des liaisons fortes pour les fonctions d'onde.

Le niveau  $p_{3/2}$  est quadruplement dégénéré comme pour l'atome ; les quatre états correspondent à des valeurs de  $m_J$  de  $\pm \frac{3}{2}$  et  $\pm \frac{1}{2}$ . Le niveau  $p_{1/2}$  est doublement dégénéré, avec  $m_J = \pm \frac{1}{2}$ . Les niveaux  $p_{3/2}$  sont plus haut en énergie que les niveaux  $p_{1/2}$  ; la différence d'énergie  $\Delta$  est une mesure de l'interaction spin-orbite.

Les bords de la bande de valence ne sont pas simples. Les trous près du bord de la bande sont caractérisés par deux masses effectives, légère et lourde. Celles-ci proviennent de deux bandes formées des niveaux  $p_{3/2}$  des atomes. Il y a également une bande formée depuis le niveau  $p_{1/2}$ , séparé du niveau  $p_{3/2}$  par le couplage spin-orbite. Les surfaces d'énergie ne sont pas sphériques, mais déformées :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2} \quad (15.27)$$

Le choix du signe distingue les deux masses. La bande séparée correspond à l'équation  $\epsilon(k) = -\Delta + Ak^2$ . L'expérience donne, en unités  $\hbar^2/2m$  :

$$\text{Si : } A = -4.29; \quad |B| = 0.68; \quad |C| = 4.87; \quad \Delta = 0.044\text{eV}$$

$$\text{Ge : } A = -13.38; \quad |B| = 8.48; \quad |C| = 13.15; \quad \Delta = 0.29\text{eV}$$

Grosso modo, les trous légers et lourds du germanium ont une masse de 0.043m et 0.34m. Dans le silicium, 0.16m et 0.52m. Dans le diamant, 0.7m et 2.12m.

Les bords de la bande de conduction dans Ge sont à des points équivalents L de la zone de Brillouin. Chaque bord de bande a une

surface d'énergie d'orientation sphéroïdale, suivant l'axe  $\langle 111 \rangle$ , avec une masse longitudinale  $m_l = 1.59m$  et une masse transverse  $m_t = 0.082m$ . Pour un champ magnétique statique à un angle  $\theta$  avec l'axe longitudinal d'une sphéroïde, la masse effective cyclotronique  $m_c$  est :

$$\frac{1}{m_c} = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t m_l} \quad (15.28)$$

Les résultats pour le germanium sont montrés sur la figure ... (masse effective cyclotronique) Dans le silicium, les bords de la bande de conduction sont des sphéroïdes orientées selon les directions équivalentes  $\langle 100 \rangle$  dans la zone de Brillouin, avec des paramètres de masse  $m_l = 0.92m$  et  $m_t = 0.19m$ , montré sur la figure ... Les bords de bande se placent selon les lignes marquées  $\Delta$  dans la zone, un peu déplacées des bords X.

Dans GaAs, on a  $A = -6.98$ ,  $B = -4.5$ ,  $|C| = 6.2$ ,  $\Delta = 0.341\text{eV}$ . la structure de bande est montrée ... il y a un gap direct avec une masse des électrons de conduction isotropique de  $0.067m$ .

**À FAIRE !** : points classiques pour réseaux bcc, fcc, etc. gamma, delta, sigma, G, N, P, etc. et rajouter les autres en annexes

**À FAIRE !**

FIGURE 15.1 – bande du germanium

# 16 Concentration en porteurs intrinsèques

Nous souhaitons la concentration en porteurs intrinsèques comme une fonction de la température, en fonction du bandgap. Nous calculons cela pour un bord de bande simple parabolique. D'abord, on calcule en terme du potentiel chimique  $\mu$ , le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction à la température  $T$ . Dans la physique des semiconducteurs,  $\mu$  est appelé le niveau de Fermi. À la température d'intérêt, on peut supposer que pour la bande de conduction d'un semiconducteur,  $\epsilon - \mu \gg k_B T$ , et par conséquent la distribution de Fermi-Dirac se réduit à :

$$f_e \simeq \exp[(\mu - \epsilon)/k_B T] \quad (16.1)$$

C'est la probabilité que l'orbitale d'un électron de conduction est occupée, dans une approximation valide lorsque  $f_e \ll 1$ .

L'énergie d'un électron dans la bande de conduction est :

$$\epsilon_k = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (16.2)$$

où  $E_c$  est l'énergie au bord de la bande de conduction. Ici,  $m_e$  est la masse effective d'un électron. Par conséquent, la densité d'état à  $\epsilon$  est :

$$D_e(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon - E_c)^{1/2} \quad (16.3)$$

La concentration des électrons dans la bande de conduction est :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_e(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \times \int_{E_c}^{\infty} (\epsilon - E_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon \quad (16.4)$$

Soit en intégrant, on obtient :

$$n = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[\frac{(\mu - E_c)}{k_B T}\right] \quad (16.5)$$

Le problème est résolu pour  $n$  lorsque  $\mu$  est connu. C'est pratique de calculer la concentration des trous  $p$  à l'équilibre. La distribution  $f_h$  pour les trous est reliée à la distribution des électrons  $f_e$  par  $f_h + f_e = 1$ , parce qu'un trou est l'absence d'un électron. On a alors, dans le cas où  $(\mu - \epsilon) \gg k_B T$  :

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp\left[\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} = \frac{1}{\exp\left[\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right] + 1} \quad (16.6)$$

$$\cong \frac{1}{\exp\left[\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right]} \quad (16.7)$$

Si les trous près du haut de la bande de valence se comportent comme des particules avec une masse effective  $m_h$ , la densité des trous est donnée par :

$$D_h(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - \epsilon)^{1/2} \quad (16.8)$$

Où  $E_v$  est l'énergie au bord de la bande de valence. Si on fait de la même façon que pour 16.4, on obtient alors :

$$p = r \int_{-\infty}^{E_c} D_h(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[\frac{E_c - \mu}{k_B T}\right] \quad (16.9)$$

pour la concentration  $p$  en trous dans la bande de valence.

On peut multiplier ces expressions ensemble pour  $n$  et  $p$  et ainsi obtenir la relation d'équilibre, avec l'énergie du gap  $E_g = E_c - E_v$  :

$$np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_c m_h)^{3/2} \exp(-E_g / k_B T) \quad (16.10)$$

Ce résultat utile ne fait pas intervenir le niveau de Fermi  $\mu$ . À 300K, la valeur de  $np$  est  $2.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-6}$  pour le silicium,  $2.89 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$  pour le germanium et  $6.55 \times 10^{12} \text{ cm}^{-6}$  pour l'arsenure de gallium.

Nous n'avons jamais, dans cette démonstration, supposé que la matériau est intrinsèque : le résultat tient pour l'ionisation d'impuretés aussi bien. La seule hypothèse faite, est que la distance du niveau de Fermi depuis les bords des bandes est grande devant  $k_B T$ .

Un simple argument cinétique montre en quoi le produit  $np$  est constant à une température donnée. Supposons que la population d'équilibre d'électrons et de trous est maintenue par les photons de radiation du corps noir à une température

$$\frac{dn}{dt} = A(T) - B(T)np = \frac{dp}{dt} \quad (16.11)$$

À l'équilibre,  $\frac{dn}{dt} = 0, \frac{dp}{dt} = 0$ , d'où  $np = \frac{A(T)}{B(T)}$ .

Comme le produit des concentrations en électrons et en trous est une constante indépendante de la concentration en impuretés à une température donnée, l'introduction d'une petite proportion d'une impureté convenable, pour augmenter  $n$  (par exemple), devrait réduire  $p$ . Ce résultat est important dans la pratique : on peut réduire

la concentration totale en porteurs  $n + p$  dans un cristal impur, parfois énormément, en contrôlant l'introduction d'impuretés. Une telle réduction est appelée *compensation*.

Dans un semiconducteur intrinsèque, le nombre d'électrons est égal au nombre de trous parce que l'excitation thermique d'un électron laisse derrière un trou dans la bande de valence. Ainsi, d'après 16.10, on peut obtenir la relation suivante, où  $i$  représente  $n$  ou  $p$  et  $E_g = E_c - E_v$  :

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (16.12)$$

La concentration en porteurs intrinsèques dépend de façon exponentielle de  $E_g/2k_B T$ , où  $E_g$  est l'énergie du gap. On peut réunir les équations 16.5 et 16.7 pour obtenir, pour le niveau de Fermi mesuré du bord supérieur de la bande de valence :

$$\exp(2\mu/k_B T) = (m_h/m_e)^{3/2} \exp(E_g/k_B T) \quad (16.13)$$

Ce qui donne le niveau de Fermi :

$$\mu = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln(m_h/m_e) \quad (16.14)$$

Si  $m_h = m_e$ , alors  $\mu = \frac{1}{2}E_g$ , et le niveau de Fermi est au milieu de la bande interdite.

### 16.1 Mobilité intrinsèque

La mobilité est l'intensité de la vitesse de dérive d'un porteur de charge par unité de champ électrique :

$$\mu = \frac{|v|}{E} \quad (16.15)$$

La mobilité est définie comme étant positive à la fois pour les électrons et les trous, même si leurs vitesses de dérives sont opposées pour un champ électrique donné. En écrivant  $\mu_e$  ou  $\mu_h$ , les mobilités des électrons ou des trous, on peut éviter toute confusion avec  $\mu$  le potentiel chimique.

La conductivité électrique est la somme des contributions des électrons et des trous :

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \quad (16.16)$$

où  $n$  et  $p$  sont les concentrations en électrons et en trous. Dans le chapitre ..., la vitesse de dérive d'une charge  $q$  a été établie comme  $v = q\tau E/m$  avec :

$$\mu_e = e\tau_e/m_e; \mu_h = e\tau_h/m_h \quad (16.17)$$

avec  $\tau$  le temps de collision.

Les mobilités dépendent de la température, avec une loi de puissance faible. La dépendance en température de la conductivité dans

la région intrinsèque sera dominée par la dépendance exponentielle  $\exp(-E_g/2k_B T)$  de la concentration en porteurs.

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales des mobilités à température ambiante pour certains semiconducteurs classiques. Pour la plupart des matériaux, les valeurs données sont limitées par la diffusion de charge par les phonons thermiques. Les mobilités des trous sont généralement plus petites que les mobilités électroniques, parce que l'apparition d'une dégénérescence au bord de la bande de valence au centre de la zone de Brillouin rend possible une diffusion interbande qui réduit considérablement la mobilité.

Dans certains cristaux, particulièrement les cristaux ioniques, les trous sont essentiellement immobiles et ne se déplacent que par *hopping* (saut) d'un ion à un autre, activé thermiquement. La principale cause de cet *auto-piégeage* est la distortion du réseau, associée à un effet Jahn-Teller des états dégénérés. La dégénérescence des orbitales nécessaire pour un *auto-piégeage* est plus fréquente pour les trous que pour les électrons.

Il y a une tendance remarquable pour les cristaux avec de petits gaps et des bords directs : ils ont de grandes valeurs de mobilité électronique. Les petits gaps donnent une masse effective petite, qui favorise les hautes mobilités. La plus grande mobilité observée dans le bulk d'un semiconducteur est  $5 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans le PbTe à 4K, pour lequel le gap est de 0.19 eV.

# 17 Conductivité due aux impuretés

Certaines impuretés et imperfections affectent dramatiquement les propriétés des semiconducteurs. L'addition de bore dans le silicium dans des proportions de 1 atome de bore pour  $10^5$  de silicium augmente la conductivité du silicium pur à température ambiante d'un facteur  $10^3$ . Dans un composé semiconducteur, une déficience stoechiométrique en un constituant peut agir comme une impureté; de tels semiconducteurs sont appelés *semiconducteurs déficitaires*. L'addition délibérée d'impuretés à un semiconducteur est appelé *dopage*.

On considère l'effet des impuretés dans le silicium et le germanium. Ces éléments cristallisent dans la structure diamant. Chaque atome forme quatre liaisons covalentes, une avec chacun de ses plus proches voisins, correspondant à la valence de l'élément qui est de 4. Si une impureté, par exemple un atome de valence 5 comme le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine, est substituée dans le réseau à la place d'un atome normal, il y aura un électron de valence de l'atome de l'impureté laissé vide après que les 4 liaisons covalentes se soient faites avec les plus proches voisins.. C'est, après que l'atome d'impureté a été accommodé dans la structure avec une légère perturbation, possible. Les atomes d'impureté qui peuvent donner des électrons sont appelés *donneurs*.

## 17.1 État donneur

La structure présentée sur la figure suivante a une charge positive portée par l'impureté (qui a perdu un électron). L'étude du réseau a vérifié que les impuretés pentavalentes entrent dans le réseau par substitution d'atomes normaux, et non pas aux positions interstitielles. Le cristal dans son ensemble demeure neutre car les électrons restent dans le cristal.

L'électron supplémentaire se déplace dans el potentiel de Coulomb

**À FAIRE !**

FIGURE 17.1 – charges associées avec une impureté d'arsenic dans le silicium. avec niveau d'énergie de la perturbation

$e/\epsilon r$  de l'impureté ionique, où  $\epsilon$  est la constante diélectrique statique du milieu dans un cristal covalent. Le facteur  $1/\epsilon$  prend en compte la réduction des forces de Coulomb entre les charges causées par la polarisation électronique du milieu. Ce traitement est valide pour les orbitales larges en comparaison avec la distance entre les atomes, et pour des mouvements lents des électrons, de telle sorte à ce que la fréquence d'orbite soit faible en comparaison avec la fréquence  $\omega_g$  correspondant au gap d'énergie. Ces conditions sont vérifiées, et plutôt bien, dans le germanium et le silicium, pour des électrons donneurs de P, As ou Sb.

On peut estimer l'énergie d'ionisation de l'impureté donneuse. La théorie de Bohr de l'atome d'hydrogène peut être modifiée pour prendre en compte la constante diélectrique du milieu et la masse effective d'un électron dans le potentiel périodique du cristal. L'énergie d'ionisation d'hydrogène atomique est  $-e^4 m / 2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$ .

Dans les semiconducteurs avec une constante diélectrique  $\epsilon$ , on remplace  $e^2$  par  $e^2/\epsilon$  et  $m$  par la masse effective  $m_e$ , et on obtient l'énergie d'ionisation du donneur dans le semiconducteur :

$$E_d = \frac{e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \quad (17.1)$$

Le rayon de Bohr du bas de la bande de l'hydrogène est  $4\pi\epsilon_0\hbar^2 / me^2$ . Ainsi, le rayon de Bohr du donneur est :

$$a_d = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (17.2)$$

L'ajout d'un état d'impureté au germanium et au silicium est compliquée par la masse effective anisotropique des électrons de conduction. En revanche, la constante diélectrique a un effet plus important sur l'énergie du donneur parce qu'elle est au carré, alors que la masse effective apparaît directement sans puissance.

Pour obtenir une impression générale des niveaux d'impureté, on doit utiliser  $m_e \approx 0.1m$  pour les électrons du germanium et  $m_e \approx 0.2m$  dans le silicium. Les constantes diélectriques statiques sont données dans le tableau suivant. L'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène libre est 13.6eV. Pour le germanium, l'énergie d'ionisation du donneur  $E_d$  dans ce modèle est de 5meV, réduite avec l'hydrogène d'un facteur  $m_e/m\epsilon^2 = 4 \cdot 10^{-4}$ . Le résultat correspondant pour le silicium est de 20meV. Les calculs utilisant le tenseur de masse anisotropique approprié prédisent 9.05meV pour le germanium et 29.8meV pour le silicium. Les valeurs observées des énergies d'ionisations des donneurs dans le silicium et le germanium sont données dans la table suivante. Pour l'arsénure de gallium, on a  $E_d \approx 6$  meV.

Le rayon de la première orbite de Bohr est augmentée de  $\epsilon m/m_e$  de 0.53 Å pour l'atome d'hydrogène libre. Le rayon correspondant est  $(160)(0.53) \simeq 80$  Å pour le germanium et  $(60)(0.53) \simeq 30$  Å pour le silicium. Ce sont de grands rayons, et par conséquent l'orbite du donneur se recouvre à des concentrations en donneurs relativement basses, comparés au nombre d'atomes hôtes. Avec un recouvrement



cristal	$\epsilon$	cristal	$\epsilon$	cristal	$\epsilon$
Diamant	5.5	InAs	14.55	AlAs	10.1
Si	11.7	InP	12.37	AlSb	10.3
Ge	15.8	GaSb	15.69	SiC	10.2
InSb	17.88	GaAs	13.13	Cu <sub>2</sub> O	7.1

TABLE 17.1 – constantes diélectriques statiques relatives des semiconducteurs

	P	As	Sb
Si	45.0	49.0	39.0
Ge	12.0	12.7	9.6

TABLE 17.2 – Énergies d'ionisation de donneurs  $E_d$  pour des impuretés pentavalentes (meV)

orbitalaire suffisant, une *bande d'impuretés* est formée à partir d'état donneur.

Le semiconducteur peut conduire dans la bande d'impuretés grâce au *hopping* des électrons de donneurs en donneurs. Le processus de conduction de bande d'impureté établit à une concentration en donneur faible un niveau s'il y a assez d'atomes accepteurs présents, de telle sorte à ce que les donneurs sont toujours ionisés. Il est plus facile pour un électrodonneur de sauter sur un donneur ionisé (inoccupé) que sur un atome d'impureté occupé, pour que deux électrons n'occupent pas le même site pendant le transport de charge.

## 17.2 États accepteurs

Un trou peut être lié à une impureté trivalente dans le germanium ou le silicium, de la même façon qu'un électron est lié à une impureté pentavalente. Les impuretés trivalentes, comme B, Al, Ga ou In sont appelées des *accepteurs* car ils acceptent des électrons de la bande de valence pour compléter des liaisons covalentes avec les atomes voisins, laissant des trous dans la bande.

	B	Al	Ga	In
Si	45.0	57.0	65.0	157.0
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

TABLE 17.3 – Énergies d'ionisation d'accepteurs  $E_a$  pour des impuretés trivalentes (meV)

Quand un accepteur est ionisé, un trou est libéré, ce qui requière une source d'énergie. Dans le diagramme de bande usuel, un électron monte lorsqu'il gagne de l'énergie, alors qu'un trou descend s'il en gagne.

L'ionisation expérimentale des énergies d'accepteurs dans le germanium et le silicium sont données sur la table ci-dessus. Le modèle de Bohr s'applique qualitativement pour les trous de la même façon que pour les électrons, mais la dégénérescence en haut de la bande de valence complique le problème de la masse effective.

Les tables montrent que les énergies d'ionisation des donneurs et accepteurs dans le silicium sont comparables avec  $k_B T$  à température

ambiante (26meV), de telle sorte à ce que l'ionisation thermique des donneurs et accepteurs est importante dans la conductivité électrique du silicium à température ambiante. Si les atomes donneurs sont présents en nombre considérablement supérieur que les accepteurs, l'ionisation thermique des donneurs libérera des électrons dans la bande de conduction. La conductivité des espèces sera contrôlée par les électrons (charges négatives) , et le matériau sera dit de type  $n$ .

Si les accepteurs sont dominants, les trous seront relachés dans la bande de valence en même temps que la conductivité sera contrôlée par les trous (charges positives) : le matériau est de type  $p$ . Une autre technique pratique est le signe du potentiel thermoélectrique, dont nous ne traiteront pas ici. peut être trouvé chez Kittel, chap 8.

Le nombre de trous et d'électrons est égal dans le régime intrinsèque. La concentration intrinsèque en électrons  $n_i$  à 300K est  $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  dans le germanium et  $4.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  dans le silicium. La résistivité électrique de matériaux intrinsèques est  $43 \Omega \text{ cm}$  pour le germanium et  $2.6 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  pour le silicium.

Le germanium a  $4.42 \times 10^{22}$  atomes par centimètre cube. La purification du germanium a été réalisée plus loin que pour d'autres éléments. La concentration en impuretés communément électriquement actives - les impuretés donneuses ou accepteuses superficielles - ont été réduites en dessous de une impureté pour  $10^{11}$  atomes de germanium. Par exemple, la concentration en potassium dans le germanium peut être réduite sous  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Il y a des impuretés (H,O,Si,C) dont les concentrations dans le germanium ne peuvent généralement pas être réduite sous  $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , mais cela n'affecte pas les mesures électriques et par conséquent est difficile à détecter.

### 17.3 Ionisation thermique des donneurs et accepteurs

Le calcul des concentration d'équilibre des électrons de conduction depuis des donneurs ionisés est identique avec le calcul standard de la mécanique statistique de l'ionisation thermique des atomes d'hydrogène. S'il n'y a pas d'accepteurs présents, le résultat à la limite basse température  $k_B T \ll E_d$  donne :

$$n \cong (n_0 N_d)^{1/2} \exp(-E_d/2k_B T) \quad (17.3)$$

avec  $n_0 \equiv 2(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ . Ici,  $N_d$  est la concentration en donneurs. Pour obtenir l'équation ci-dessus, on applique les lois de l'équilibre chimique au ratio  $[e][N_d^+]/[N_d]$  et on établit  $[N_d^+] = [e] = n$ . Des résultats identiques sont valables pour les accepteurs, avec les considération des atomes non donneurs.

Si les concentrations en donneurs et accepteurs sont comparables, les choses se compliquent et les équations peuvent être résolues avec des méthodes numériques. Ainsi, la loi d'action de masse requière que le produit  $np$  doit être constant à une température donnée. Un excès de donneurs augmentera la concentration en électrons et une diminution de la concentration en trous. La somme  $n + p$  augmentera. La conductivité augmente en  $n + p$  si les mobilités sont égales.

**À FAIRE !**

FIGURE 17.2 – à propos du dernier paragraphe

### 17.4 Effets thermoélectriques

Considérons un semiconducteur maintenu à une température constante, parcouru par un champ électrique de densité de courant  $j_q$ . Si le courant est porté uniquement par les électrons, le flux de charge est :

$$j_q = n(-e)(-\mu_e)E = ne\mu_e E \quad (17.4)$$

où  $\mu_e$  est la mobilité électronique.. L'énergie moyenne transportée par un électron dépend du niveau de Fermi  $\mu$  :

$$(E_c - \mu) + \frac{3}{2}k_B T$$

où  $E_c$  est l'énergie du bord de la bande de conduction. On se rapporte à l'énergie du niveau de Fermi parce que différents conducteurs en contact ont un même niveau de Fermi, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant. Le flux d'énergie qui accompagne le flux de charge est :

$$j_U = n(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)(-\mu_e)E \quad (17.5)$$

Le *coefficient de Peltier*  $\Pi$  est défini par  $j_U = \Pi j_q$  ou l'énergie transportée par charge unitaire. Pour des électrons,

$$\Pi_e = -(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)/e \quad (17.6)$$

qui est négatif car le flux d'énergie est opposé au flux de charge. Pour des trous,

$$j_q = pe\mu_h E; j_U = p(\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T)\mu_h E \quad (17.7)$$

où  $E_v$  est l'énergie au bord de la bande de valence. Par conséquent,

$$\Pi_h = (\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T)/e \quad (17.8)$$

et est positif. Ces deux équations sont le résultat de notre simple théorie de la vitesse de dérive. Un traitement par l'équation du transport de Bortzmann donne des valeurs numériques différentes.

Le *pouvoir thermoélectrique absolu*  $Q$  est défini comme le champ électrique en circuit ouvert, créé par un gradient de température :

$$E = Q \nabla T \quad (17.9)$$

Le coefficient de Peltier  $\Pi$  est relié au pouvoir thermoélectrique  $Q$  par la relation :

$$\Pi = QT \quad (17.10)$$

C'est la fameuse relation de Kelvin de l'irréversibilité thermodynamique. Une mesure du signe du voltage le long d'un échantillon semiconducteur, à une extrémité chauffée, est un moyen efficace et brut de dire si l'échantillon est dopé n ou p.

**À FAIRE !**

FIGURE 17.3 – coefficients de peltier pour du silicium n et p en fonction de la température



# 18 *La jonction p-n*

une jonction p-n est faite d'un monocristal modifié dans deux régions séparées. Des impuretés accepteuses sont ajoutées dans une partie, pour produire une région p dans laquelle la majorité des porteurs sont des trous. Des impuretés donneuses sont ajoutées dans l'autre partie, pour produire une région n, dans laquelle les porteurs majoritaires sont des électrons. La région à l'interface est moins épaisse que  $10^{-4} \text{ cm}$ . Loin de l'interface, du côté p, il y a des impuretés accepteuses ionisées (-) et une concentration égale en trous libres. Du côté n, il y a des atomes donneurs ionisés (+), et une concentration égale en électrons libres. Par conséquent, les porteurs majoritaires sont les trous du côté p et les électrons du côté n.

Les trous sont concentrés du côté p voudront diffuser pour remplir le cristal de façon uniforme. Les électrons voudront diffuser depuis le côté n. Mais la diffusion va contrarier la neutralité électrique locale du système.

Un léger transfert de charge par diffusion laisse derrière, du côté p, un excès d'accepteurs ionisés (-), et du côté n, un excès de donneurs ionisés (+). Cette double couche de charges crée un champ électrique dirigé de la région n à p, qui empêche la diffusion et ainsi maintient la séparation des deux types de porteurs. À cause de cette double couche, le potentiel électrostatique dans le cristal fait un saut en passant d'un côté à l'autre de la jonction.

À l'équilibre thermique, le potentiel chimique de chaque porteur est partout constant dans le cristal, même à la jonction. Pour les trous :

$$k_B T \ln p(\mathbf{r}) + e\phi(\mathbf{r}) = \text{cste} \quad (18.1)$$

à travers le cristal, où  $p$  est la concentration en trous et  $\phi$  le potentiel électrostatique. Par conséquent,  $p$  est faible et  $\phi$  est important. Pour les électrons :

$$k_B T \ln n(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}) = \text{cste} \quad (18.2)$$

et  $n$  sera faible quand  $\phi$  petit.

Le potentiel chimique total est constant partout dans le cristal. L'effet du gradient de concentration annule parfaitement le potentiel électrostatique, et le flux net de particules de chaque porteur est nul. Cependant, même à l'équilibre thermique, il y a un léger flux d'électrons de  $n$  vers  $p$  où les électrons finissent leur vie en se combinant avec des trous. Le courant de recombinaison  $J_{nr}$  est contrebalancé par un courant  $J_{ng}$  d'électrons qui sont générés thermiquement dans la région  $p$  et qui sont poussés par le champ auto-alimenté dans la région  $n$ . Par conséquent, en l'absence de champ électrique appliqué :

$$J_{nr}(0) + J_{ng}(0) = 0 \quad (18.3)$$

pour que sinon les électrons s'accumulent indéfiniment d'un côté de la barrière.

### 18.1 Rectification

Une jonction p-n peut agir comme un rectifieur. Un courant important apparaîtra si on applique une tension le long de la jonction dans une direction, mais si la tension est dans la direction opposée, juste un courant faible découlera. Si une tension alternative est appliquée le long de la jonction, le courant s'écoulera principalement dans une direction – la jonction a rectifié le courant.

Pour des biais de tension inverse, une tension négative est appliquée dans la région p et une tension positive dans la région n. Par conséquent, augmenter la différence de potentiel entre les deux régions. Maintenant, pratiquement aucun électron ne peut grimper la barrière d'énergie potentielle du côté bas en énergie jusqu'en haut. Le courant de recombinaison est réduit d'un facteur de Boltzmann :

$$J_{nr}(V_{back}) = J_{nr}(0) \exp(-e|V|/k_B T) \quad (18.4)$$

Le facteur de Boltzmann contrôle le nombre d'électrons avec suffisamment d'énergie pour traverser la barrière.

La génération thermique d'un courant d'électrons n'est pas particulièrement affectée par le courant inverse parce que la génération d'électron descend la barrière (de p vers n). Par conséquent :

$$J_{ng}(V_{back}) = J_{ng}(0) \quad (18.5)$$

On a vu précédemment que  $J_{nr}(0) = -J_{ng}(0)$ . Par conséquent, la génération de courant domine les courants de recombinaison pour les biais inverses.

Lorsqu'une tension inverse est appliquée, le courant de recombinaison augmente car la barrière d'énergie potentielle est abaissée, et par conséquent permet à plus d'électrons de passer du côté n au côté p :

$$J_{nr}(V_{forward}) = J_{nr}(0) \exp(e|V|/k_B T) \quad (18.6)$$

Encore une fois, le courant de génération est inchangé :

$$J_{ng}(V_{forward}) = J_{ng}(0) \quad (18.7)$$

#### À FAIRE !

FIGURE 18.1 – caractéristique de la rectification d'une jonction p-n dans du germanium

Le courant de trous traversant la jonction se comporte de façon similaire au courant d'électrons. La tension appliquée, qui diminue la hauteur de la barrière pour les électrons le fait également pour les trous, de sorte à ce qu'un grand nombre d'électrons traverse de la région n à sous les mêmes conditions de tension qui produisent un grand courant de trous dans la direction opposée.

Les courants électriques de trous et d'électrons sont additifs, et ainsi le courant total est :

$$I = I_s [\exp(eV/k_B T) - 1] \quad (18.8)$$

où  $I_s$  est la somme des deux courants générés. Cette équation est bien satisfaite pour des jonctions p-n dans le germanium, mais pas trop pour d'autres semiconducteurs.

### 18.2 Cellules solaires et détecteurs photovoltaïques

Si l'on illumine une jonction p-n, sans tension extérieure qui biaise le truc, chaque photon absorbé crée un électron et un trou. Lorsque ces porteurs diffusent dans la jonction, le champ électrique auto-alimenté de la jonction sépare les charges à la barrière d'énergie. La séparation des porteurs produit une tension directe le long de la barrière. Directe, parce que le champ électrique des porteurs photoexcités est opposé au champ intégré de la jonction.

L'apparition d'une tension inverse le long de la jonction illuminée est appelée *l'effet photovoltaïque*. Une jonction illuminée peut délivrer de la puissance à un circuit externe. Les jonctions p-n à grande surface en silicium sont majoritairement utilisés dans les panneaux solaires, pour convertir des photons d'origine solaire en énergie électrique.

### 18.3 Barrière de Schottky

Lorsqu'un semiconducteur est mis en contact avec un métal, on observe la formation dans le semiconducteur d'une couche barrière à partir de laquelle les porteurs de charge diminuent drastiquement. La couche barrière est aussi appelée couche de déplétion (depletive layer ou exhaustion layer).

Sur la figure ??, un semiconducteur de type n est mis en contact avec un métal. Les niveaux de Fermi sont coincident après le transfert d'électrons à la bande de conduction du métal. Les donneurs chargés positivement sont écartés de cette région qui est partiellement uniquement composée d'électrons. Ici, l'équation de Poisson donne :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = ne/\epsilon_0 \quad (18.9)$$

où  $n$  est la concentration en donneur. Le potentiel électrostatique est déterminé par :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{ne}{\epsilon\epsilon_0} \quad (18.10)$$

**À FAIRE !**

FIGURE 18.2 – semiconducteur en contact avec un métal

Qui admet une solution de la forme :

$$\phi = -\left(\frac{-ne}{2\epsilon\epsilon_0}\right)x^2 \quad (18.11)$$

L'origine des  $x$  est prise, pour des raisons pratiques, au bord droit de la barrière. Le contact est à  $-x_b$ , et ici l'énergie potentielle relative au côté droit est  $-e\phi_0$ , d'où une épaisseur de la barrière qui peut s'écrire sous la forme :

$$x_b = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0|\phi_0|}{ne}\right)^{1/2} \quad (18.12)$$

Avec  $\epsilon = 16$ ,  $e\phi_0 = 0.5 \text{ eV}$ ,  $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , on trouve  $x_b = 0.3 \mu\text{m}$ . C'est une vision plutôt simplifiée.



SIXIÈME PARTIE

## Annexes



# 19 *Structure du graphène*

Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets faiblement connectés (liaisons de van der Waals). Les propriétés d'un seul feuillet (graphène) sont très différentes de celles du graphite.

Il existe plusieurs techniques pour la synthèse du graphène : le dépôt sur membrane, la suspension, etc. Du point de vue thermique, il semble très difficile d'imaginer un matériau purement 2D. Lorsqu'il est suspendu, c'est la modulation vibrationnelle qui le stabilise.

Du point de vue électronique, on pourra montrer que c'est un conducteur et calculer sa structure de bande. On montrera que les électrons ont des propriétés particulières dans ce type de matériau 2D. Les électrons relativistes  $\rightarrow$  vitesse de Fermi. relation de dispersion linéaire. énergie proportionnelle à  $k$  et non plus à  $k^2$  (fermion de Dirac)

effet Hall quantique à température ambiante dans le graphène. protection des états quantiques.

il s'agit d'un matériau topologique, on peut faire des isolants topologiques, c'est à dire isolants dans le bulk, conducteurs en surface. exemple : fermion de Majorana : particule prédite qui est sa propre antiparticule. il est observé dans des isolants topologiques, couplé à des semi-conducteurs. Approche des électrons fortement liés. On part d'orbitales en considérant le recouvrement, structure de bande.

Orbitales  $sp^2$ , forme triangulaire à  $120^\circ$ .

## À FAIRE !

La maille élémentaire du graphène contient deux sites différents. Le carbone possède 4 électrons de valence. Trois de ces électrons sont engagés dans des liaisons  $sp^2$  à  $120^\circ$  les uns des autres, et qui pointent vers les plus proches voisins. Ces liaisons étant très fortes (bandes profondes et étroites); cela nous permet de négliger ces électrons. Il reste ainsi un électron qui occupe une orbitale  $2p_z$  qui se trouve dans

FIGURE 19.1 – figure des  $sp^2$  et  $2p_z$

les parages, sans vraiment savoir quoi faire.

La maille élémentaire est définie par les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , et on définit  $a$  tel que  $a = a_1 = a_2 = \sqrt{3}a_0$  est la distance entre deux atomes dans le plan. On définit le vecteur  $\mathbf{b}$  comme celui qui relie deux atomes de carbone les plus proches entre eux. Les angles  $\alpha$  et  $\gamma$  valent respectivement  $30^\circ$  et  $120^\circ$ .

### À FAIRE !

Les vecteurs du réseau direct sont :

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{y}}\right), \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = a_0\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{y}}\right) = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \quad (19.1)$$

Ceux du réseau réciproque peuvent s'écrire :

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{a_0} \cdot \frac{2}{3}\hat{\mathbf{y}} = \frac{4\pi}{3a_0}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{3a_0}(\sqrt{3}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) \quad (19.2)$$

Posons  $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  le potentiel d'un site atomique arbitraire. Nous pouvons écrire l'hamiltonien d'un électron dans le feuillet de graphène comme :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + (V(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{b})) \quad (19.3)$$

Nous allons déterminer les énergies  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  à partir d'une approche variationnelle.

Prenons la fonction d'onde :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) (\mathbf{a}_k |\phi_{R_0}\rangle + \mathbf{b}_k |\phi_{R_b}\rangle) \quad (19.4)$$

Ici,  $\langle r | \psi_{R_0} \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  et représente l'orbitale  $2p_z$  sur le site 0.

$\langle r | \psi_{R_b} \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{b})$  représente l'orbitale  $2p_z$  au site 1.

L'énergie peut s'écrire comme :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle} \quad (19.5)$$

On veut minimiser  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ . Par conséquent, il faut trouver  $\mathbf{a}_k$  et  $\mathbf{b}_k$ .

On peut alors réécrire l'équation 19.5

$$\langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (19.6)$$

En dérivant, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle + \mathcal{E}_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (19.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle + \mathcal{E}_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (19.8)$$

Dans cette formulation, les énergies  $\mathcal{E}_k$  des électrons sont indépendantes de leurs positions, donc des  $\mathbf{a}_k$  et des  $\mathbf{b}_k$ . Par conséquent, les dérivées sont nulles, et on peut réécrire :

FIGURE 19.2 – Mailles du graphène dans l'espace direct et l'espace réciproque

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle = \mathcal{E}_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (19.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle = \mathcal{E}_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (19.10)$$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \int dk(\dots) \quad (19.11)$$

Soit finalement,

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \psi_k \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} (\mathbf{a}_k^* \langle \psi_{\mathbf{R}'_0} | + \mathbf{b}_k^* \langle \psi_{\mathbf{R}'_b} |) \cdot \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\mathbf{a}_k | \psi_{\mathbf{R}_0} \rangle + \mathbf{b}_k | \psi_{\mathbf{R}_b} \rangle) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}')} (\mathbf{a}_k^* \cdot \mathbf{a}_k \langle \psi_{\mathbf{R}'_0} | \psi_{\mathbf{R}_0} \rangle + \mathbf{b}_k^* \cdot \mathbf{b}_k \langle \psi_{\mathbf{R}'_b} | \psi_{\mathbf{R}_b} \rangle) \end{aligned}$$

D'où on tire :

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} (a_k^2 \langle \phi_{\mathbf{R}'_0} | \phi_{\mathbf{R}_0} \rangle + b_k^2 \langle \phi_{\mathbf{R}'_b} | \phi_{\mathbf{R}_b} \rangle) \quad (19.12)$$

$$= a_k^2 + b_k^2 = \mathbf{a}_k \cdot \mathbf{a}_k^* + \mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_k^* \quad (19.13)$$

On peut donc retrouver :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \mathbf{a}_k^* \quad (19.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{b}_k} \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \mathbf{b}_k^* \quad (19.15)$$

**À FAIRE !**



## 20 *Historique de la matière condensée*

"on ne saurait connaître une science sans en connaître l'histoire"  
auguste comte

rien ne vaut d'aller aux sources, de se mettre en contact aussi fréquent et complet que possible avec ceux qui ont fait la science et qui en ont le mieux représenté l'aspect vivant. paul langevin

1611 Johannes Kepler (1571-1630) fait l'hypothèse que la symétrie hexagonale des cristaux de neige est due à un arrangement hexagonal de particules d'eau sphériques.

1669 Steno donne la loi de la constance des angles entre les faces d'un cristaux.

1784 Haüy (1743-1822) établit que les faces des cristaux peuvent être repérées par un ensemble de trois nombres entiers appelés indices de Miller, ce qui l'amène à associer à chaque cristal un réseau de petits volumes de matière qu'il nomme « molécules intégrantes » et qui correspondent aujourd'hui à la notion de maille élémentaire

Bravais (1811-1863) et Schoenflies (1853-1928) montrent à l'aide de la théorie des groupes que les cristaux peuvent être catégorisés en 32 groupes ponctuels de symétrie et en 230 groupes d'espace

19<sup>e</sup> siècle apparition de nouveaux domaines scientifiques :

- mécanique des milieux continus
- électromagnétisme
- thermodynamique, les deux qui attribuent des propriétés macroscopiques mesurables à la matière
- module d'Young
- susceptibilité optique
- conductivité électrique et thermique
- grandeurs macroscopiques qui permettent une description phénoménologique satisfaisante des solides

- 1808 modèle de Dalton (atome)
- 1826 Naumann énonce l'idée des 7 systèmes cristallins
- 1830 Hessel énonce le fait qu'il y a 32 classes cristallines car il y a 32 groupes ponctuels sont consistens avec l'idée qu'il y a des symmétries translationnelles.
- 1849 Auguste Bravais fait l'hypothèse d'une structure réticulaire des cristaux
- 1869 rayons cathodiques découverts par Hittorf.
- 1878 William Crookes (1832–1919) étudie la conduction de l'électricité dans des gaz à faible pression (tubes à vide appelés tubes de Crookes).
- 1894 différents groupes sont énumérés parmi les 230 groupes d'espaces, cohérent avec le fait qu'il n'y a que 230 possibilités de symmétries cristallines.
- 1895 découverte des rayons X par Wilhelm Röntgen (1843 – 1923) dans un tube de Crookes.
- 1897 modèle de Thomson (atome)
- 1900 Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906) développe un modèle quasi-classique de la conduction des métaux en supposant ceux-ci remplis d'un gaz d'électrons libres, auxquels il applique la physique statistique de Ludwig Boltzmann
- 1901 Röntgen reçoit le premier prix Nobel de physique pour la découverte des rayons X. Il fait le premier cliché de la main d'Anna Bertha Röntgen (pose de 25min).
- 1902 Modèle de Lewis (atome)
- 1904 modèle de Nagaoaka (atome)
- 1904 Lord Rayleigh (John William Strutt) Nobel de physique pour ses recherches sur les densités des gaz les plus importants et pour sa découverte de l'argon
- 1905 Philipp Eduard et Anton von Lenard Nobel travaux rayons cathodiques
- 1906 Joseph John Thomson Nobel théorie cinétique et conduction de l'électricité dans les gaz
- 1910 Johannes Diderik van der Waals Nobel équation d'état des gaz et liquides
- 1911 modèle de Rutherford (atome)
- 1912 Max von Laue (1879 - 1960) réalise la première expérience de diffraction des rayons X sur un cristal diffraction d'électrons et de neutrons
- 1913 Heike Kamerlingh Onnes Nobel recherches propriétés de la matière aux basses températures, conduisant à la production d'hélium liquide
- 1913 modèle de Bohr (atome)



- 1914 Max von Laue reçoit le prix Nobel de physique pour sa découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux
- 1915 sir William Henry Brag et son fils sir William Lawrence Bragg reçoivent le prix Nobel de physique pour leurs contributions à l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X
- 1917 Charles Glover Barkla Nobel physique pour sa découverte des rayonnements Röntgen caractéristiques des divers éléments
- 1918 Nobel Max Karl Ernst Ludwig Planck découverte des quanta d'énergie
- 1919 Albert W. Hull, Peter Debye et Paul Scherrer] méthode de Debye et Scherrer pour la diffraction sur poudre
- 1920 Charles Édouard Guillaume Nobel physique anomalies alliages acier au nickel
- 1921 Nobel Einstein effet photoélectrique
- 1922 Nobel physique Niels Henrik David Bohr contribution à la recherche sur la structure des atomes et sur le rayonnement qu'ils émettent
- 1923 Nobel physique Robert Andrews Millikan travaux charge élémentaire
- 1924 De Broglie prédit que les particules doivent se comporter comme des ondes.
- 1924 Nobel physique Karl Manne Georg Siegbahn découverte dans la spectroscopie des rayons X
- 1925 modèle de Schrödinger (atome)
- 1925 principe d'exclusion de Pauli, à la base de la statistique de Fermi-Dirac
- 1926 Enrico Fermi et Paul Dirac font la statistique de Fermi-Dirac
- 1927? George Paget Thomson fait passer un faisceau d'électrons au travers d'un film mince de métal et observe les figures de diffraction prédites par De Broglie
- 1927? Clinton Joseph Davisson et Lester Halbert Germer (Bell) font passer leur faisceau par une grille cristalline (cristal de nickel).
- 1927 Arthur Holly Compton Nobel physique effet Compton
- 1929 Louis de Broglie prix Nobel de physique pour sa découverte de la nature ondulatoire des électrons
- 1933 Arnold Sommerfeld (1868–1951) et Hans Bethe (1906–2005) reprennent le modèle de Drude
- 1933 Erwin Schrödinger et Paul Adrien Maurice Dirac Nobel physique pour la découverte de nouvelles formes productives de la théorie atomique
- 1935 James Chadwick Nobel physique pour sa découverte du neutron
- 1936 Seitz commence à démontrer les représentations irréductibles des groupes d'espace

- 1937 Thomson et Davisson obtiennent le prix nobel de physique. pour leur découverte expérimentale de la diffraction des électrons par les cristallins
- 1939 Ernest Orlando Lawrence nobel physique pour l'invention et le développement du cyclotron ??
- 1945 Ernest O. Wollan fait la première expérience de diffraction de neutrons. il est rejoint en 1946 par Clifford Shull.
- 1945 Wolfgang Pauli nobel physique pour le principe d'exclusion
- 1952 Felix Bloch (1905-1983) et Edward Mills Purcell obtiennent le prix nobel de physique pour leur développement de nouvelles méthodes de mesure magnétiques nucléaires fines (RMN)
- 1956 William Bradford Shockley, John Bardeen et Walter Houser Brattain] nobel physique pour leurs recherches sur les semiconducteurs et leur découverte de l'effet transistor
- 1962 Lev Davidovitch Landau nobel physique pour ses théories d'avant-garde sur la matière condensée, en particulier l'hélium liquide.
- 1963 nobel physique Eugene Paul Wigner pour ses contributions à la théorie du noyau atomique et des particules élémentaires, en particulier par la découverte et l'application de principes fondamentaux de symétrie.
- 1967 Bethe prix nobel de physique pour sa contribution à la compréhension de la nucléosynthèse stellaire
- 1970 Louis Eugène Félix Néel nobel physique pour ses travaux fondamentaux et ses découvertes sur l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme qui ont conduit à des applications importantes en physique du solide
- 1972 John Bardeen, Leon Neil Cooper, John Robert Schrieffer nobel physique pour leur théorie développée conjointement sur les supraconducteurs, BCS.
- 1973 Leo Esaki, Ivar Giaever nobel physique pour leurs découvertes expérimentales sur les phénomènes d'effet tunnel dans les semiconducteurs et les supraconducteurs respectivement
- 1973 Brian David Josephson nobel physique pour ses prédictions théoriques sur les propriétés d'un super-courant à travers une barrière tunnel, en particulier l'effet Josephson
- 1984 Shechtman, Steinhardt et al découvrent les quasi-cristaux, des substances qui ne sont ni cristallines, ni vitreuses, mais néanmoins ordonnées d'une façon quasi-périodique
- 1977 Philip Warren Anderson, Nevill Francis Mott, John Hasbrouck van Vleck nobel physique pour leurs recherches théoriques fondamentales sur la structure électronique des systèmes magnétiques désordonnés.
- 1985 nobel physique Klaus von Klitzing pour la découverte de l'effet Hall quantique entier.

1986 ernst ruska nobel physique pour ses travaux fondamentaux en optique électronique; gerd binning, heinrich rohrer pour leur conception du microscope à effet tunnel à balayage

1987 johannes georg bednorz, karl alexander müller pour leur percée importante dans la découverte de la supraconductivité de matériaux céramiques

1991 Pierre-Gilles de Gennes pour sa découverte du fait que les méthodes développées pour l'étude des phénomènes d'ordre dans des systèmes simples peuvent être généralisées à des formes plus complexes de la matière, en particulier aux cristaux liquides et aux polymères.

1994 Shull obtient le prix Nobel de physique pour la mise au point de la technique de diffraction neutronique

1994 Bertram Brockhouse obtient le prix nobel de physique pour le développement de la diffusion inélastique de neutrons et la mise au point du spectromètre trois-axes

20e siècle découvertes, nouveaux outils

- étude des propriétés des solides aux basses températures
- introduction de la mécanique quantique
- apparition du microscope électronique

2003 alexeï alexeïevitch abrikosov, vitaly lazarevich ginzburg, anthony J. Leggett pour des travaux novateurs dans la théorie des supraconducteurs et des superfluides.

2007 albert fert, peter grünberg nobel physique pour la découverte de la magnétorésistance géante

2010 andre geim, konstantin novoselov nobel physique pour des expériences fondamentales concernant le graphène, matériau bidimensionnel

2012 structure perovskite au plomb ?

rayleigh (diffusion élastique) compton (diffusion inélastique) effet photoélectrique, ionisation auger (émission auger) rutherford (spectroscopie de rétrodiffusion) TEM, basé sur la diffusion d'électrons SEM idem EBSD] diffraction d'électrons rétrodiffusés. paul peter ewald (1888–1985)

méthode poudre] géométrie bragg-brentano monocristaux] méthode de laue, diffractomètre quatre cercles, etc.

modèle de bohr de l'atome -> structure fine des raies spectrales de l'hydrogène (modèle de Bohr-Sommerfeld). constante de structure fine alpha introduite par Sommerfeld théorie des rayons X de sommerfeld étudiants célèbres de Sommerfeld] Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli, Peter Debye, Hans Bethe, Paul Sophus Epstein, Walter Heitler, Paul Peter Ewald, Karl Bechert, Alfred Landé, Wilhelm Lenz, Albrecht Unsöld, Gregor Wentzel, Helmut Hönl, Fritz Bopp. post doctorants] Isidor Isaac Rabi, Linus Pauling.

DFT] density functional theory. origines dans le modèle de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi fin 1920. ; 1960] Pierre Hohenberge,

Walter Kohn et Lu Sham] formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. théorie hartree-fock

étudiants de Langevin] Louis de Broglie, Léon Brillouin, Irène Joliot-Curie théorie du magnétisme par Langevin, nature microscopique. interpréter l'observation de Pierre Curie] la susceptibilité des matériaux paramagnétiques varie avec la température.

hall, effet

- effet Hall, edwin hall, USA -Sir Joseph Thomson. 1897 découverte de l'électron. trouve que] atome divisible, il existe des électrons,  $q/m$  de l'électron et de  $h^+$ , modèle atome plum pudding. - paul karl ludwig drude, introduit le symbole  $c$ , célérité. 1900 modèle de drude pour la conduction des électrons. professeur de arnold sommerfeld. - wolfgang pauli] 1925] principe d'exclusion pour les fermions - arnold sommerfeld] 1928, 1933] 1er modèle quantique du solide. professeur de Debye et Heisenberg.





## *Index*