

Cours de cristallographie

Théorie et pratique

Julien Barrier — 133^e promotion

Introduction

Sources :

- *Elements of X-Ray Diffraction*, B. Cullity ;
- *Solid State Physics*, C. Kittel ;
- *X-Ray Diffraction*, B. E. Warren.

Table des matières

PARTIE I CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

- 1 *Réseau cristallin* 11
- 2 *Réseau réciproque* 19
- 3 *Classification des réseaux cristallins* 27
- 4 *Représentation des mailles* 39

PARTIE II RADIOCRISTALLOGRAPHIE

- 5 *Diffusion des rayons X dans les cristaux* 47
- 6 *Méthodes expérimentales* 59

PARTIE III DÉFAUTS

- 7 *Thermodynamique* 75
- 8 *Création de défauts par la présence d'ions étrangers* 85
- 9 *Transport* 91
- 10 *Conducteurs ioniques* 95
- 11 *Non-stoechiométrie, exemples* 99

« 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^e promotion

PREMIÈRE PARTIE

Cristallographie géométrique

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^e 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^e 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.

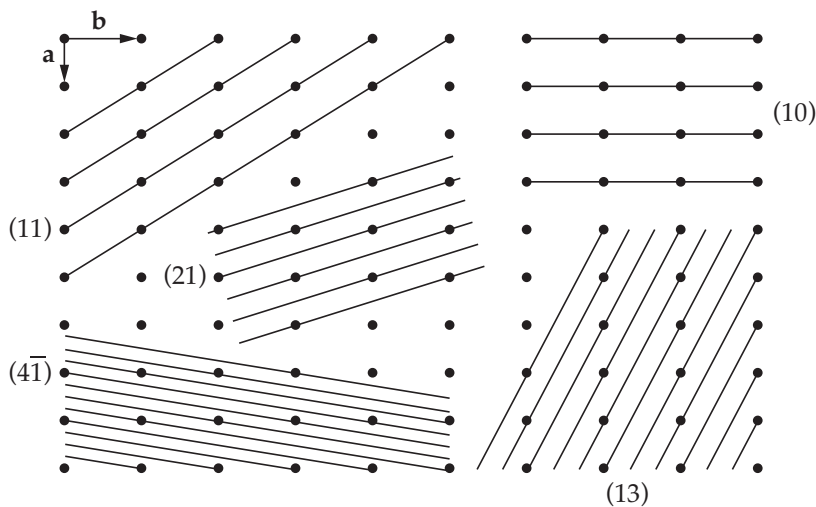


FIGURE 1.1 – Différentes rangées réticulaires possibles dans un réseau 2D

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 $[1\bar{2}0]$.

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

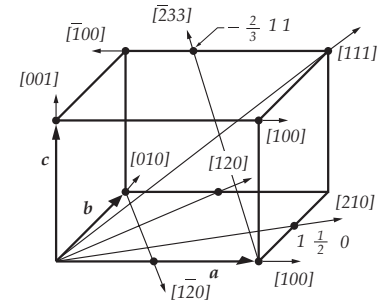


FIGURE 1.2 – Représentation de différentes rangées réticulaires dans une maille 3D

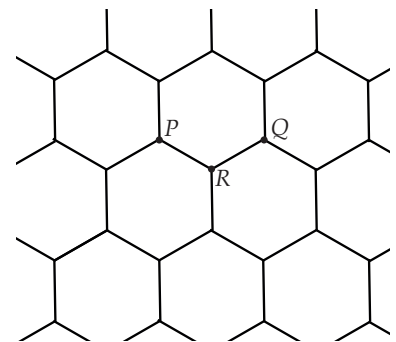


FIGURE 1.3 – Réseau 2D en structure alvéolaire : il ne forme pas un réseau de Bravais. En effet, si le réseau a la même apparence lorsqu'il est vu du point P ou Q, son orientation subit une rotation de 180° du point R.

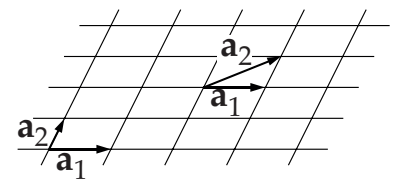
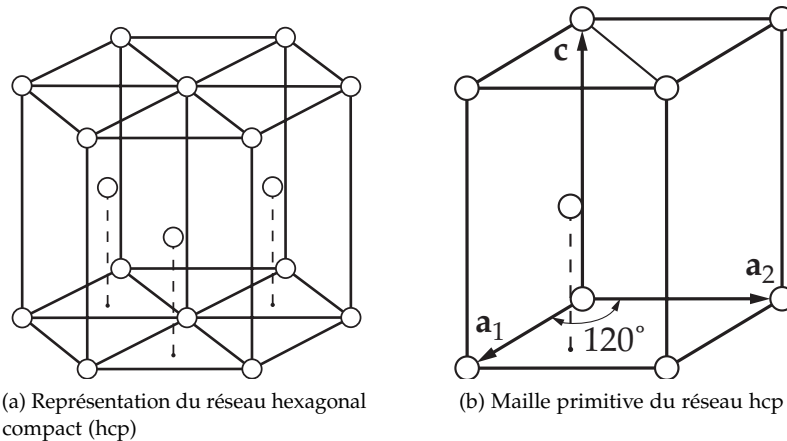


FIGURE 1.4 – plusieurs choix possibles de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais 2D

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 α 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 :

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

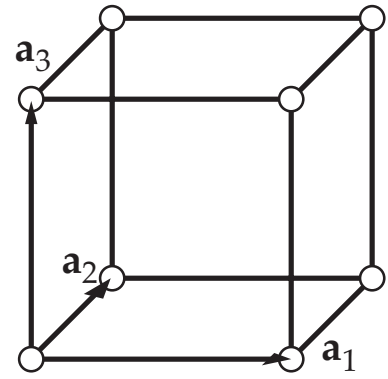


FIGURE 1.7 – Réseau cubique simple le système de vecteurs primitifs

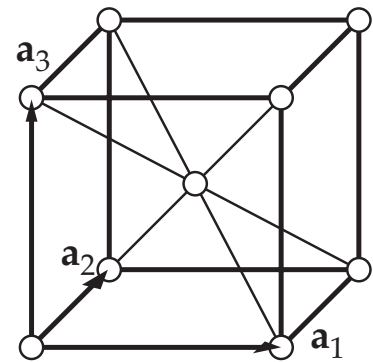


FIGURE 1.8 – Réseau cubique centré avec le système de vecteurs primitifs

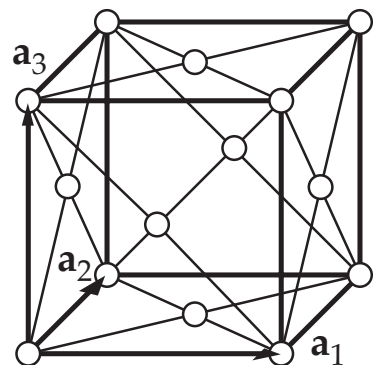


FIGURE 1.9 – Réseau cubique faces-centrées avec le système de vecteurs primitifs commun

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

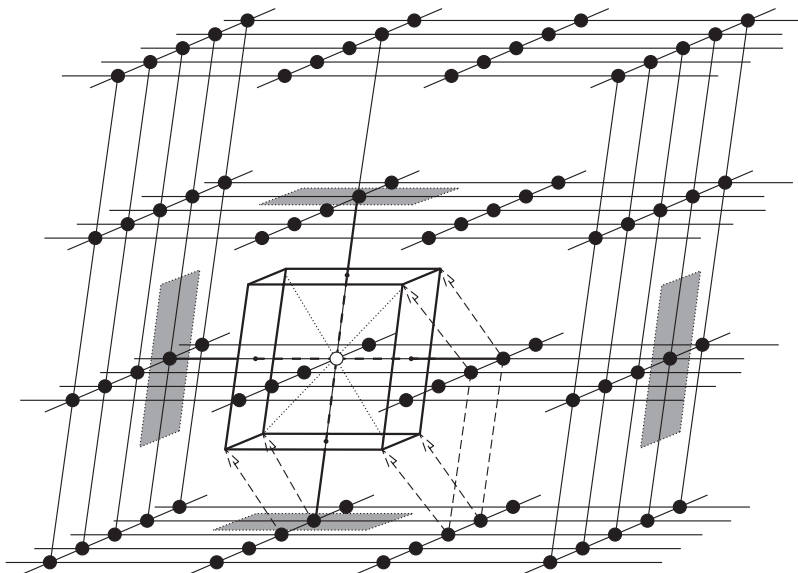


FIGURE 1.10 – Dans ce réseau, la maille primitive peut être délimitée par 8 sphères noires. Elle peut également être translatée ; on a toujours une maille primitive.

Prenons un volume d'espace du réseau. S'il peut être translaté 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.

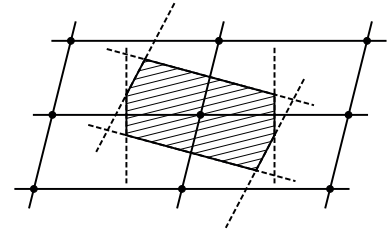


FIGURE 1.11 – Construction de la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau quelconque 2D

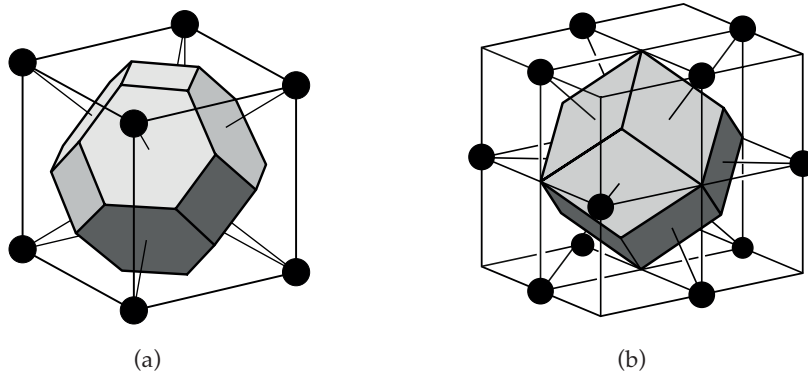


FIGURE 1.12 – Cellules de Wigner-Seitz pour un cubique centré (a) et un cubique faces-centrées (b). Pour le réseau cubique faces-centrées, la maille représentée n'est pas la maille conventionnelle.

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 $\frac{(2\pi)^3}{v}$.

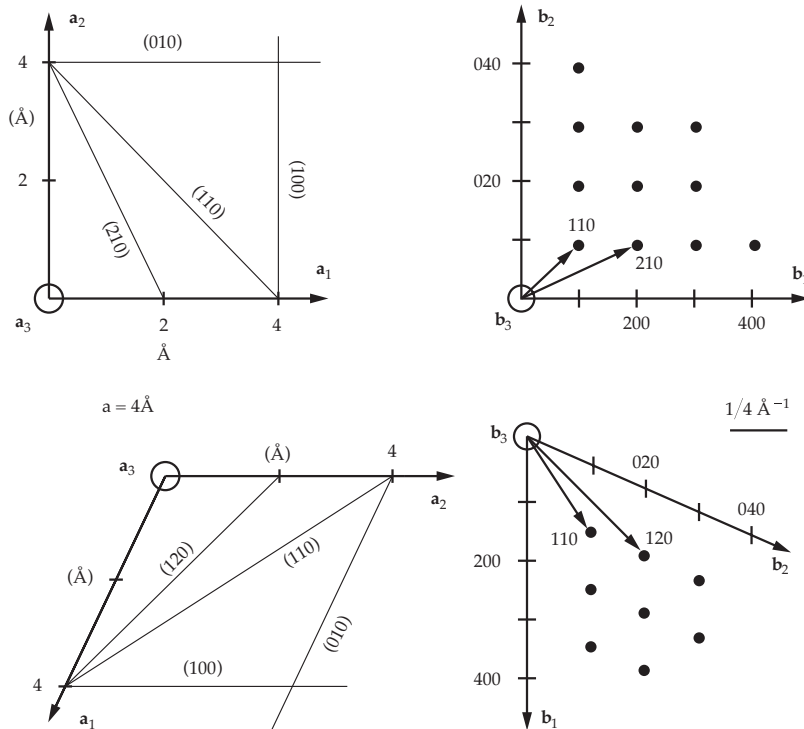


FIGURE 2.1 – Illustration de réseaux cristallins (gauche) et des réseaux réciproques correspondants (droite), pour un système cubique (en haut) et un système hexagonal (en bas)

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 2π 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} .

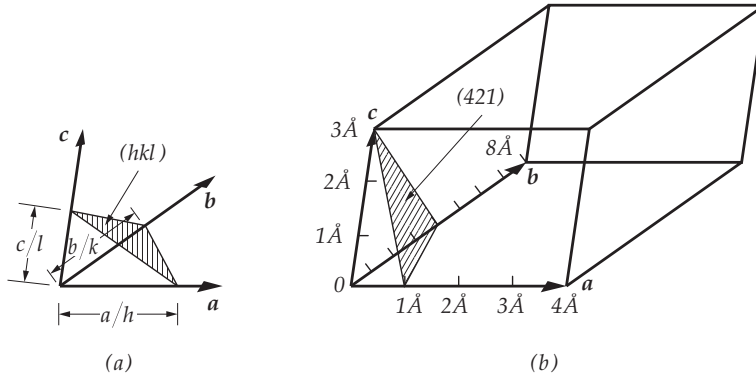


FIGURE 2.2 – Plans réticulaires indexés par les indices de Miller correspondants. (a) $x_P = 1/h$, $y_P = 1/k$, $z_P = 1/l$. (b) $x_P = 1/4$, $y_P = 1/2$, $z_P = 1$

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 ∞ .

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 $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$.

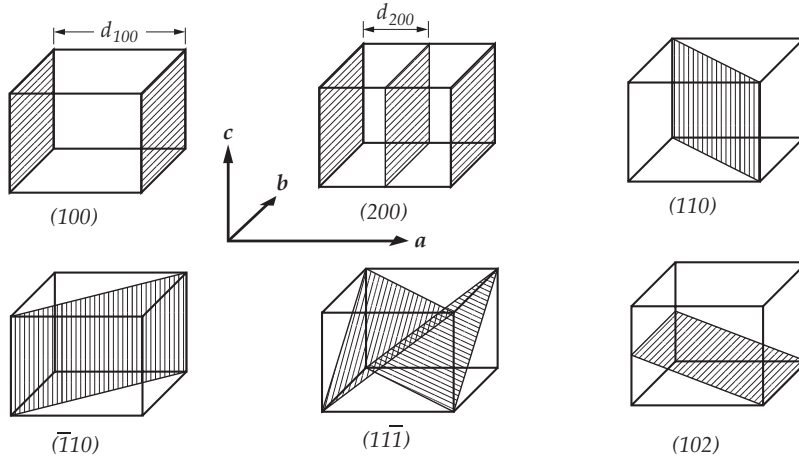


FIGURE 2.3 – Indices de Miller de plans du réseau. La distance d_{hkl} correspond à l'espacement entre chacun de ces plans

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, Γ, 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 :

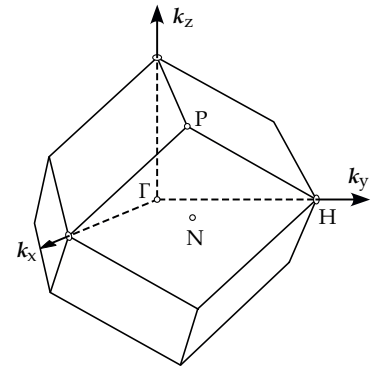


FIGURE 2.4 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique centré

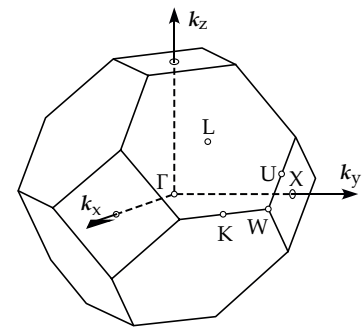


FIGURE 2.5 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique faces-centrées

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

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

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

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^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^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^e zone de Brillouin qui sortent de la maille primitive usuelle, et les replacer à l'intérieur, comme présenté sur la figure 2.7.

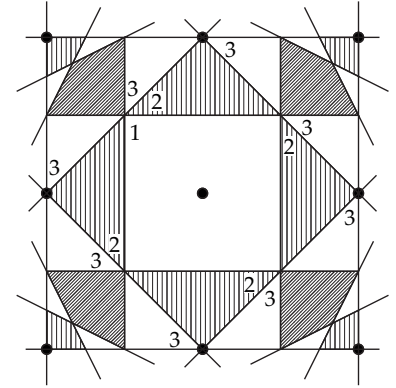
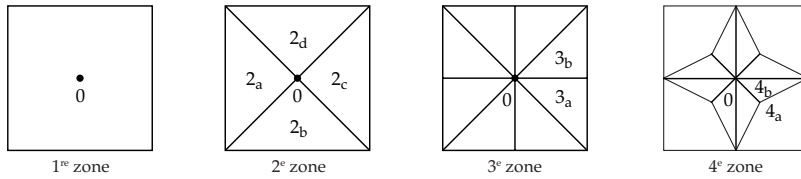


FIGURE 2.6 – Illustration des 3 premières zones de Brillouin, contenues dans les plans de Bragg représentés pour un carré de côté $2b$ ($b = 2\pi/a$ pour un réseau carré 2D).

FIGURE 2.7 – Représentation des 4 premières zones de Brillouin dans un schéma de zone réduite (les parties sont traduites 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.

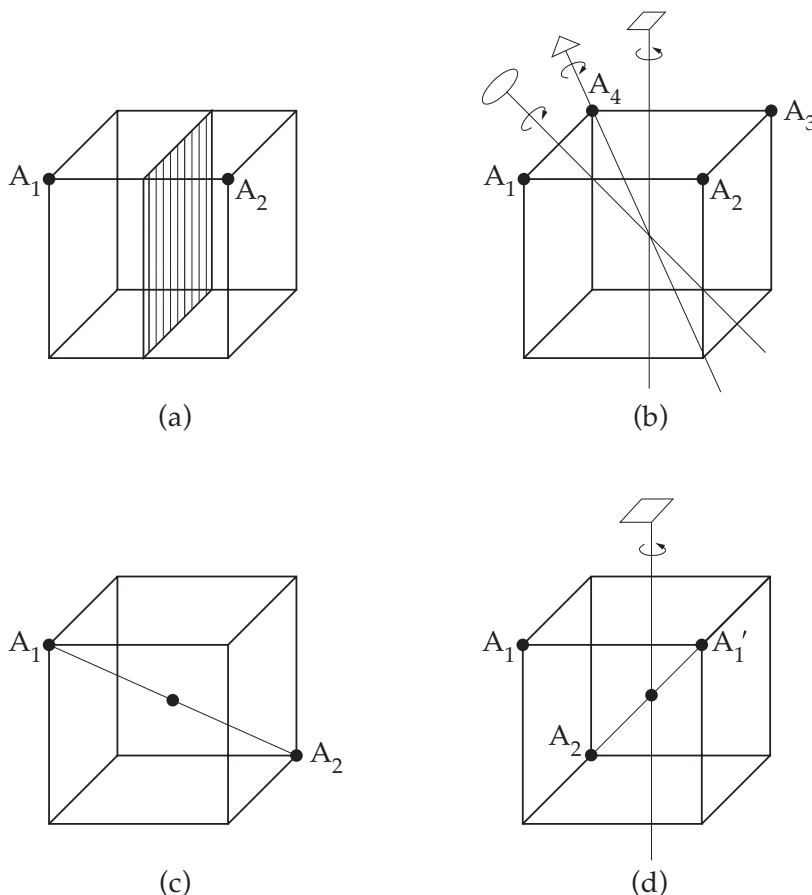


FIGURE 3.1 – Certains éléments de symétrie sur un cube. (a) réflexion plane : A_1 devient A_2 . (b) : rotation d'ordre 4 : A_1 devient A_2 ; rotation d'ordre 3 : A_1 devient A_3 ; rotation d'ordre 2 : A_1 devient A_4 . (c) centre d'inversion. (d) rotation d'ordre 4 suivie d'une inversion : A_1 devient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

Il y a quatre opérations de symétrie macroscopiques¹ : 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.

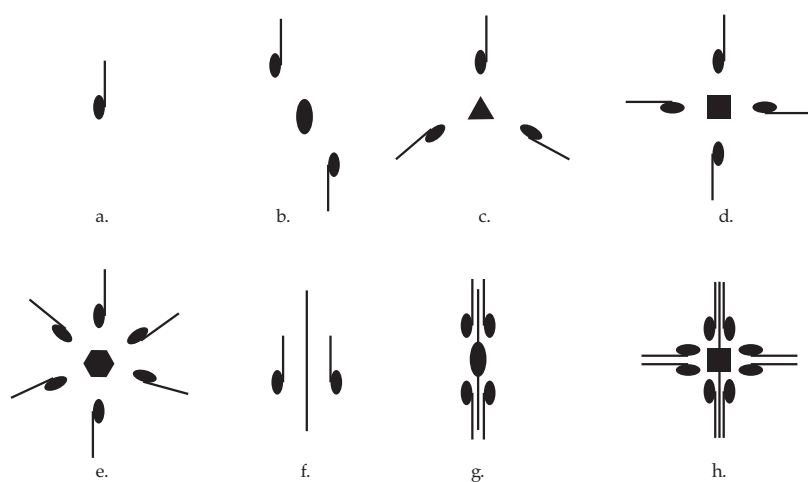


FIGURE 3.2 – Opérations de symétrie et symboles associés pour des rotations d'ordre 1 (a), d'ordre 2 (b), d'ordre 3 (c), d'ordre 4 (d), d'ordre 6 (e). (f) représente un miroir plan, (g) un miroir plan et un axe d'ordre 2 et (h) un miroir plan et un axe d'ordre 4.

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 3.1.²

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.

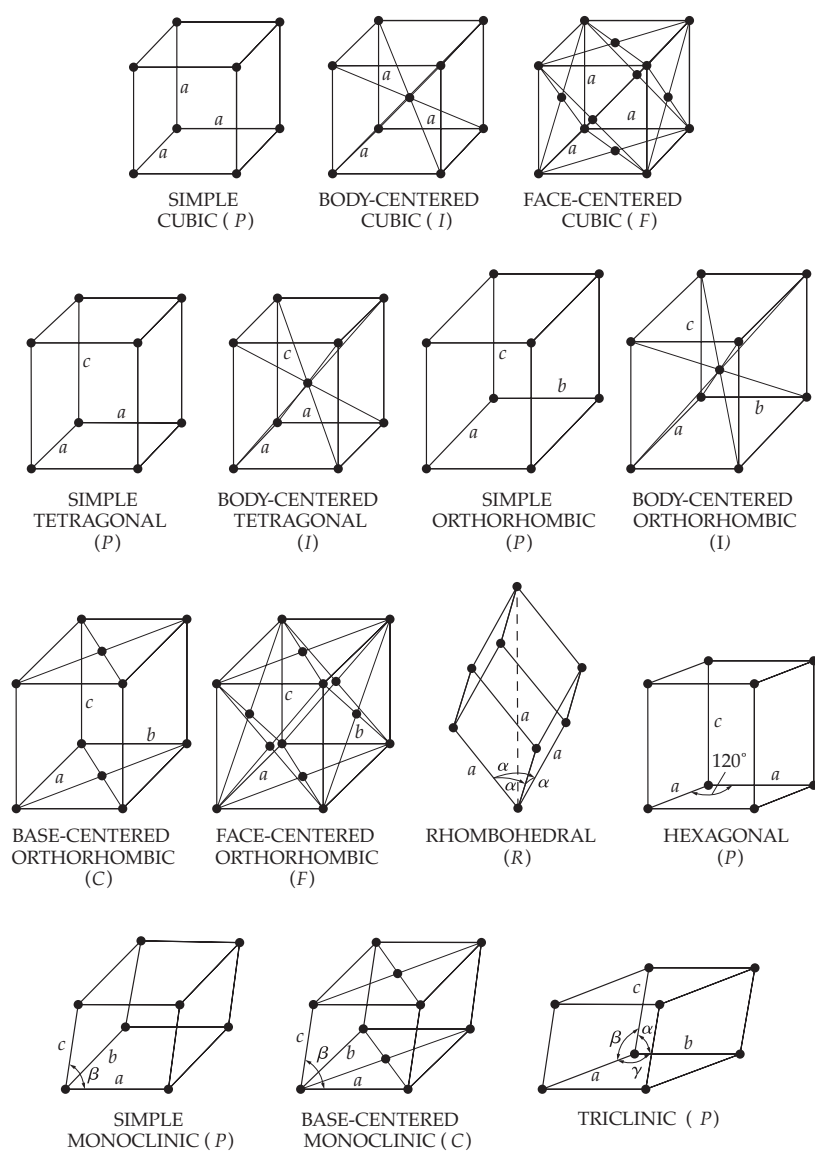


FIGURE 3.3 – les 14 réseaux de Bravais

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 opposées³. 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° 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 α ; 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

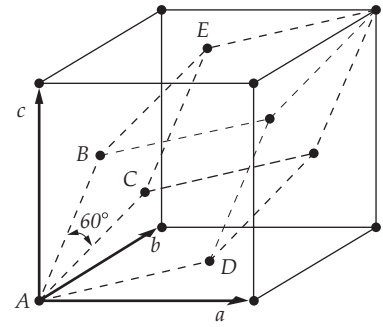


FIGURE 3.4 – Le réseau cubique faces-centrées appartient au système trigonal : la maille en pointillés est la maille primitive

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

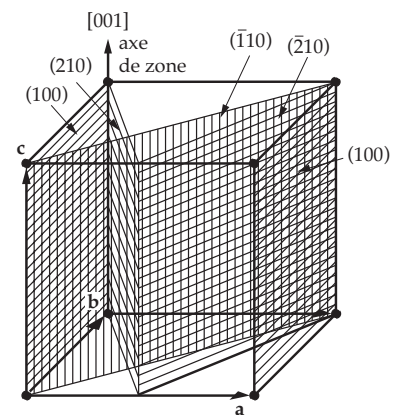


FIGURE 3.5 – Les plans grisés du réseau cubique sont les plans en zone $\{001\}$

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
R	points du réseau de Bravais
a_i	vecteurs du réseau de Bravais
K	points du réseau réciproque (vecteur d'onde)
b_i	vecteurs du réseau réciproque
[uvw]	rangée du réseau direct
(hkl)	plan du réseau direct
[hkl] [*]	rangée du réseau réciproque
(uvw) [*]	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 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 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 :

- 4Na^+ en positions 000 + translation de réseau F ;
- 4Cl^- 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° autour de l'axe $[010]$ amène l'ion Cl^- de $01\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}11$, ce qui coïncide avec un autre ion Cl^- , l'ion Na^+ en 011 vient coïncider avec l'ion 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 Cs^+ en position 000 et un ion 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.

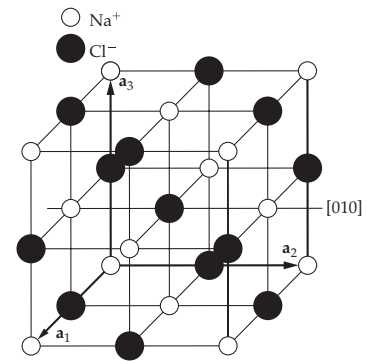
3.5.3 *Carbone diamant*3.5.4 *Zinc blende*

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

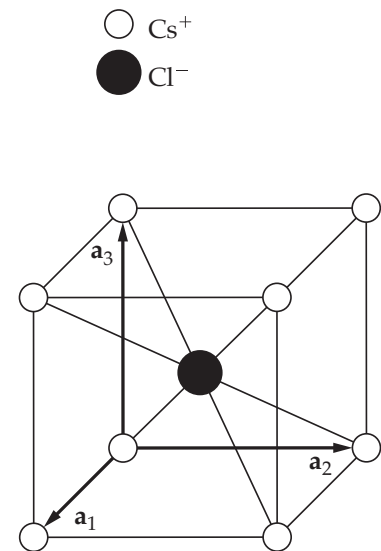


FIGURE 3.7 – Structure de CsCl (identique à CsBr, NiAl, CuPd ordonné, etc.)

4 Représentation des mailles

Le tracé de cristaux en perspective ou en coupe peuvent être utilisés, mais dès qu'on travaille avec autre chose que les cristaux de base, les choses se compliquent un peu. En particulier, ces représentations ne donnent pas forcément un bon aperçu des relations angulaires entre les plans du réseau et les directions. Ces relations angulaires sont généralement plus intéressants que les autres aspects du cristal, et un type de dessin est nécessaire pour les dessiner et les mesurer correctement. Cela permettra des solutions graphiques aux problèmes qui donnent accès à ça. La *projection stéréographique* répond à ce besoin. Si l'on veut en savoir plus, je recommande la lecture de :

- *Essentials of Crystallography*, D. & C. Mc Kie, Blackwell Scientific Publications, 1986 ;
- *Structure of Metals*, C.S. Barrett & T. B. Massalski, McGraw-Hill, 1966.

L'orientation d'un plan quelconque dans un cristal peut être représenté tout aussi bien par l'inclinaison des plans normaux à un plan, relativement à un plan de référence, comme l'inclinaison du plan lui-même. Tous les plans d'un cristal peuvent donc être représentés par un ensemble de plans normaux rayonnants d'un point du cristal. Si une sphère de référence est décrite autour de ce point, les plans normaux intersecteront la surface de la sphère dans un ensemble de points appelés *pôles*. Cette procédure est illustrée sur la figure 4.1, qui est restreintes aux plans de la famille $\{100\}$ d'un cristal cubique. Le pôle d'un plan représente, de par sa position sur la sphère, l'orientation de ce plan.

Un plan peut également être représenté par la trace que le plan étendu fait à la surface de cette sphère, comme montré sur la figure 4.2. Sur cette figure, la trace ABCDA représente le plan associé au pôle P_1 . Cette trace est un *grand cercle*, c'est à dire un cercle de diamètre maximal, si le plan comporte le centre de la sphère. Un plan qui ne

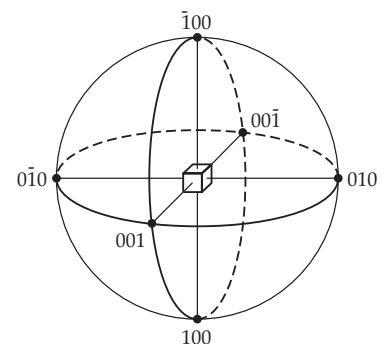


FIGURE 4.1 – Pôles de la famille de plans $\{100\}$ d'un cristal cubique

pas par ce centre intersectera la sphère en un cercle quelconque. Sur un globe réglé, par exemple, les méridiens (lignes longitudinales) sont des grands cercles, alors que les latitudes, à l'exception de l'équateur, sont des cercles quelconques.

L'angle α entre deux plans est évidemment égal à l'angle entre leurs grands cercles, ou à l'angle entre leurs normales. Mais cet angle, en degré, peut aussi être mesuré à la surface de la sphère, le long du grand cercle $KLMNK$, connectant les pôles P_1 et P_2 des deux plans, si ce cercle a été divisé en 360 parts égales. La mesure d'un angle a donc été transformée, de la mesure entre les plans eux-mêmes à celle à la surface de la sphère de référence.

Mesurer des angles sur une feuille de papier plate, plutôt qu'à la surface de la sphère requiert que le même type de transformation soit utilisée que celle utilisée par le géographe qui veut transférer une carte du monde d'un globe sur la page d'un atlas. Il y a un grand nombre de projections connues, mais un cartographe choisit généralement celle qui garde les projections des aires constantes, de telle sorte à ce que les pays soient représentés par des aires égales sur la carte. En cristallographie, c'est différent. Une projection stéréographique équiangulaire est plus utile, parce qu'elle préserve les relations angulaires, même si elle modifie les aires. Elle est faite en plaçant un plan de projection, normal à l'extrémité d'un diamètre choisi de la sphère et en utilisant l'autre extrémité de ce diamètre comme un *point de projection*. La figure 4.3 présente cela : le plan de projection est normal au diamètre AB , et la projection est faite depuis le point B . Si un plan a un pôle en P , alors la projection stéréographique de P est P' , obtenue en traçant la droite BP et en l'étendant jusqu'à ce qu'elle rencontre le plan de projection. Une autre façon de le dire, est que la projection stéréographique du pôle P est le fantôme de P sur le plan de projection lorsqu'une source lumineuse est placée en B . L'observateur, par conséquent, voit la projection du côté opposé à la source lumineuse.

Le plan $NESW$ est normal à AB et passe à travers le centre C . Par conséquent, il coupe la sphère en deux, et sa trace dans la sphère est un grand cercle. Ce grand cercle se projette pour former le *cercle de base* $N'E'S'W'$ sur la projection, et chacun des pôles de l'hémisphère gauche sera projeté à l'intérieur de ce cercle de base. Les pôles sur l'hémisphère droit seront projetés à l'extérieur de ce cercle de base, et ceux près de B seront projetés à des distances très grandes du centre. Dans le but de tracer de tels pôles, les points de projections doivent bouger de A et le plan doit être en B . Les signes moins désignent le nouvel ensemble de points, alors que les signes + identifient le précédent (ou celui projeté depuis B). Notons que ces mouvements sur le plan de projection le long de AB ou son extension altèrent le grossissement ; ce plan est généralement tangent à la sphère, comme montré, mais il peut aussi passer par le centre de la sphère, par exemple, et dans ce cas, le cercle de base devient identique au grand cercle $NESW$.

Il faut quelques étapes pour passer d'un plan du cristal à sa projec-

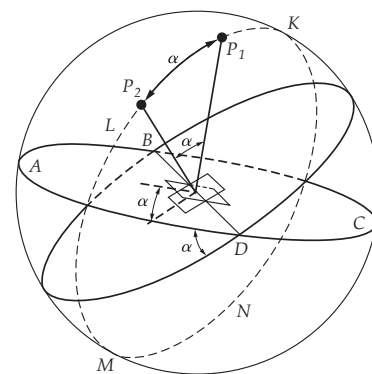


FIGURE 4.2 – Angle entre deux plans

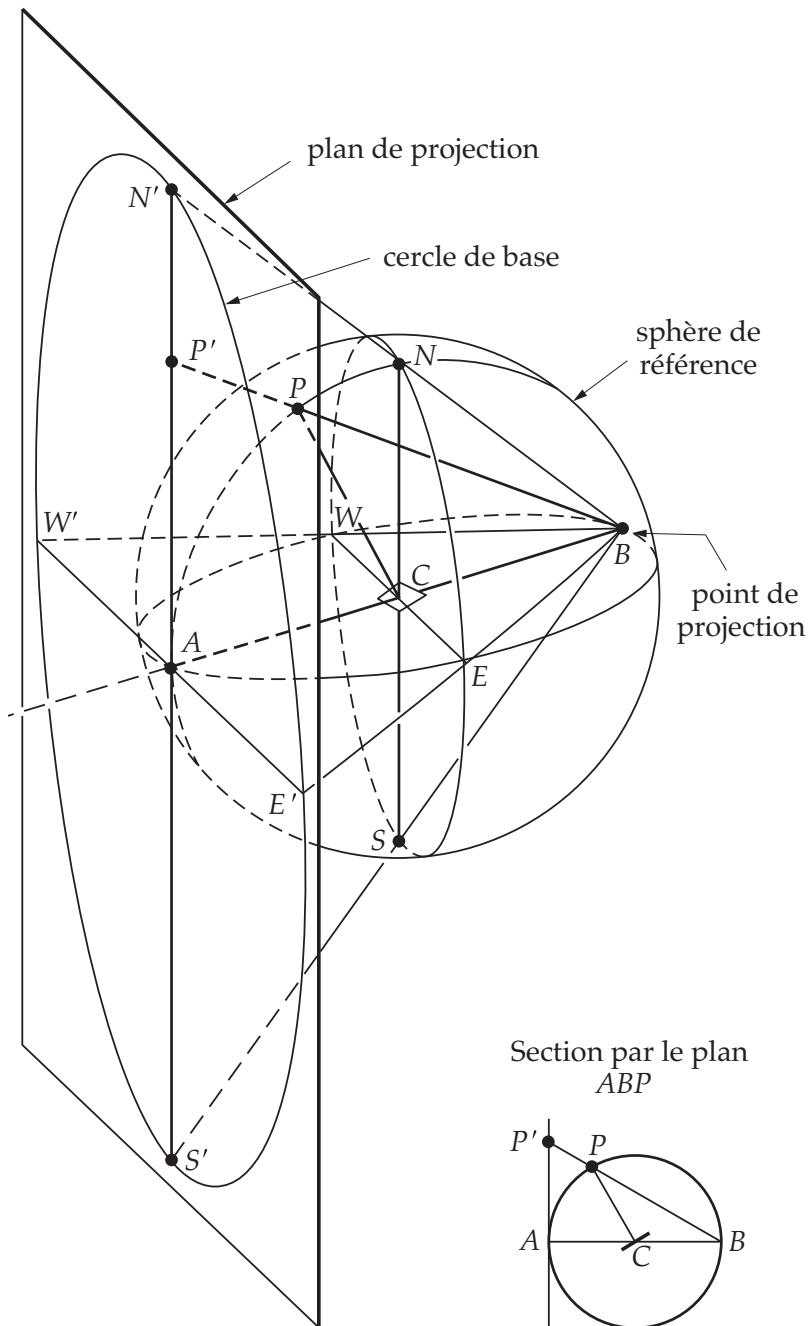


FIGURE 4.3 – Schéma de principe de la projection stéréographique

tion stéréographique, et il peut être judicieux, à ce stade, de résumer :

1. le plan C est représenté par sa normale CP ;
2. la normale CP est représenté par son pôle, qui est à l'intersection avec la sphère de référence ;
3. le pôle P est représenté par sa projection P' .

Après avoir gagné un peu de familiarité avec la projection stéréographique, il faudra pouvoir, mentalement faire abstraction de ces étapes intermédiaire et se référer au point projeté P' du plan C , ou même plus directement, directement au plan C .

Les *grands cercles* sur la sphère de référence se projectent comme des arcs de cercle circulaires sur le plan de projection. Cependant, s'ils contiennent les points A et B (figure 4.4), comme des lignes droites à travers le centre de la projection. Les grands cercles projetés coupent toujours le cercle de base en des points diamétralement opposés. Par conséquent, le grand cercle $ANBS$ (figure 4.4) se projectera comme la ligne droite $N'S'$, et $AWBE$ comme $W'E'$; le grand cercle $NGSH$, qui est incliné par rapport au plan de projection se projettera comme l'arc de cercle $N'G'S'$. Si le demi grand cercle WAE est divisé en 18 parts égales et que ces points de divisions sont projetés sur $W'AE'$, alors on peut faire une échelle graduée, à intervalle de 10° , de l'équateur jusqu'au cercle de base.

Les *cercles quelconques* de la sphère se projectent également en cercles, mais leur centre projeté ne coïncide pas avec leur centre sur la projection. Par exemple, le cercle $AJEK$, dont le centre est en P sur $AEBW$ se projette en $AJ'E'K'$. Son centre sur la projection est C , situé à égale distance de A et E' , mais son centre projeté est en P' , situé à un nombre de degré égal (45° ici) de A et E' .

L'outil le plus utile pour résoudre des problèmes utilisant la projection stéréographique est l'abaque de *Wulff*, présentée sur la figure 4.5. Il s'agit de la projection d'une sphère, coupée par des parallèles de latitude et de longitude sur un plan parallèle à l'axe nord-sud de la sphère. Les lignes de latitude sur une abaque de *Wulff* sont de petits cercles s'étendant d'un bout à l'autre et les lignes longitudinales (méridiens) sont les grands cercles, connectant les pôles nord et sud de l'abaque.

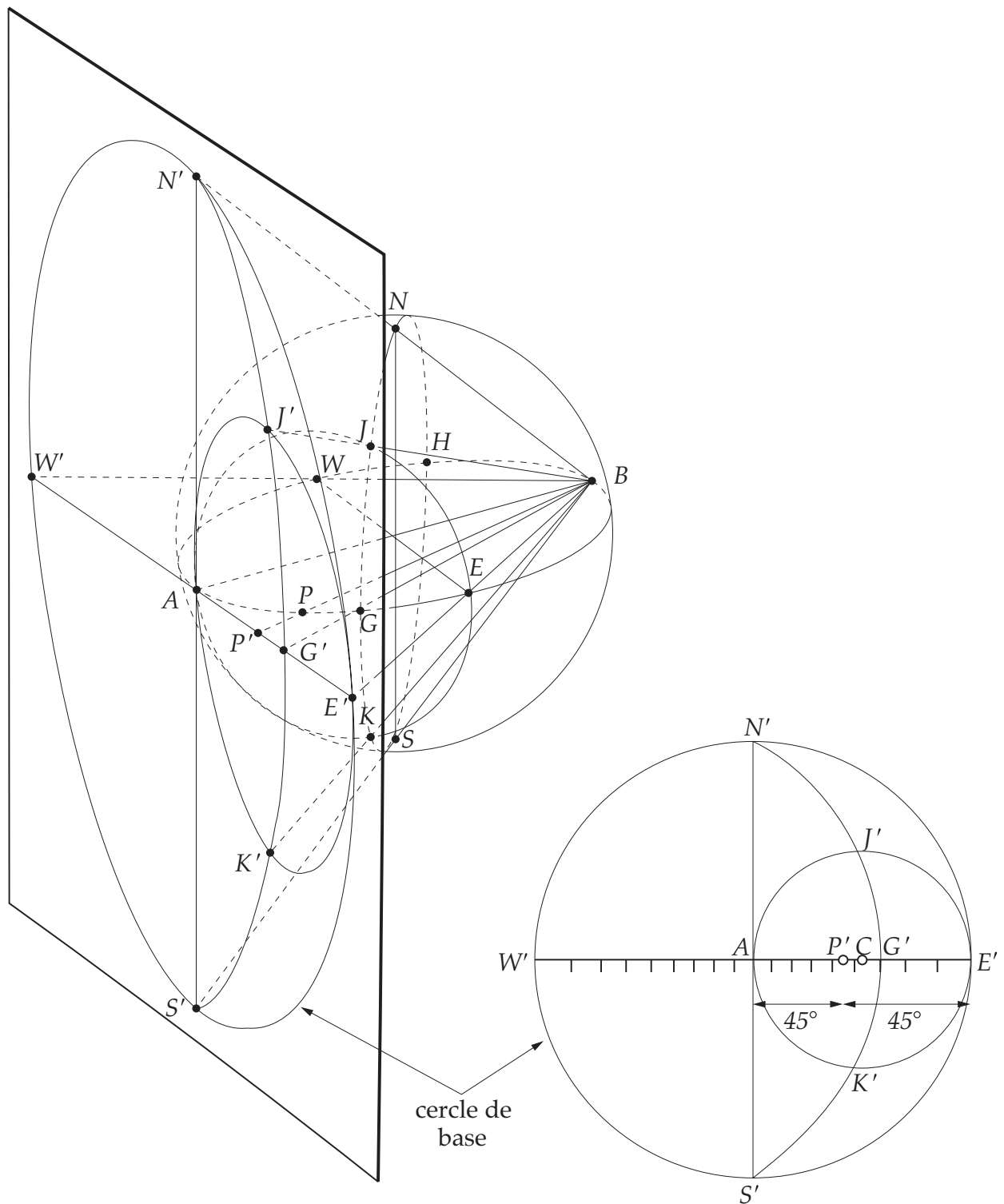


FIGURE 4.4 – Projection stéréographique des grands cercles et cercles quelconques

Les abaques de Wulff sont utilisées en faisant la projection stéréographique sur du papier avec la base d'un cercle de même diamètre que celui de l'abaque. La projection est ensuite superposée à l'abaque de Wulff, avec le centre toujours coïncidant.

Tracer la projection stéréographique sur du papier à tracer est d'une part plus économe que de retracer l'abaque de Wulff, mais permet également de différencier entre les cadres de références du cristal (représentés par la projection stéréographique sur papier), et les cadres de référence du laboratoire *i.e.* ceux de l'équipement sur lequel le cristal est positionné pour diverses mesures. Les cadres de références de l'échantillon et du laboratoire ne sont pas forcément identiques, et on a besoin des deux. L'échantillon peut être monté dans un nombre d'orientations différentes sur l'équipement, et il est nécessaire de le réaligner, relativement à l'appareil. Par exemple, on voudra orienter $\langle 001 \rangle$ dans différentes orientations par rapport à la verticale et à la direction du faisceau incident S_0 .

À FAIRE ! pas fini

À FAIRE !

FIGURE 4.5 – Abaque de Wulff gradué tous les 10°

DEUXIÈME PARTIE

Radiocristallographie

5 *Diffusion des rayons X dans les cristaux*

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 domaine 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 super-réseaux.

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 :

$$\hbar\omega \sim \frac{hc}{\lambda} = \frac{10^{-34}10^8}{10^{-10}} = 10^{-16} \text{ J} = 10^3 \text{ eV} \quad (5.1)$$

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.

5.1 *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 γ) 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 $\rho(\mathbf{r})$:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] f(\mathbf{q}) \quad (5.2)$$

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

$$f(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) dV \quad (5.3)$$

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 diffusion est simplement la transformée de Fourier de la densité de distribution électronique $\rho(\mathbf{r})$.

5.1.1 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 la somme des contributions cohérentes des atomes individuels.

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 :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho_c(\mathbf{r}) dV \quad (5.4)$$

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'écrit :

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_p \rho_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \quad (5.5)$$

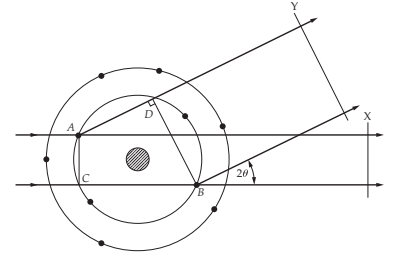


FIGURE 5.1 – Diffusion par les électrons d'un atome. L'onde diffusée par les électrons A et B sera en phase sur les plans d'onde X et Y

où l'indice de sommation p varie sur tous les atomes du cristal. L'équation 5.5 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 5.4 et que l'on intervertit la somme et l'intégrale, on obtient alors :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) dV \quad (5.6)$$

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

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} \int \rho_p(\mathbf{r}') dV' \quad (5.7)$$

L'intégrale de cette équation 5.7 est en fait le facteur de diffusion f de l'atome p dans le solide. Ainsi :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_p f_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} \quad (5.8)$$

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 ¹.

1. À l'exception des solides où les liaisons ont un large caractère ionique (comme NaCl par exemple) dans lesquels on privilégiera l'utilisation des facteurs de diffusion ioniques.

5.1.2 Diffusion à partir d'un arrangement périodique d'atomes

Pour les solides cristallins, on peut simplifier l'équation 5.8 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 :

$$\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_m^n = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_n = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_j + \mathbf{r}_n \quad (5.9)$$

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

$$\sum_p f_p e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p} = \sum_m \sum_n f_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m + \mathbf{r}_n)} \quad (5.10)$$

$$= \left(\sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \right) \left(\sum_n f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \right) \quad (5.11)$$

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

La deuxième somme, sur tous les atomes de la maille, est appelée *facteur de structure* et notée $F(\mathbf{q})$:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (5.12)$$

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 :

$$\epsilon = \frac{E_0 r_e}{R} \exp[i(\omega t - kR)] F(\mathbf{q}) \sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (5.13)$$

5.2 Diffraction des rayons X

5.2.1 Réseau réciproque

L'équation 5.13 formalise le calcul de l'amplitude de diffusion élastique pour un arrangement périodique d'atomes. Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur la somme sur la maille primitive :

$$\sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (5.14)$$

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

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (5.15)$$

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

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 \quad (5.16)$$

En outre, si l'on considère un cristal parallélépipédique 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 :

$$\sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp[i(m_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)] \quad (5.17)$$

$$= \left(\sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{im_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1} \right) \left(\sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{im_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} \right) \left(\sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{im_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3} \right) \quad (5.18)$$

$$= \prod_{j=1}^3 \left(\sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{im_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} \right) \quad (5.19)$$

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

$$\sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{im_j\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j} = \frac{1 - e^{iN_j\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}}{1 - e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}} \quad (5.20)$$

$$= e^{i\phi_j} \frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)} \quad (5.21)$$

où le terme de phase ϕ_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 :

$$\sum_m e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} = \prod_{j=1}^3 \left\{ e^{i\phi_j} \left[\frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)} \right] \right\} \quad (5.22)$$

Ce résultat peut être injecté dans l'équation 5.13, 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 :

$$I = c\epsilon_0 \left(\frac{E_0 r_e}{R} \right)^2 |F(\mathbf{q})|^2 \prod_{j=1}^3 \left[\frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)} \right]^2 \quad (5.23)$$

L'intensité diffractée est proportionnelle au facteur suivant, tracé sur la figure 5.2 :

$$\left[\frac{\sin\left(N_j \frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j}{2}\right)} \right]^2 \quad (5.24)$$

Ce facteur présente des pics lorsque :

$$\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2} = n\pi \quad (5.25)$$

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 :

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_1}{2} = h\pi \quad (5.26)$$

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_2}{2} = k\pi \quad (5.27)$$

$$\frac{\mathbf{q}_B \cdot \mathbf{a}_3}{2} = l\pi \quad (5.28)$$

où h, k, l sont des entiers ; ce sont les indices de Miller que l'on a défini précédemment. Cette condition est appelée *condition de von Laue*. Cela revient à écrire :

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_1 = h \quad (5.29)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_2 = k \quad (5.30)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{a}_3 = l \quad (5.31)$$

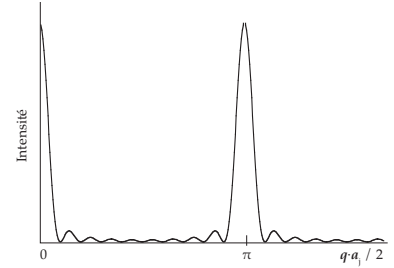


FIGURE 5.2 – Tracé du facteur 5.24

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

$$\mathbf{q}_B = 2\pi \mathbf{G}_{hkl} \quad (5.32)$$

Cette équation représente le fait que pour un pic du spectre de diffraction d'un cristal, le vecteur de diffusion est 2π fois le vecteur du réseau réciproque. C'est la relation la plus importante à retenir dans ce chapitre. Dans cette équation, on voit immédiatement que pour un pic, le vecteur de diffusion est orthogonal aux plans de diffraction. En comparant les amplitudes des vecteurs, on peut aussi remarquer que :

$$q_B = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B = 2\pi |\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (5.33)$$

Ce qui nous amène à :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (5.34)$$

et

$$q_B = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (5.35)$$

Ces deux dernières équations sont des formulations équivalentes de ce qui est connu sous le nom de *loi de Bragg*, que nous allons étudier à présent.

5.2.2 Loi de Bragg

La diffraction joue un grand rôle dans la science de la matière condensée, car elle rend possible un très grand nombre de techniques d'analyses. Elle est en plus la base de la théorie des bandes d'énergie en physique du solide. Ces phénomènes de diffraction apparaissent très souvent dans les solides cristallins, et des chercheurs de domaines d'études très variés utilisent ces concepts. Leur représentation graphique la plus simple en est la loi de Bragg

Nous avons vu précédemment qu'un moyen simple d'établir la condition de diffraction pour trouver un maximum de diffraction d'un ensemble de plans espacés d'une distance d , sous un faisceau de longueur d'onde λ est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (5.36)$$

Cette relation peut être déduite en considérant la différence de phase entre les rayons X incidents (sur le schéma, X est un plan de phase) et diffusés (plan de phase Y). Comme présenté sur la figure 5.3, la différence de chemin entre les rayons X diffusés à partir d'un plan d'atomes (par exemple le plan B sur le schéma) et ceux qui sont diffusés par le plan précédent (A) 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 2π , alors les ondes diffusées à partir de plans successifs seront en phase et interféreront de façon constructive.

En appliquant cette condition, on voit :

$$n2\pi = \frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta_B \quad \text{soit} \quad n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (5.37)$$

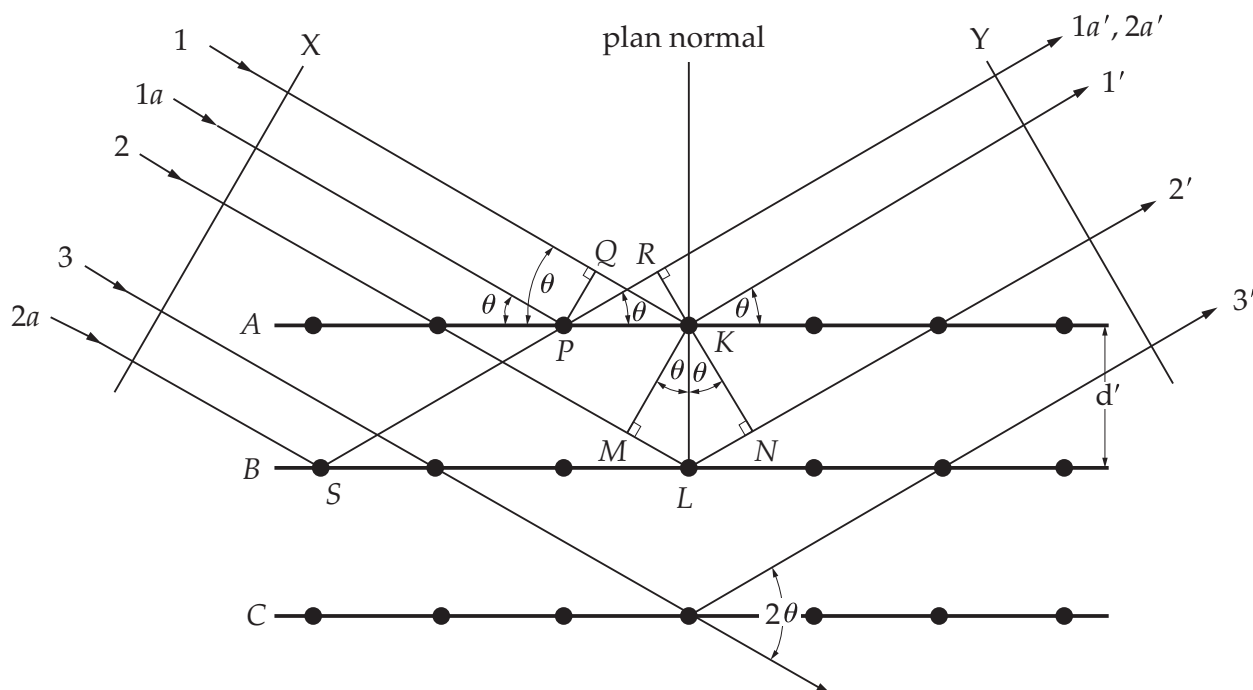


FIGURE 5.3 – Diffraction des rayons X par un cristal. La loi de Bragg peut être retrouvée en écrivant que la différence de chemin optique entre QK et PR est nulle et celle entre ML et LN est égale à $2d' \sin \theta$

Cette construction peut être utilisée pour visualiser l'expérience de diffraction sur poudres (la plus commune), dans laquelle on fait varier l'angle θ en tournant le cristal sous un faisceau de rayons X monochromatiques, en déplaçant un détecteur d'un angle 2θ . Dans cette technique, on maintient la symétrie entre les rayons X incidents et diffusés, relativement aux plans cristallins. Lorsque θ varie, un pic d'intensité apparaît dès que la condition de Bragg est atteinte. Cette géométrie est représentée sur la figure 5.4.

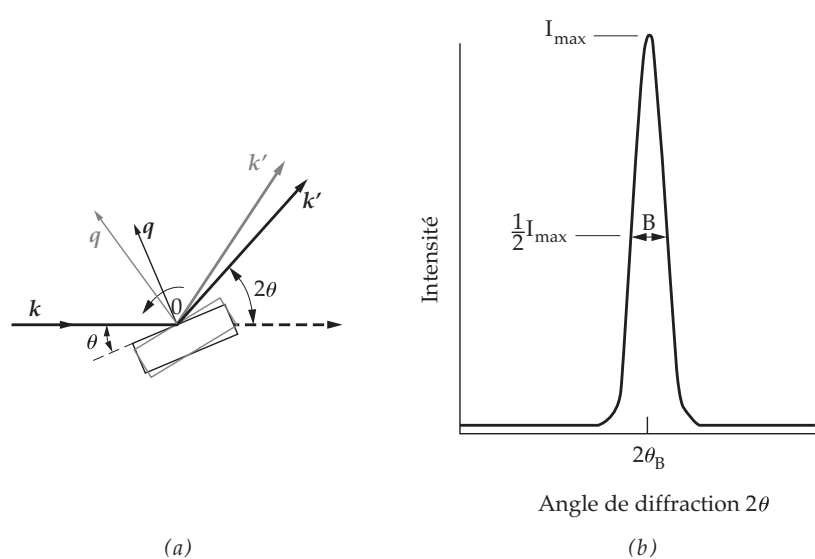


FIGURE 5.4 – Symétries dans l'expérience de diffraction. (a) l'intensité de \mathbf{q} augmente lorsque l'angle 2θ augmente. (b) en faisant varier θ et 2θ , on observera un pic de diffraction à l'angle de Bragg

Cette géométrie présente une symétrie entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' relativement

aux plans de diffraction. Cela maintient la condition selon laquelle le vecteur de diffusion \mathbf{q} est perpendiculaire aux plans à la condition de Bragg. Cette géométrie symétrique relativement à la surface de l'échantillon est utilisée tant que l'on peut, mais dans certains cas, cela n'est pas possible. On verra plus tard comment prendre en compte les déformations.

5.2.3 Sphère d'Ewald

La loi de Bragg forme un postulat de la condition de diffraction correct, mais incomplet parce qu'elle ne contient qu'une information scalaire, et ne représente pas les aspects directionnels de l'expression suivante :

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{q}_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (5.38)$$

où \mathbf{G}_{hkl} 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*. Pour la symboliser, construisons d'abord le réseau réciproque du cristal sur lequel on travaille. Plaçons ensuite l'extrémité du vecteur $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$ sur un nœud du réseau réciproque. Traçons maintenant une sphère de rayon $\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{\lambda}$ dont le centre est à l'origine de $\frac{\mathbf{k}}{2\pi}$.² 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 :

$$\frac{1}{2\pi}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{G}_{hkl} \quad (5.39)$$

$$i.e. (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = \mathbf{q}_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (5.40)$$

Ce qui peut être illustré sur la figure 5.5.

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 c'est son orientation est variée pendant l'expérience. On fait donc varier l'ensemble de points qui sera en contact avec la sphère d'Ewald au cours de l'étude.

Si la sphère d'Ewald est très utile en diffraction des rayons X, elle est aussi utilisée dans d'autres techniques, en particulier la microscopie électronique à transmission (TEM). De par la nature ondulatoire des électrons, on peut imager des cristaux en en construisant un cliché de diffraction. La longueur d'onde des électrons à haute énergie (100 kV à 1 MeV) utilisés dans cette technique est plus courte que celles des rayons X, ce qui fait que la sphère d'Ewald a un rayon bien plus large, et on peut considérer sa surface comme quasi plane. En plus de ça, on utilise en TEM des échantillons très fins (nécessaire pour assurer la transparence électronique), ce qui résulte en

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

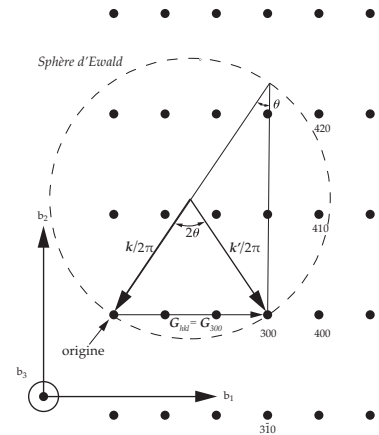


FIGURE 5.5 – Construction de la sphère d'Ewald. (300) est ici orienté de telle sorte à ce qu'il satisfasse la condition de Bragg pour \mathbf{k} : le point 300 de l'espace réciproque est placé sur la sphère d'Ewald

un étalement de la région de diffraction dans la direction parallèle à \mathbf{k} , d'une quantité $\Delta\mathbf{q} = \frac{2\pi}{t}$ où t est l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, 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 tâches de diffraction pour quasiment tous les plans dans la zone. Cela est présenté schématiquement sur la figure 5.6.

5.3 Zones de Brillouin et condition de diffraction

Dès lors que l'on étudie la physique de la matière condensée, les zones de Brillouin constituent le point de ralliement de nombreux domaines différents. Elles permettent en particulier de retrouver la théorie des bandes d'énergie électronique, mais jouent également un rôle dans la diffraction.

Plus tôt, nous avons vu la 1^{re} zone de Brillouin comme une cellule de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Cela va nous permettre maintenant de former une interprétation géométrique de la condition de la diffraction. Réécrivons là :

$$\mathbf{q}_B = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = 2\pi\mathbf{G} \quad (5.41)$$

$$i.e. \quad \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{G} = \mathbf{k}' \quad (5.42)$$

Lorsque $k = k'$, on peut écrire :

$$(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{G})^2 = k^2 \quad (5.43)$$

or on a :

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = 2\pi G^2 \quad (5.44)$$

Ce qui nous donne :

$$\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{G}}{G} = 2\pi \left(\frac{G}{2} \right) \quad (5.45)$$

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 2π fois la demi-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 au vecteur entre l'origine et un autre nœud du réseau réciproque.

La construction de Brillouin présente donc tous les vecteurs d'onde \mathbf{k} réfléchis par le cristal en suivant la loi de Bragg. On voit donc que les plans bissecteurs aux vecteurs du réseau réciproque jouent une grande importance en ce qu'il s'agit de la propagation d'onde dans les cristaux : une onde, dont le vecteur d'onde est tracé depuis l'origine du réseau réciproque, traverse le cristal pour terminer sur un de ces plans respectera la condition de diffraction. On peut également voir que ces plans de propagation des ondes divisent l'espace de Fourier du cristal en fragments, dont le fragment central est la cellule de Wigner-Seitz

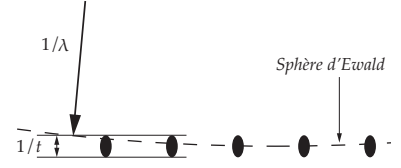


FIGURE 5.6 – Schéma de la sphère d'Ewald pour la diffraction des électrons en TEM. Le cristal est dans la direction du faisceau incident, dont le rayon est important. Combiné avec la faible épaisseur de l'échantillon, la sphère d'Ewald atteint tous les points de l'espace réciproque.

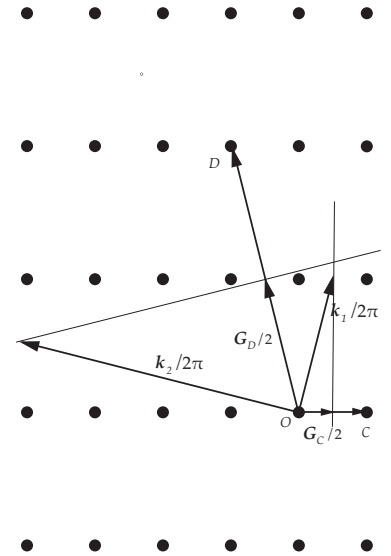


FIGURE 5.7 – Schéma montrant la zone de Brillouin pour la condition de diffraction. Les réseaux du vecteurs réciproque \mathbf{G}_C et \mathbf{G}_D relient les points C et D du réseau réciproque à l'origine O. Le vecteur $\mathbf{k}_1/2\pi$ a O comme origine, et termine sur le plan bissecteur de \mathbf{G}_C . Il en est de même pour $\mathbf{k}_2/2\pi$. Ici, \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 vérifient tous deux la condition de la diffraction.

5.3.1 Conclusions sur les conditions de la diffraction

Les conditions de la diffraction (que l'on nomme également condition de *Laue*, la relation de Bragg, la construction d'Ewald et la zone de Brillouin) 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 non pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur les translations de réseau du cristal. Pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faudra aussi utiliser les intensités des figures de diffraction. Suivant la nature du problème étudié et les techniques de diffraction employées, on utilisera, au choix, l'une des quatre méthodes pour déterminer les directions de diffraction.

5.4 Exemples

5.4.1 Facteur de structure

Aussi importante qu'elle puisse être, la somme de l'équation 5.22 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 :

$$F_{hkl} = F(\mathbf{q}_B) = \sum_n^{N_B} f_n e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (5.46)$$

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.

5.4.2 Structure cubique simple

Dans un réseau cubique simple,

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} \quad (5.47)$$

$$\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}} \quad (5.48)$$

$$\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}} \quad (5.49)$$

Les vecteurs du réseau réciproque sont :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{x}} \quad (5.50)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{y}} \quad (5.51)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{z}} \quad (5.52)$$

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

$$F_{hkl} = \sum_n f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} = f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) \quad (5.53)$$

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.

5.4.3 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 :

$$F_{hkl} = \sum_n f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) e^{i2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (5.54)$$

$$= f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) [1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \quad (5.55)$$

$$= f(2\pi \mathbf{G}_{hkl}) \times \begin{cases} 2 \text{ si } h+k+l \text{ est pair} \\ 0 \text{ si } h+k+l \text{ est impair} \end{cases} \quad (5.56)$$

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.

5.4.4 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 :

$$F_{hkl} = f(2\pi\mathbf{G}_{hkl})[1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k)}] \quad (5.57)$$

$$= f(2\pi\mathbf{G}_{hkl}) \times \begin{cases} 4 \text{ si } h, k, l \text{ sont de même parités} \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases} \quad (5.58)$$

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.

5.4.5 Structure diamant

5.4.6 NaCl

6 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.

6.1 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 6.1). 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 6.2. 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

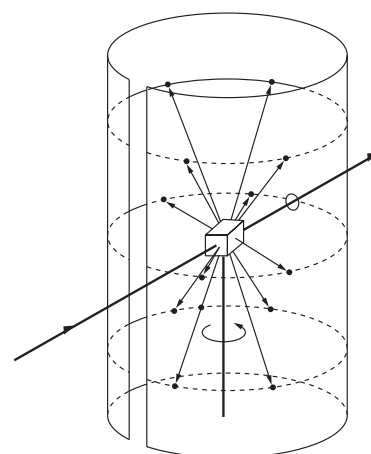


FIGURE 6.1 – Schéma de principe de la méthode du cristal mobile

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

$$\mathbf{q} = 2\pi(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (6.1)$$

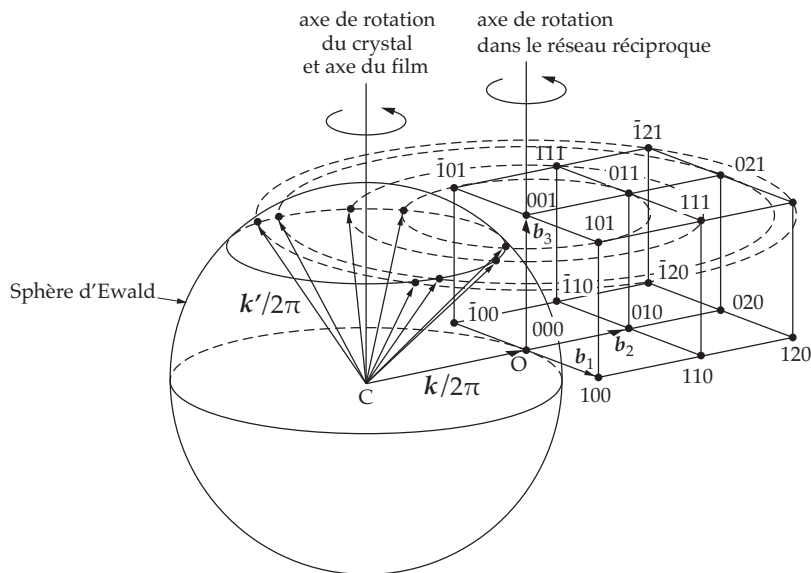


FIGURE 6.2 – Schéma du réseau réciproque et des paramètres étudiés par la méthode du cristal mobile

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 ! : la description correspond pas avec les figures.

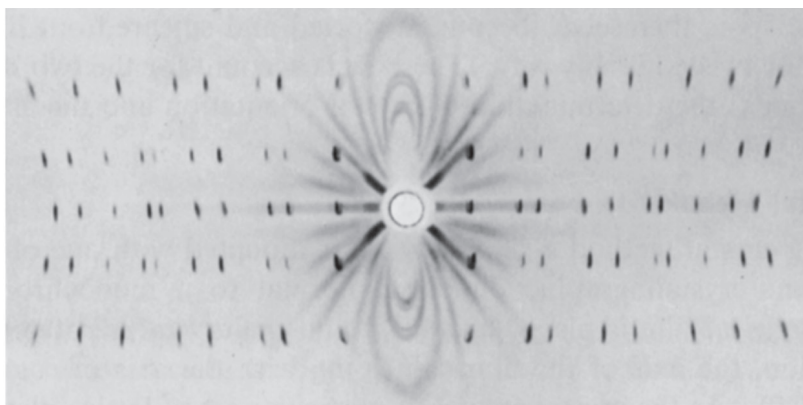


FIGURE 6.3 – Tracé de contours logarithmiques de l'intensité dans le plan $(h, k, 0)$ de l'espace réciproque pour des 10 mailles cubiques alignés selon la direction x , et 8 mailles selon la direction y , avec un facteur de diffusion atomique f égal à 1. (a) : réseau cubique simple : intensités pour 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.

6.2 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 6.4). 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.

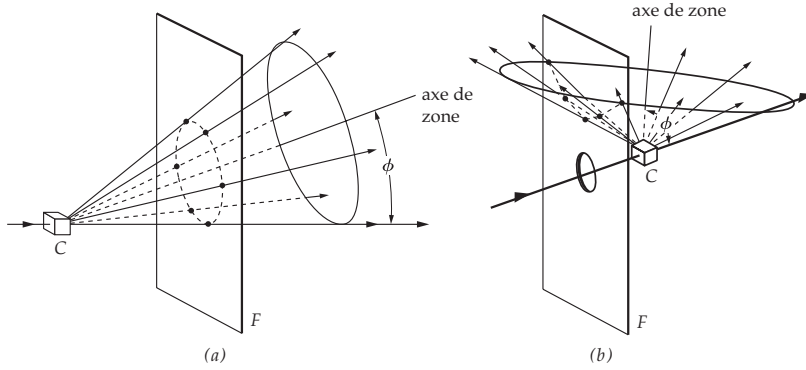


FIGURE 6.4 – Schémas de cônes de diffractions formant des ellipses en transmission et des hyperboles en réflexion

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, changons 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 λ_1 et λ_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 \AA). La condition de diffraction :

$$\mathbf{q}_B = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_B = 2\pi\mathbf{G}_{hkl} \quad (6.2)$$

peut s'écrire comme :

$$\hat{\mathbf{s}}' - \hat{\mathbf{s}} = \lambda\mathbf{G}_{hkl} \quad (6.3)$$

avec

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{k}}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}\mathbf{k} \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{s}}' = \frac{\mathbf{k}'}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}\mathbf{k}' \quad (6.4)$$

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

Construisons maintenant l'espace réciproque basé sur l'équation 6.3, où la distance entre chaque point de l'espace réciproque dépend de la longueur d'onde λ . Par conséquent, chaque point de l'espace réciproque est étalé sur une ligne connectant les points $\lambda_1\mathbf{G}_{hkl}$ 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 6.5. Si maintenant nous traçons une sphère de rayon

unitaire, centrée sur le centre du vecteur \hat{s} , qui termine à l'origine du réseau réciproque, la condition de diffraction de l'équation 6.3 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{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 6.5, le centre de la sphère de réflexion, qui est l'origine du vecteur \hat{s} , est placé dans le plan de zone, de telle sorte à ce que tous les vecteurs \hat{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{s} et \hat{s}' forment un cône, comme montré sur la figure 6.6.

À FAIRE !

La direction du vecteur \hat{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{s} est inférieur à 45° , 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° , 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.

6.3 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 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

FIGURE 6.5 – 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{s}' et l'angle de diffusion 2θ sont représentés pour les réflexions (310) et (220)

FIGURE 6.6 – 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{s}' est situé sur ce cercle et forme un cône dont l'axe correspond à l'axe de zone.

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 6.7.

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 2θ , est représenté sur la figure 6.8. 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 :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.5)$$

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.

6.3.1 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 :

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 |F|^2 \prod_{j=1}^3 \left(\frac{\sin \frac{N_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}}{\sin \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}{2}} \right)^2 \quad (6.6)$$

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, ϵ_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.

À FAIRE !

FIGURE 6.7 – 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)

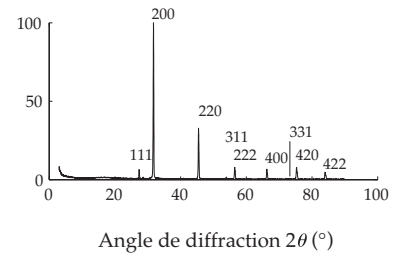


FIGURE 6.8 – Motif de diffraction pour une poudre de NaCl.

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

$$F = \sum_n^{N_b} f_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (6.7)$$

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

$$\mathbf{r}_n = x'_n \mathbf{a}_1 + y'_n \mathbf{a}_2 + z'_n \mathbf{a}_3 \quad (6.8)$$

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

$$F_{hkl} = \sum_n^{N_b} f_n e^{2\pi i(hx'_n + ky'_n + lz'_n)} \quad (6.9)$$

Facteur de polarization En écrivant l'équation 6.6, 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 :

$$\epsilon = \frac{E_0 r_e}{R} \cos \alpha \quad (6.10)$$

où α 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 6.6 par :

$$E_{0z}^2 + E_{0y}^2 \cos^2 2\theta \quad (6.11)$$

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 :

$$\langle E \rangle^2 = \langle E_y \rangle^2 + \langle E_z \rangle^2 \quad (6.12)$$

On peut voir que :

$$\langle E_y \rangle^2 = \langle E_z \rangle^2 = \frac{\langle E \rangle^2}{2} \quad (6.13)$$

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

$$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (6.14)$$

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 :

$$\left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^3 \left(\frac{R^2}{V_c \sin 2\theta} \right) \quad (6.15)$$

où V_c est le volume de la maille. En intégrant le produit de l'équation 6.6, on se retrouve avec :

$$(2\pi)^3 N_1 N_2 N_3 = (2\pi)^3 \frac{V}{V_c} \quad (6.16)$$

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 λ , alors une fraction de ces cristaux sera orienté de telle sorte à ce que les rayons X le frappent à un angle θ 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 orientée aléatoirement, la normale aux plans de distance inter-réticulaire d 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 θ , relatif au faisceau incident, sera simplement l'aire des bandes, divisée par l'aire de la sphère. Cette fraction peut s'écrire :

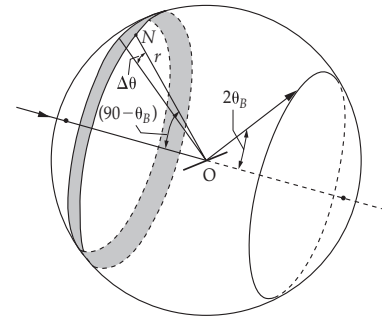


FIGURE 6.9 – Schéma montrant la sphère, uniformément couverte de plans normaux de poudres orientés aléatoirement, faites de cristaux qui ont une distance inter-réticulaire d . La fraction de ces cristaux orientés pour réfléchir est simplement l'aire de la bande représentant ces cristaux, divisée par l'aire de la sphère entière.

$$\text{fraction orientée à } \theta = \frac{\text{aire de la bande}}{\text{aire de la sphère}} \quad (6.17)$$

$$= \frac{R \Delta \theta 2\pi R \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{2\pi R^2} \quad (6.18)$$

$$= \frac{\cos \theta \Delta \theta}{2} \quad (6.19)$$

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

Segment du cône diffracté Les cristaux qui sont orientés pour diffracter le font en suivant un cône qui a un demi-angle de 2θ , comme montré sur la figure 6.10. 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 :

$$\frac{1}{\text{longueur du cercle}} = \frac{1}{2\pi R \sin 2\theta} \quad (6.20)$$

Si l'on combine les expressions 6.15, 6.16, 6.19 et 6.20, on obtient :

$$\left(\frac{R^2 \lambda^3}{V_c \sin 2\theta}\right) \left(\frac{V}{V_c}\right) \left(\frac{\cos \theta}{2}\right) \left(\frac{1}{2\pi R \sin 2\theta}\right) = \frac{R \lambda^3 V}{4\pi V_c^2} \left(\frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta}\right) \quad (6.21)$$

$$= \frac{R \lambda^3 V}{8\pi V_c^2} \left[\frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta}\right] \quad (6.22)$$

Le terme entre crochets est appelé facteur de Lorentz. Il est tracé sur la figure 6.11.

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 $(0l0)$, $(l00)$, $(\bar{l}00)$, $(0\bar{l}0)$ 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 6.1 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 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

À FAIRE !

FIGURE 6.10

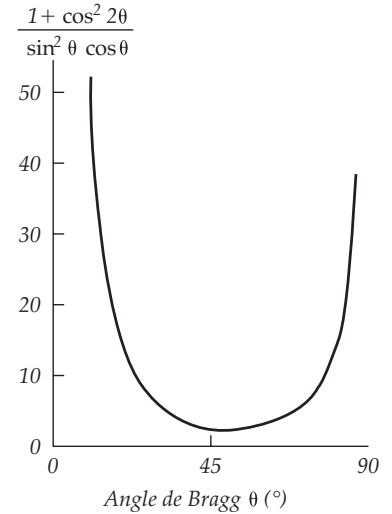


FIGURE 6.11 – tracé du facteur de Lorentz pour un angle de Bragg θ entre 0 et 90°

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	$\frac{hkl}{2}$						

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 :

$$dI = kI_0 A e^{-\mu \mathcal{L}} dz \quad (6.23)$$

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

$$A = \frac{A_0}{\sin \theta} \quad (6.24)$$

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

$$\mathcal{L} = \frac{2z}{\sin \theta} \quad (6.25)$$

Et alors on trouve :

$$dI = kI_0 \frac{A_0}{\sin \theta} e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} dz \quad (6.26)$$

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

$$I = \int_0^\infty dI \quad (6.27)$$

$$= \frac{kI_0 A_0}{2\mu} \quad (6.28)$$

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

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

TABLE 6.1 – 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.

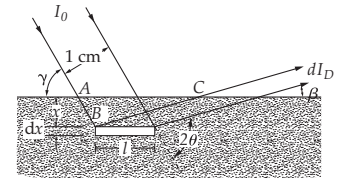


FIGURE 6.12 – Schéma représentant la diffraction d'un échantillon plat, avec un faisceau ayant une largeur de 1 cm dans la direction normale au plan du dessin

(broad background). La réduction de l'intensité des pics est représentée par un facteur de la forme :

$$e^{-2M} \quad (6.29)$$

où M est donné par :

$$M = 2\pi^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{d^2} \quad (6.30)$$

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 :

$$M = B(T) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (6.31)$$

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 :

$$I = \frac{I_0 r_e^2 \lambda^3 m_{hkl}}{16\pi R V_c^2} \left(\frac{A_0}{2\mu} \right) |F_{hkl}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta} \right) e^{-2M} \quad (6.32)$$

6.4 Production des radiations

Nous avons discuté la diffusion des rayons X par les électrons, les atomes et les cristaux, mais ne nous sommes pas encore penché sur le problème de la production des rayons X. Les expériences de diffraction utilisent deux types de sources de rayons X, qui sont les tubes à rayons X conventionnels et les synchrotrons. En plus, à la fois les électrons et les neutrons possèdent une nature ondulatoire, qui peut être utilisée pour les expériences de diffraction.

6.4.1 Production des rayons X

Dans un tube à rayons X conventionnel, les électrons sont produits dans un tube sous vide par un filament chaud (généralement du tungstène), et accélérés à travers un potentiel, de sorte à ce qu'ils frappent une anode (refroidie par un flux d'eau froide), à de très hautes énergies (généralement de l'ordre de 30 à 50 keV). Les rayons X produits par l'interaction des électrons haute-énergie avec le matériau de l'anode quittent le tube à travers une fenêtre en beryllium. Deux types de radiations sont produites : les radiations *Bremsstrahlung* (ou radiations de freinage), et les radiations caractéristiques.

À FAIRE !

Radiation Bremsstrahlung Les électrons, qui voyagent à de très grandes vitesses, ralentissent immédiatement pour être en collision avec les électrons et les noyaux de l'anode. Les interactions avec les électrons produisent une décélération graduelle des électrons, pendant que les interactions avec les noyaux peuvent produire une réduction drastique de la vitesse, ou une accélération négative. C'est cette accélération qui produit la radiation Bremsstrahlung.

Comme on l'a vu dans le cas de la diffusion d'un champ électromagnétique par un électron, le champ produit par l'accélération d'une charge q est donné par l'équation ??

$$\epsilon = \frac{q \mathbf{a} \cos \alpha}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \quad (6.33)$$

où \mathbf{a} est l'accélération d'une charge, ϵ_0 est la permittivité du vide, et α est le complémentaire de l'angle entre l'accélération et la direction d'observation. Cela produit un motif de radiation présenté sur la figure 6.14.

FIGURE 6.13 – Schéma cross-section d'un tube à vide conventionnel à x-ray

À FAIRE !

FIGURE 6.14

Distribution spectrale d'une radiation Bremsstrahlung Dans toute la partie sur la diffraction des rayons X, on s'est concentré sur la nature ondulatoire d'une radiation électromagnétique. Cependant, les radiations électromagnétiques ont aussi une nature particulière, et la lumière peut être vue comme un ensemble de particules quantifiées, ou comme un paquet d'ondes (photons). L'énergie d'un photon est reliée à sa fréquence par la relation :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (6.34)$$

où $h = 2\pi\hbar = 6.62 \times 10^{-34}$ J s est la constante de Planck. Un électron avec une énergie cinétique eV , où V est le potentiel d'accélération, peut produire des rayons X avec une énergie maximale de $h\nu_{max} = eV$. Par conséquent, il y a une longueur d'onde minimale pour les rayons X produit par des électrons avec une certaine tension, claquant sur une cible. Cette longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{ch}{eV} \quad (6.35)$$

ou alors :

$$\lambda_{min}(\text{\AA}) = \frac{12400}{V(V)} \quad (6.36)$$

En fait, cette équation peut être utilisée pour convertir l'énergie de rayons X mesuré en volt, en sa longueur d'onde.

Tous les électrons à une énergie donnée ne seront pas stoppés en une collision, pour produire des rayons X avec une longueur d'onde $\lambda = \lambda_{min}$. De nombreux électrons ne seront que ralentis par d'autres électrons avant de s'arrêter ou de perdre toute leur énergie dans des collisions plus nombreuses, et par conséquent, un spectre de rayons X de longueurs d'ondes $\lambda \geq \lambda_{min}$ sera produit. On l'appelle

spectro continu ou radiation blanche, parce qu'il est fait de plusieurs longueurs d'onde de la lumière. C'est présenté schématiquement sur la figure 6.15.

À FAIRE !

Radiation caractéristique Si l'on veut observer le spectre des rayons X d'un tube conventionnel lorsque la tension est augmentée, le spectre changera drastiquement à une certaine tension, qui dépendra du matériau utilisé pour l'anode. Une série de lignes fines, intenses apparaîtront sur le spectre. Ces lignes sont appelées radiations caractéristiques, et résultent des transitions électroniques dans les atomes de l'anode.

Les électrons confinés sur un atome occupent des niveaux d'énergie discrets, (couches électroniques), de la même façon que les ondes d'une corde finie sont confinées à des fréquences caractéristiques. Ces couches sont désignées par un nombre : le nombre quantique principal n . Pour des raisons historiques, elles sont désignées par des lettres :

À FAIRE ! : tableau avec couche K : $n=1$, L, $n=2$, M, $n=3$, N, $n=4$

L'électron projeté peut interagir avec les électrons atomiques, et en enlever un hors du solide en ionisant l'atome. Lorsque cela arrive, les électrons des couches les plus éloignées de l'atome (qui ont des niveaux d'énergie plus élevés que celui qui est éjecté), va décroître vers la position vacante, sur une couche d'énergie plus basse. Cette décroissance est accompagnée par l'émission d'un photon avec une énergie égale à la différence entre les niveaux initiaux et finaux de l'électron decaying.

Les rayons X produits par ce decay sont désignés par le niveau auquel l'électron décroît (le niveau depuis lequel l'électron est éjecté par l'électron projeté). En plus, un indice est ajouté pour identifier depuis combien de niveaux l'électron arrive. Les électrons arrivant du niveau suivant seront identifiés par l'indice α , ceux qui arrivent de deux niveaux par la lettre β , etc. En plus, les niveaux sont eux-même divisés en niveaux d'énergie, et il y a un deuxième indice, pour décrire de quel sous-niveau la décroissance de l'électron provient. Deux nombres quantiques supplémentaires sont utilisés pour désigner la sous-couche : l qui détermine le moment angulaire de l'électron, et m , qui détermine la composante du moment angulaire le long d'un axe particulier. De fait, une désignation typique pour une raie sera K_{α_1} , qui serait un rayon X produit par un électron decay du niveau K depuis un niveau 1 sur une couche L.

Il est important de noter que toutes les transitions ne sont pas possibles. Les photons ont un moment angulaire $\pm\hbar$, de sorte à ce que pour assurer la conservation du moment, l'électron qui decay doit perdre ou gagner un équivalent de moment. Il vient que cela apparaît si la différence de nombre quantique l entre deux niveaux est de ± 1 .

À FAIRE ! : remplacer moment angulaire par moment

FIGURE 6.15 – Schéma de radiation continue pour deux potentiels d'accélération, $V_2 > V_1$. Il est également présenté un spectre avec absorption sur une cible.

À FAIRE !

FIGURE 6.16 – schéma d'un niveau d'électron et decay process correspondant à la production d'un photon de rayons X

La longueur d'onde des rayons X produits par ces transitions est donnée par :

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{\Delta E(\text{kV})} \quad (6.37)$$

où ΔE est la différence d'énergie entre le niveau électronique mesuré à 10^3 V. Pour la raie K_α du cuivre, $\Delta E = 8.95$ kV, et donc $\lambda_{K_\alpha} = 1.54$ Å. Pour le molybdène, $\Delta E = 17.48$ eV, et donc $\lambda_{K_\alpha} = 0.709$ Å.

Radiation Synchrotron Depuis une bonne décennie en France (inauguration de SOLEIL à Saclay par J. Chirac en 2006), et quelques décennies aux États Unis, les synchrotrons sont les meilleures sources de rayons X, pour leur brillance incomparée. Ces équipements maintiennent des électrons à hautes énergies (de l'ordre du giga-électron volt) en orbite circulaire. Si la vitesse des électrons est maintenue constante, la vitesse (vecteur vitesse) change en permanence pour maintenir une trajectoire circulaire. À cause des vitesses relativistes des électrons, la radiation qui résulte de cette accélération est confinée dans un faisceau de lumière pointant dans la direction de la vitesse de l'électron, plutôt qu'étant étalée comme prédit par l'équation (au dessus). Ce faisceau de lumière est extrêmement brillant, et a une distribution spectrale relativement large. La polarisation est dans le plan de l'anneau. Pour des expériences de rayons X typique, la lumière blanche d'un synchrotron est diffractée sur un cristal monochromateur pour obtenir un faisceau monochromatique.

6.4.2 Expériences de diffraction de particules

Électrons dans une expérience de diffraction

Neutrons dans l'expérience de diffraction

6.4.3 Absorption

6.4.4 Spectroscopie

TROISIÈME PARTIE

Défauts

7 Thermodynamique

À FAIRE ! revoir ça, page 616 aschcroft : Par défaut cristallin, on entend généralement une région où l'arrangement atomique des ions diffère drastiquement de celui du cristal parfait. Les défauts sont appelés défauts surfaciques, linéaires ou ponctuels, suivant que la région imparfaite se propage à l'échelle atomique sur une, deux ou trois dimensions.

Dans cette partie, nous décrirons quelques unes des imperfections possibles et en quoi leur présence a de grandes implications sur les propriétés des solides. Deux grandes classes de défauts :

1. les lacunes ou interstitiels : ce sont des défauts ponctuels, consistant en l'absence d'ions (ou la présence d'ions étrangers). De tels défauts sont entièrement responsables de la conductivité électrique observée dans les cristaux ioniques, et peuvent profondément altérer leurs propriétés optiques (en particulier, leur couleur). De plus, leur présence est un phénomène normal à l'équilibre thermique, donc ils sont une fonction intrinsèque des cristaux réels.
2. les dislocations. Ce sont des défauts linéaires qui, même si absents du cristal idéal à l'équilibre thermique, sont pratiquement toujours présents dans un échantillon réel. Les dislocations sont essentielles pour expliquer la force observée de cristaux réels, et les taux de croissance cristalline observés.

7.1 Défauts ponctuels, considération thermodynamiques

Les défauts ponctuels sont présents même dans les cristaux à l'équilibre thermodynamique. Nous pouvons l'illustrer en considérant le type le plus simple : une *lacune*, ou *défaut Schottky*, dans un réseau de bravais monoatomique. Une lacune apparaît à chaque fois que'un nœud du réseau de Bravais serait normalement occupé par un ion dans le cristal parfait, mais n'a pas d'ion associé. Si le nombre n de

telles lacunes à la température T est une variable thermodynamique extensive (*i.e.* s'il est proportionnel au nombre total d'ions N lorsque N est très grand), alors on peut estimer sa taille en minimisant le potentiel thermodynamique approprié. Si le cristal est à une pression constante P , alors l'énergie libre de Gibbs s'écrira :

$$G = U - TS + PV \quad (7.1)$$

Pour comprendre comment G dépend de n , il est facile de penser qu'un cristal de N ions contenant n sites de lacunes peut être vu comme un cristal parfait de $(N + n)$ ions, dans lequel n ions ont été enlevés. Par conséquent, le volume $V(n)$ sera, en première approximation $(N + n)v_0$ où v_0 est le volume libre par ion dans le cristal parfait.

Pour un choix particulier de n sites privés de leurs ions, on peut, en principe, calculer $F_0(n) = U - TS$ pour un cristal imparfait particulier. Si n est très petit devant N , alors on peut s'attendre à ce qu'il ne dépende que du nombre de lacunes, et non de l'arrangement spatial. On doit ajouter l'entropie S pour une configuration fixée de lacunes, une contribution ultérieure S^{config} rendant compte du désordre induit par les $\frac{(N+n)!}{N!n!}$ façons de choisir les n sites de lacunes parmi $N + n$:

$$S^{config} = k_B \log \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (7.2)$$

Par conséquent, l'énergie libre de Gibbs s'écrit

$$G(n) = F_0(n) - TS^{config}(n) + P(N+n)v_0 \quad (7.3)$$

En utilisant la formule de Stirling, valable ici pour $N/n \gg 1$, on peut approximer :

$$\frac{\partial S^{config}}{\partial n} = k_B \log \left(\frac{N+n}{n} \right) \approx k_B \log \left(\frac{N}{n} \right) \quad (7.4)$$

Par conséquent,

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + Pv_0 - k_B T \log \left(\frac{N}{n} \right) \quad (7.5)$$

Lorsque $n \ll N$, on peut écrire :

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx \left(\frac{\partial F_0}{\partial n} \right)_{n=0} = \epsilon \quad (7.6)$$

où ϵ est indépendant de n . Par conséquent, l'équation 7.5 nous dit que G est minimal pour

$$n = N \exp - \frac{\epsilon + Pv_0}{k_B T} \quad (7.7)$$

Pour calculer ϵ , il faudrait écrire l'énergie potentielle totale d'un réseau de $N + n$ ions avec n lacunes sous la forme de l'approximation harmonique :

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (7.8)$$

De là, on peut calculer F_0 depuis la fonction de partition :

$$e^{-\beta F_0} = \sum_E e^{-\beta E} \quad (7.9)$$

$$= e^{-\beta U^{eq}} \sum_{E_{harm}} e^{-\beta E_{harm}} \quad (7.10)$$

ici, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, et la somme sur E_{harm} est une somme sur toutes les valeurs propres de la contribution harmonique de l'hamiltonien. Évidemment, cela donnera un F_0 qui sera l'énergie potentielle d'équilibre pour un réseau avec des lacunes plus l'énergie libre des phonons :

$$F_0 = U^{eq} + F^{ph} \quad (7.11)$$

Le second terme est généralement petit comparé au premier, de telle sorte à ce qu'en première approximation, ϵ soit :

$$\epsilon_0 = \left(\frac{\partial U^{eq}}{\partial n} \right)_{n=0} \quad (7.12)$$

Ceci est l'énergie potentielle indépendante de la température, nécessaire pour enlever un ion. À des pressions normales (atmosphériques), Pv_0 est négligeable en comparaison, et donc :

$$n = N e^{-\beta \epsilon_0} \quad (7.13)$$

Comme ϵ_0 peut être estimé de l'ordre de quelques électron volts¹, n/N sera en fait petit, mais pas nul.

La correction de phonons de l'équation 7.13 du second terme de 7.11 augmentera en n . C'est à cause de l'introduction de lacunes, qui tendent à diminuer certaines fréquences de mode normaux (et donc les énergies de phonon associées). Par conséquent, on aura un terme $\frac{\partial F^{ph}}{\partial n}$ négatif.

L'analyse ci-dessous n'est valable que pour un type de défauts ponctuels : les lacunes sur un nœud du réseau de Bravais. En général, évidemment, il peut y avoir plus d'un type de lacune (dans les réseaux polyatomiques). Il y a également la possibilité que des ions supplémentaires occupent des positions non occupées dans le cristal parfait, un type de défaut ponctuel nommé *interstitiel*. Par conséquent, on peut généraliser cette analyse, pour permettre à n_j défauts ponctuels du j^e type : si tous les n_j sont petits devant N , alors chaque type de défaut ne se produira que dans des nombres donnés par la généralisation de l'équation 7.7 (en ignorant la correction Pv_0) :

$$n_j = N_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad \epsilon_j = \left(\frac{\partial F_0}{\partial n_j} \right)_{n_j=0} \quad (7.14)$$

où N_j est le nombre de sites où un défaut du type j peut se produire.

Les ϵ_j sont généralement très grand devant $k_B T$, et si, en plus, la plus petite des deux valeurs de ϵ_j (disons ϵ_1 et ϵ_2) sont toutes deux loin devant $k_B T$, alors n_j sera bien plus grand que tous les autres n_j ,

1. on peut l'estimer, grosso modo, à la taille de l'énergie de cohésion par particule

i.e. le défaut avec le plus petit ϵ_j sera, en très grande proportion, le plus abondant.

Cependant, cette dernière relation n'est valable que si le nombre de chaque type de défaut est indépendant, ce qui suit la minimisation de l'énergie libre, indépendamment de la relation avec les n_j . S'il y a des contraintes sur les n_j , alors il faut refaire le problème. La plus importante de ces contraintes est la neutralité de charge. On ne peut pas avoir un ensemble de défauts consistant entièrement en des lacunes d'ions positifs dans un cristal ionique, par exemple, sans contrebalancer avec une charge positive, qui aurait une énergie Coulombienne très importante. Cet excès de charge doit être balancé soit par des interstices d'ions positifs, soit par des lacunes d'ions négatifs, ou alors une combinaison de cela.

Par conséquent, l'énergie libre doit être minimisée relativement à la contrainte :

$$0 = \sum_j q_j n_j \quad (7.15)$$

où q_j est la charge du j^{e} type de défauts ($q_j = +e$ pour une lacune d'ion négatif ou pour un site interstitiel positif, ou $q_j = -e$ pour une lacune positive ou un interstitiel négatif). Introduisons le multiplicateur de Lagrange λ , pour ensuite prendre la contrainte en compte pour minimiser non plus G , mais $G + (\lambda \sum_j q_j n_j)$. Cela nous ramène à :

$$n_j = N_j e^{-\beta(\epsilon_j + \lambda q_j)} \quad (7.16)$$

où l'inconnue λ est déterminée par la condition 7.15.

Généralement, les petits ϵ_j pour chaque type de charge sont séparés en énergie d'un nombre grand devant $k_B T$.² Par conséquent, il y a un type de défauts dominants pour chaque charge, dont les nombres sont donnés par :

$$n_+ = N_+ e^{-\beta(\epsilon_+ + \lambda e)} \quad (7.17)$$

$$n_- = N_- e^{-\beta(\epsilon_- - \lambda e)}, \quad \epsilon_{\pm} = \min_{q_j = \pm e} (\epsilon_j) \quad (7.18)$$

Comme la densité de tous les autres défauts satisfait :

$$n_j \ll n_+, \quad q_j = +e \quad (7.19)$$

$$n_j \ll n_-, \quad q_j = -e \quad (7.20)$$

La neutralité de charge requiert à très haute précision que :

$$n_+ = n_- \quad (7.21)$$

Comme l'équation 7.18 requiert :

$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-\beta(\epsilon_+ + \epsilon_-)} \quad (7.22)$$

2. et si ce n'est pas le cas, le formalisme des défauts de Schottky et de Frenkel ne peut pas être construit.

On trouve alors :

$$n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-\beta(\epsilon_+ + \epsilon_-)/2} \quad (7.23)$$

Par conséquent, la contrainte de la neutralité de charge réduit la concentration des défauts du type le plus abondant et augmente la concentration du type de défaut le plus abondant de la charge opposée.

Même dans les cristaux ioniques les plus simples (diatomiques), il y a plusieurs moyens parmi lesquels la neutralité de charge peut être mise en œuvre. Il peut y avoir essentiellement des nombres égaux de lacunes ioniques positives ou négatives, connues, dans ce contexte, comme des défauts de *Schottky*. D'un autre côté, il peut y avoir essentiellement des nombres égaux de lacunes et d'interstices du même ion, ce qui est appelé *défaut de Frenkel*. Les halogénures d'alcalins ont des défauts de type Schottky, les halogénures d'argent, de type Frenkel. (La troisième possibilité, des nombres égaux d'interstices ioniques positifs et négatifs, ne semble pas arriver, les interstices sont généralement plus coûteux en énergie que les lacunes du même ion).

7.2 Équilibre thermodynamique

Il est moins probable qu'un défaut linéaire ou surfacique peut, comme un défaut ponctuel, avoir des concentrations qui ne s'annulent pas à l'équilibre thermodynamique. L'énergie de formation d'un de ces défauts étendus sera proportionnelle aux dimensions linéaires ($N^{1/3}$), ou à l'aire de la section ($N^{2/3}$) du cristal. Cependant, le nombre de chemins possible pour en introduire (suivant que les lignes ne soient pas trop zig-zag, ou les surfaces en vagues), le nombre n'apparaît pas plus logarithmique en N que pour les défauts ponctuels. Par conséquent, même si le coût en énergie d'un défaut ponctuel (indépendant de N) est plus que compensé par le gain en entropie (de l'ordre de $\log N$), cela n'est probablement pas le cas pour un défaut linéaire ou surfacique.

Les défauts linéaires ou surfacique sont, en toute vraisemblance, des configurations métastables de cristaux. Cependant, l'équilibre thermique peut les faire approcher lentement, de sorte que les buts pratiques des défauts soient considérés comme gelés. Il est aussi facile d'arranger des concentrations en défauts ponctuels hors équilibre, qui peuvent avoir une persistance considérable (par exemple, en refroidissant très rapidement un cristal qui a été à l'équilibre). La concentration à l'équilibre des défauts ponctuels peut nous ramener à la forme de Maxwell-Boltzmann, et la densité des défauts linéaires et ponctuels réduit de façon correspondante vers zéro, par le lent chauffage ou refroidissement. La restauration de la concentration en défauts à l'équilibre est connue sous le nom de *recuit*.

7.3 Croissance des cristaux

dislocations, etc.

7.4 autres :

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 E_f , énergie de formation du défaut. Mais elle produit aussi une augmentation importante d'entropie de configuration ΔS_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'entropie⁴ calculée pour n défauts disposés sur N sites atomiques est⁵ :

$$\Delta S_c = -Nk(x \log x + (1-x) \log(1-x)) \quad (7.24)$$

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 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 :

$$\frac{x}{1-x} = \exp - \left(\frac{E_f}{kT} \right) \quad (7.25)$$

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

$$x \approx \exp - (E_f/kT) \quad (7.26)$$

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.

Dans des structures compactes, le défaut prédominant est le défaut de Schottky avec même nombre de lacunes cationiques et anioniques

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

4. Le terme entropique ΔS_v dû aux variations des modes de vibrations atomiques est généralement négligé.

5. 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 et des $N-n$ atomes dans les N positions du réseau : $P = \frac{N!}{(N-n)!n!}$. On utilise l'approximation de Stirling : $\log N! = N \log N - N$

À FAIRE !

FIGURE 7.1 – variation d'énergie par introduction de défauts dans un cristal parfait

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 !

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.

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 :

$$x_c \cdot x_a = \exp(-E_s/kT) \quad (7.27)$$

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 300K ⁶, ce qui correspond à $5 \cdot 10^5$ défauts par 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 CaF_2 et O^{2-} dans ZrO_2). On parle dans ce cas de défauts anti-Frenkel.

TABLE 7.1 – défaut ponctuel prédominant dans différents cristaux
Figure 7.2 Défauts de Schottky et de Frenkel

6. 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 (ΔS_v) et d'autre part de la variation de E_s avec la température que l'on corrèle à la dilatation du cristal

— le cas des halogénures d'argent qui possèdent une structure type NaCl (donc relativement compacte) et dans laquelle des proportions importantes d'ions Ag^+ peuvent occuper une position interstitielle. Dans cette position, un ion Ag^+ est entouré tétraédriquement par 4 ions Cl^- et également à la même distance par 4 ions 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 :

$$x_i \cdot x_v = \exp(-E_F/kT) \quad (7.28)$$

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 ($E_F = 1.35$ eV pour 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 F⁷ 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 nul dans la cage et infini à l'extérieur, les valeurs propres de l'énergie de l'électron sont :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7.29)$$

où n_i sont des entiers non nuls.

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

$$\Delta E = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (7.30)$$

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

7. de Farbzentrum, centre colloré en allemand

À FAIRE !

FIGURE 7.3 – absorption lumineuse pour les halogénures alcalins contenant des centres F. l'énergie ΔE de la première transition est reportée en coordonnées logarithmiques en fonction de l'arête a de la maille cristalline

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 γ) et sont à l'origine de la couleur de nombreuses pierres précieuses : topaze bleu, améthyste, etc.

À FAIRE !

FIGURE 7.4 – représentation schématisée de centres colorés dans des cristaux ioniques

8 *Création de défauts par la présence d'ions étrangers*

8.1 *Solution solide : phase cristalline à composition variable*

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

cf aschcroft p 623 : centres colorés

8.3 *Centres colorés*

On a indiqué que la neutralité de charge impose des lacunes d'un des constituants d'un cristal ionique diatomique, pour être contrebalancée, soit par un nombre égal d'interstices du même onstituent (Frenkel), soit par un nombre égal de lacunes de l'autre composé (Schottky). Il est également possible, malgré cela, de contrebalancer la charge manquante d'une lacune ionique négative avec un électron localisé au voisinage d'un défaut ponctuel, dont la charge est remplacée.

Un tel électron doit être vu comme lié à un un centre chargé positivement, et aura, en général, un spectre de niveaux énergétiques. Les excitations entre ces niveaux produiront une série de bandes d'absorption plutôt analogues à celles d'un atome isolé. Ces énergies d'excaitation apparaissent dans la bande optique interdite entre $\hbar\omega_T$ et $\hbar\omega_L$, pour un cristal parfait (définir, cf aschcroft chap 27), et par conséquent se démarqueront avec des pics intenses dans le spectre d'absorption optique. Ces défauts, avec d'autres structures électroniques électron-induits, sont connus comme des centres colorés, parce que leur présence induit une couleur intense sur les cristaux parfaits qui seraient sinon transparents.

Les centres colorés ont été étudiés de façon extensive dans les halogénures alcalins, qui peuvent être colorés par exposition à une ra-

diation de rayons X ou γ (avec la production induite de défauts par les photons à très haute énergie), ou, plus instructivement, en chauffant les cristaux d'halogénures alcalins dans une vapeur de métal alcalin. Dans ce cas, les atomes d'alcalins en excès (ceux dont le nombre est compris entre un pour 10^7 et 1 pour 10^3), sont incorporés dans le cristal, comme l'analyse chimique peut le démontrer. Cependant, la densité massique des cristaux colorés diminue en proportion avec la concentration en atome alcalins en excès, ce qui montre que les atomes ne sont pas absorbés aux interstices. À la place, les atomes de métaux alcalins sont ionisés et tiennent leur emplacement dans les sites d'un sous-réseau parfait chargé positivement, et les électrons en excès sont liés à un nombre égal de lacunes ioniques négatives.

Une évidence frappante de la validité de cette image est donnée par le fait que le spectre d'absorption produit ainsi n'est pas vraiment changé si, par exemple, on chauffe du chlorure de potassium sous une vapeur de sodium, plutôt que du potassium métal. Cela confirme de fait que le rôle primaire de la vapeur de métaux alcalins est là pour introduire des lacunes ioniques négatives et pour fournir l'électron supplémentaire, dont le niveau d'énergie produit le spectre d'absorption.

Un électron lié à une lacune ionique négative (connue sous le nom de centre F^1), est capable de reproduire plusieurs fonctions qualitatives du spectre atomique ordinaire, avec la complication ajoutée qu'il bouge dans un champ de symétrie cubique, plutôt que sphérique². En fait, en contraignant le cristal, on peut réduire la symétrie cubique, ce qui produira des perturbations induites, qui seront utiles pour démenter une série de structures additionnelles dans le spectre d'absorption. La structure additionnelle est présente parce que le simple centre F n'est pas le seul moyen qu'elles électrons et les lacunes peuvent utiliser pour colorer le cristal. Deux autres possibilités sont :

1. un centre M , dans lequel deux lacunes ioniques négatives voisines dans un plan (100) lient deux électrons ;
2. un centre R , dans lequel trois lacunes ioniques négatives voisines dans un plan (111) lient trois électrons.

Cela demande beaucoup d'ingéniosité de démontrer que ces catégories variées de défauts sont en fait responsables du spectre observé. L'identification est rendue possible en remarquant que chaque a une réponse caractéristique aux effets de la contrainte ou de champ électrique à sa structure de niveau.

La résonance dans le spectre d'absorption optique, produite par les centres colorés, n'est pas aussi nette que celle produite par l'excitation d'atomes isolés. Cela est en fait à cause du fait que l'épaisseur de ligne est inversement proportionnelle au temps de vie de l'état excité. Des atomes isolés peuvent uniquement décroître radiativement, ce qui est un processus relativement lent, mais les atomes représentés par un centre F sont couplés de façon importante, comme le reste des solides, et peuvent donc perdre leur énergie en émettant des photons.

On peut penser qu'en chauffant les cristaux d'halogénures alcalins

1. de l'allemand *farbzentrum*

2. cela va te permettre de réviser la théorie des groupes

dans un gaz halogène, on peut aussi introduire des lacunes métalliques alcalines auxquelles des trous peuvent être liées, mais cela sont des *antimorphes* des centres F et ne sont pas observés. Les trous peuvent être liées à des imperfections ponctuelles, mais les imperfections n'ont pas été observées être des lacunes positives ioniques. En fait, le centre de trous le plus étudié, le centre V_K , n'est pas basé sur une lacune du tout, mais sur la possibilité pour un trou de se lier à deux ions négatifs voisins (par exemple Cl^-). dans quelque chose qui a un spectre plus comme Cl_2^- .

En ayant commencé avec le diagnostique de la construction d'un centre coloré, on peut continuer assez loin. Par exemple, on peut regarder, ou fabriquer, un centre F simple, dans lequel un des six plus proches voisins ions positifs a été remplacé par une impureté. On se retrouve alors avec un centre F_A , qui a une symétrie réduite.

Finalement, continuer dans la recherche d'opposés que nous pouvons inculquer, avec soit l'antimorphe du centre V_K a été observée : un électron localisé, servant à lier deux ions voisins chargés positivement, ensemble. Comme (par exemple) les molécules de Cl_2 existent (liées de façon covalente) et les molécules de Na_2 en général non, la réponse est non. En fait l'asymétrie entre les électrons et les trous est précisément due à la différence dans les électrons de valence du sodium (niveau s) et du chlore (niveau p), qui forment des liaisons covalentes seulement dans le second cas. Cependant, quelque chose de plus localisé que l'antimorphe V_K existe, et c'est connu en tant que *polaron*.

8.4 Polarons et excitons

Lorsqu'un électron est introduit dans la bande de conduction d'un cristal ionique parfait, il peut être énergétiquement favorable parce qu'il peut bouger sur un niveau spatialement localisé, accompagné d'une déformation locale dans l'arrangement ionique initialement parfait (*i.e.* une polarisation du réseau), qui sert à écranter son champ et à réduire son énergie électrostatique. Une telle entité (un électron et une polarisation induite du réseau), se révèle être plus mobile que les défauts décrits précédemment, et est généralement pas vue comme un défaut du tout, mais plutôt comme une complication dans la théorie de la mobilité électronique dans les cristaux ioniques ou partiellement ioniques. Les théories des polarons sont un peu compliquées, parce qu'il faut considérer la dynamique d'un électron qui est très reliée au degré de liberté ionique.

Les formes de défauts ponctuels la plus évidente consiste en un ion vacant (lacune), un ion en excès (interstices), ou alors un mauvais type d'ion (impuretés de substitution). Une façon plus subtile est le cas d'un ion dans un cristal parfait, qui diffère des ses collègues en étant dans un état excité. Un tel défaut est appelé un *exciton de Frenkel*.

Comme n'importe quel ion est capable d'être excité, et qu'à partir du moment où le couplage entre les ions du niveau électronique est important, l'énergie d'excitation peut en fait être transférée d'ion à

ion. Par conséquent, l'exciton de Frenkel peut se mouvoir dans le cristal entier, sans que les ions eux-mêmes aient à changer de place, ce qui résulte du fait que (comme le polaron), bien plus mobile que les lacunes, interstices ou défauts de substitution. De fait, pour la plupart des études, il est mieux de ne pas penser qu'un exciton puisse être localisé. Il est plus précis de décrire la structure électronique d'un cristal contenant un exciton, comme une superposition quantique d'états, dans lequel il est équiprobable que l'excitation soit associée avec n'importe quel ion du cristal. Cette vision porte la même relation que les ions spécifiquement excités, comme les niveaux des liaisons fortes de la théorie de Bloch portent les niveaux atomiques individuels, dans la théorie des bandes.

Par conséquent, l'exciton est probablement mieux vu comme une manifestation plus complexe de la structure de bande électronique, que comme un défaut cristallin. De fait, une fois que l'on reconnaît la description correcte qu'un exciton est réellement un problème de structure de bande, on peut avoir un point de vue différent sur ce même phénomène :

Supposons que nous avons calculé le niveau électronique fondamental d'un isolant dans l'approximation des électrons indépendants. Le niveau excité le plus bas de l'isolant sera évidemment donné en enlevant un électron du niveau le plus haut, dans la bande haute occupée. (la bande de valence) et en le plaçant sur un niveau plus bas de la bande de conduction. Un tel réarrangement de la distribution des électrons n'altère par le potentiel périodique auto-cohérent, dans lequel ils bougent. Cela est dû au fait que les électrons de Bloch ne sont pas localisés (comme $|\psi_{nk}(r)|^2$ est périodique), et par conséquent le changement de densité de charge locale produit en changeant la charge d'un électron sera de l'ordre de $1/N$ (comme seul $1/N$ de la charge électronique sera celle d'une maille donnée), *i.e.* négligeable. Par conséquent, le niveau d'énergie électronique n'a pas à être recalculé pour la configuration excitée et pour le premier état excité, qui sera à l'énergie $\epsilon_c - \epsilon_v$ au dessus de l'énergie de l'état fondamental, où ϵ_c est l'énergie du minimum de la bande de conduction et ϵ_v est l'énergie du maximum de la bande de valence.

Cependant, il y a un autre moyen de produire un état excité. Supposons que l'on forme un niveau à un électron en superposant soigneusement de niveaux près du minimum de la bande de conduction, pour former un paquet d'ondes bien localisés. Parce que nous avons besoin de niveaux au voisinage du minimum pour produire le paquet d'ondes, l'énergie $\bar{\epsilon}_c$ du paquet d'onde sera légèrement plus grande que ϵ_c . Supposons, en plus, que le niveau de la bande de valence que nous dépeuplons est aussi un paquet d'onde, formé de niveaux au voisinage du maximum de la bande de valence (de sorte que son énergie $\bar{\epsilon}_v$ est très légèrement plus petit que ϵ_v), et choisi de sorte que le centre du paquet d'onde est spatialement très proche du centre du paquet d'onde de la bande de conduction. Si on ignore les interactions électrons-électrons, alors l'énergie nécessaire pour pomper un électron de la bande de valence à la bande de conduction (paquets d'onde),

sera $\bar{\epsilon}_c - \bar{\epsilon}_v > \epsilon_c - \epsilon_v$, mais parce que les niveaux sont localisés, ils seront, en plus, dans des quantités non négligeables d'énergie coulombienne, due à l'attraction électrostatique de l'électron (localisé) de la bande de conduction et du trou (localisé aussi) de la bande de valence.

Cette énergie négative électrostatique additionnelle peut être réduite en une énergie totale d'excitation à un montant plus petit que $\epsilon_c - \epsilon_v$, de sorte à ce que le type compliqué d'état excités, dans lequel l'électron de la bande de conduction est spatialement corrélé avec le trou de la bande de valence qu'il a laissé, il est le vrai plus petit état excité du cristal. La preuve de cela est que :

1. le début de la bande d'absorption optique à des énergies sous le continuum interbandes et
2. l'argument théorique qui va suivre, qui indique que l'on fait toujours mieux en utilisant l'attraction électron-trou.

Considérons le cas dans lequel les niveaux des électrons et trous localisés s'étendent sur de nombreuses constantes de réseau. On peut alors faire le même type d'argument semiclassique que celui que l'on utilise pour former les niveaux d'impuretés dans les semi-conducteurs (chap 28 aschcroft). On voit l'électron et le trou comme des particules de masses m_c et m_v (les masses effectives des bandes de conduction et de valence), que nous prenons, pour simplifier, isotropiques. Elles interagissent à travers une interaction coulombienne attractive, écrantée par la constante diélectrique ϵ du cristal. Évidemment, c'est juste un problème d'atome d'hydrogène, avec la masse réduite de l'atome d'hydrogène μ remplacée par la masse réduite effective m^* (où $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}$), et la charge électronique remplacée par $\frac{e^2}{\epsilon}$. Par conséquent, il y a deux états liés, le plus bas en énergie s'étend au delà du rayon de Bohr donné par :

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^* (e^2/\epsilon)} = \epsilon \frac{m}{m^*} a_0 \quad (8.1)$$

Cette énergie de l'état lié sera plus faible que l'énergie ($\epsilon_c - \epsilon_v$) du couple électron-trou qui n'interagit pas, par

$$E_{ex} = \frac{e^2/\epsilon}{1/a_0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{e^2}{2a_0} \quad (8.2)$$

$$= \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} (13.6 \text{ eV}) \quad (8.3)$$

La validité de ce modèle requiert que a_{ex} soit grand à l'échelle du réseau cristallin (soit $a_{ex} \gg a_0$), mais comme les isolants avec des gaps d'énergie tendent à avoir des masses effectives petites et de grandes constantes diélectriques, alors il n'est pas difficile de résoudre, particulièrement dans les semi-conducteurs. De tels spectres de l'hydrogène ont en fait été observés dans l'absorption optique qui se produit plus bas que le seuil interbande.

L'exciton décrit dans ce modèle est connu comme l'*exciton de Mott-Wannier*. Évidemment, comme les niveaux atomiques parmi

lesquels les niveaux de bande sont formés deviennent faiblement liés, ϵ diminuera, m^* augmentera, a^*_0 diminuera, l'exciton deviendra plus localisé, et l'image de Mott-Wannier s'effondrera. L'exciton de Mott-Wannier et l'exciton de Frenkel sont les extrêmes opposés du même phénomène. Dans le cas de Frenkel, basé sur un niveau ionique excité simple, l'électron et le trou sont finement localisés à l'échelle atomique. Le spectre de l'exciton des solides de gaz rares tombe dans ce cas.

9 *Transport*

À FAIRE ! : ashcroft : p 621

9.1 *Conductivité électrique des cristaux ioniques*

Les cristaux ioniques, qui sont d'excellents isolants, ont une conductivité électrique qui ne s'annule pas. Les résistivités typiques dépendent sensiblement de la température et de la pureté de l'échantillon, et peuvent se ranger, dans les cristaux d'halogénures alcalins, de 10^2 à $10^8 \Omega \text{ cm}$ (qui doit être comparé avec la résistivité typique d'un métal, qui est de l'ordre du microhm-centimètre). La conduction ne peut pas être due à l'excitation thermique des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, comme dans les semi-conducteurs, parce que la bande interdite est tellement grande que seuls très peu des 10^{23} électrons peuvent s'exciter ainsi. Il y a une preuve directe que la charge est portée non pas par les électrons, mais par les ions eux-même : après le passage d'un courant, les atomes correspondant aux ions appropriés sont trouvés déposés sur les électrodes dans des nombres proportionnels à la charge totale transportée par le courant.

La possibilité pour ces ions de conduire est énormément augmentée par la présence de lacunes. Cela requiert bien moins de travail de bouger une lacune à travers un cristal que de forcer un ion à travers un réseau ionique dense.

Il y a de très nombreuses preuves que la conduction ionique dépend du mouvement des lacunes. Il est observé que la conductivité augmente avec la température comme $\exp \frac{1}{T}$, ce qui reflète la dépendance en température de la concentration en lacunes à l'équilibre thermique. De plus, à de faibles températures, la conductivité d'un cristal ionique monovalent dopé avec des impuretés divalentes (par exemple Ca dans NaCl), est proportionnelle à la concentration en

impureté divalentes, en dépit du fait que le matériau déposé sur la cathode continue à être l'atome monovalent.

La fonction importante de l'impureté est sa force, via une neutralité de charge, la création d'une lacune Na^+ pour chaque ion Ca^{2+} incorporé en substitution dans le réseau sur un site Na^+ . Par conséquent, le plus de Ca sont introduits, le plus grand nombre de lacunes Na^+ il y a, et la conduction augmente alors.

9.2 autres

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 :

$$\mu = \mu_0 \exp(-G_m/kT) \quad (9.1)$$

μ_0 est généralement assimilé à la fréquence de vibration dans la direction du saut ($\approx 10^{13}\text{Hz}$). 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 décaler 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-Einstein¹ qui relie le coefficient de diffusion à la conductivité ionique.

9.3 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 :

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t} \quad (9.2)$$

FIGURE 9.1 – mécanismes de diffusion lacunaire, interstitiel direct, collinéaire, non-collinéaire
1. c'est aussi une relation fondamentale dans les semi-conducteurs où elle s'applique au mouvement des électrons

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 :

$$R_N = \sum_{i=1}^N r_i \quad (9.3)$$

10 Conducteurs ioniques

Nous savons que la conductivité ionique provient directement des imperfections du réseau, en particulier des défauts atomiques d'origine thermique et chimique. Dans la plupart des matériaux ioniques, les défauts atomiques sont en faible concentration et l'énergie d'activation de la conductivité est élevée (1 à 2 eV). La conductivité ionique varie alors entre 10^{-10} à $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. Ces valeurs sont naturellement insuffisantes pour des applications comme électrolytes solides dans des systèmes électrochimiques qui nécessitent des conductivités supérieures à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à la température d'utilisation.

Cependant, lorsque la structure est capable d'absorber une grande concentration d'ions étrangers (solution solide étendue), il est possible d'augmenter considérablement la concentration en défauts et d'obtenir un bon conducteur ionique, au moins à haute température. L'exemple le plus important est celui de l'oxyde de zirconium ou zircon ZrO_2 , oxyde réfractaire utilisable à des températures supérieures à 2000 °C. L'introduction d'une concentration élevée d'ions divalents (Ca^{2+}) ou trivalents (Y^{3+}) a un double effet : il stabilise la structure fluorine cubique (on parle de zircon stabilisé) et provoque la formation d'une large quantité de lacunes d'oxygènes. Les composés $\text{ZrO}_2 - 12\% \text{CaO}$ et $\text{ZrO}_2 - 9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ présentent une conductivité ionique importante (0.05 - $0.10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 1000 °C), mais seulement à haute température car l'énergie de migration des ions reste élevée (0,8-1 eV).

En fait, un petit groupe de composés ioniques présente, sans dopage, une conductivité ionique anormalement élevée qui se situe, à température ambiante, entre celle d'un semi-conducteur et celle d'un électrolyte liquide (10^{-5} à $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Ces composés constituent la famille des superconducteurs ioniques. Leur caractéristique structurale est qu'il existe dans l'un des sous-réseaux (en général cationique) une concentration en défauts ato-

À FAIRE !

FIGURE 10.1 – diagramme d'Arrhenius pour des conducteurs ioniques et comparaison de la conductivité avec celle d'un acide concentré

miques voisine ou même supérieure à la concentration en sites occupés. La migration des ions est alors aisée et la conductivité est thermiquement activée avec une énergie de l'ordre du dixième d'eV.

L'exemple classique est celui de l'iodure d'argent, où l'état conducteur est observé au dessus de 146 °C, température correspondant au passage de la structure type wurtzite (phase β) à une structure cubique centrée (phase α). Cette transition peut être vue comme la fusion du sous-réseau constitué par les ions Ag^+ . L'entropie de transition est environ la moitié de l'entropie de fusion d'un sel ionique classique et, dans la phase haute température, les atomes d'argent se distribuent statistiquement sur un grand nombre de sites interstitiels. La diffusion ionique est facile (énergie de 0.05 eV) entre les sites interstitiels tétraédriques via des positions à coordinence triangulaire. Une transition équivalente est observée à basse température dans le composé RbAg_4I_5 qui est le solide ionique le plus conducteur à température ambiante (0.25 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dans ces matériaux à l'argent, l'accessibilité des sites interstitiels qui conduit au désordre est liée à la forte polarisabilité des ions I^- et en conséquence, à un caractère covalent marqué des liaisons Ag-I.

Dans la majorité des composés superconducteurs ioniques, la structure est en fait constituée d'un réseau d'accueil rigide avec localisation des ions mobiles dans des zones peu denses. On distingue :

- les conducteurs monodimensionnels (1D) avec tunnels (chaînes parallèles) ;
- les conducteurs bidimensionnels (2D) avec plans peu denses ;
- les conducteurs tridimensionnels (3D) avec tunnels interconnectés.

À FAIRE !

Dans ces structures, on passe généralement d'un état peu conducteur à basse température, avec interactions fortes entre le réseau d'ions et le réseau d'accueil (ordre type ferroélectrique ou antiferroélectrique) à un état conducteur à haute température dans lequel on observe un découplage ions mobiles - réseau d'accueil. Nous verrons que dans le cas de l'alumine β (le matériau super conducteur ionique le plus célèbre), que la non-stoechiométrie peut conduire à l'établissement progressif d'un désordre structural dans un large domaine de température (pas de transition marquée).

En 1965, Yao et Kummer ont montré que l'alumine β au sodium était caractérisée par une conductivité ionique à 300°C, comparable à celle de NaCl en solution dans l'eau. Ce matériau avait été découvert en 1916 et considéré comme une variété d'alumine. Cependant une série d'analyses chimiques et d'études par diffraction des rayons X ont montré que le composé était un aluminat de sodium complexe.

L'alumine β est de symétrie hexagonale. La maille est constituée de deux blocs de type spinelle séparés par un miroir. Ces blocs résultent de l'empilement de quatre couches d'ions oxygène dans la direction c de la maille ([111] de la structure spinelle). Ces couches sont séparées

À FAIRE !

FIGURE 10.2 – structure de $\text{AgI}\alpha$.. sous-réseau cubique centré d'ions I^- et occupation possible de 42 positions interstitielles pour les ions Ag^+

FIGURE 10.3 – semiconducteurs ioniques

par les cations Al^{3+} , distribués dans les sites octaédriques et tétraédriques comme les ions Mg^{2+} et Al^{3+} dans le spinelle $MgAl_2O_4$. La structure de l'alumine β peut donc être décrite par l'empilement des plans d'ions oxygène suivant la séquence ABCAB'ACBAC' (B' et C' désignant les plans miroirs).

Les différents blocs sont reliés par des ponts $Al - O - Al$ et cet ensemble constitue le squelette rigide de la structure. Le "plan-miroir" (ou zone peu dense de la structure) séparant les blocs contient du sodium et un ion oxygène.

Pour la formule stoechiométrique $NaAl_{11}O_{17}$, les blocs sont de formule $Al_{11}O_{16}$ et chaque maille hexagonale du plan miroir ou plan de conduction contient un ion O^{2-} et un ion Na^+ . En fait, le composé est naturellement non stoechiométrique de formule $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ ($x \propto 1/3$). L'excès d'ions Na^+ étant neutralisé par la présence d'oxygènes en position interstitielle. La compensation de charge peut également être apportée par des ions Mg^{2+} en substitutions d'ions Al^{3+} . La formule devient : $Na_{1+y}Al_{11-y}Mg_yO_{17}$ avec y pouvant atteindre $2/3$. Pour ces composés non-stoechiométriques, chaque maille hexagonale contient en moyenne un nombre non entier d'ions sodium avec occupation partielle de plusieurs sites. Il existe donc une variation de maille en maille du nombre de ces ions et de leurs positions. Cette situation est le reflet d'un désordre ionique anisotrope qui est à l'origine de la conduction ionique élevée parallèlement aux plans ($10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante).

À FAIRE !

FIGURE 10.4 – structure schématisant l'empilement des blocs compact type spinelle dans la direction de la maille hexagonale

cf exam de Lequeux.

11 *Non-stoechiométrie, exemples*

Nous avons vu que l'existence de défauts atomiques d'origine thermodynamique n'entraînait pas un déséquilibre entre le nombre d'anions et de cations. Par exemple, dans un oxyde le rapport M/O reste dans un rapport simple. Le composé est stoechiométrique et la courbe de variation de l'enthalpie libre en fonction de la composition ($G=f(c)$) présente un minimum net pour la composition stoechiométrique).

Dans certains cas, les stabilités du sous-réseau oxygène et du sous-réseau métallique sont nettement différentes et, particulièrement à haute température, des variations de composition chimique peuvent être observées résultant d'un déséquilibre entre, par exemple, le nombre de lacunes cationiques et de lacunes anioniques. Le rapport M/O n'est pas simple et la phase existe dans un domaine de composition : elle est non-stoechiométrique.

En fait, les variations de composition sont notables lorsque les défauts sont formés par réaction entre une phase solide et l'atmosphère environnante. L'exemple classique est la réaction rédox entre les ions O^{2-} de l'oxyde et l'oxygène moléculaire. Les écarts de stoechiométrie sont amplifiés lorsque le métal peut changer d'état d'oxydation et assurer la neutralité électrique du cristal. la non-stoechiométrie est donc importante pour les oxydes de métaux de transition et de lanthanides. La modification de composition chimique dans le domaine de stabilité de la phase peut conduire à des modifications significatives des caractéristiques physiques, en particulier des propriétés électroniques.

Nous montrerons d'abord la nécessité thermodynamique de la non-stoechiométrie puis son importance à haute température. Nous étudierons ensuite les différents types de non-stoechiométrie dans les oxydes et quelques conséquences sur les propriétés électroniques.

11.1 *Nécessité thermodynamique de la non-stoechiométrie*

11.2 *Non stoechiométrie dans les oxydes*

11.2.1 *Défauts isolés sans interaction et oxyde semi-conducteurs*

notation de krroger-vink, 1956 relation entre la composition et la pression partielle d'oxygène formation de lacune d'oxygènes MO_{2-x} formation de lacunes métalliques M_{1-y}O analyse de défauts à haute température et conductivité dans le cas d'un oxyde réfractaire MO oxydes semi-conducteurs

11.2.2 *association de défauts : formation de clusters*

exemple de l'oxyde d'uranium exemple de l'oxyde de fer

11.2.3 *Défauts étendus*

assimilation de lacunes défauts étendus planaires défauts tri-dimensionnels : structure en blocs élimination de défauts : non-stoechiométrie par intercroissance