

# Cours de cristallographie



# *Introduction*

Sources :

— *Elements of X-Ray Diffraction*, B. Cullity ;

— , .



# Table des matières

## PARTIE I CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

- 1 *Réseau cristallin* 11
- 2 *Réseau réciproque* 19
- 3 *Classification des réseaux cristallins* 27

## PARTIE II RADIOCRISTALLOGRAPHIE

- 4 *Diffusion des rayons X dans les cristaux* 41
- 5 *Méthodes expérimentales* 53

## PARTIE III DÉFAUTS

- 6 *Thermodynamique* 65
- 7 *Création de défauts par la présence d'ions étrangers* 69
- 8 *Transport* 71



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

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





PREMIÈRE PARTIE

# 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<sup>e</sup> siècle que sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg utilisent des rayons X pour observer l'organisation des atomes dans les solides.

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

## 1.1 Postulat de la cristallographie

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

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

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

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

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

## 1.2 Systèmes de coordonnées

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

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

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

### 1.2.1 Vecteur primitif et rangées réticulaires

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

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

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

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

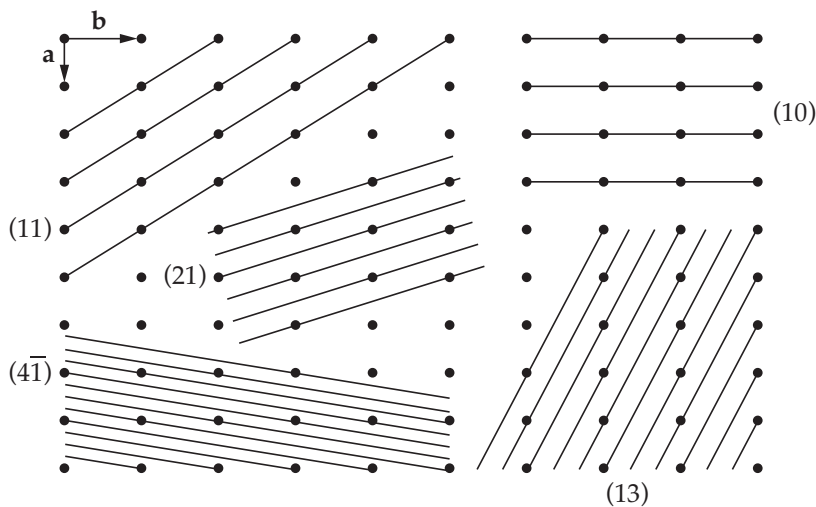


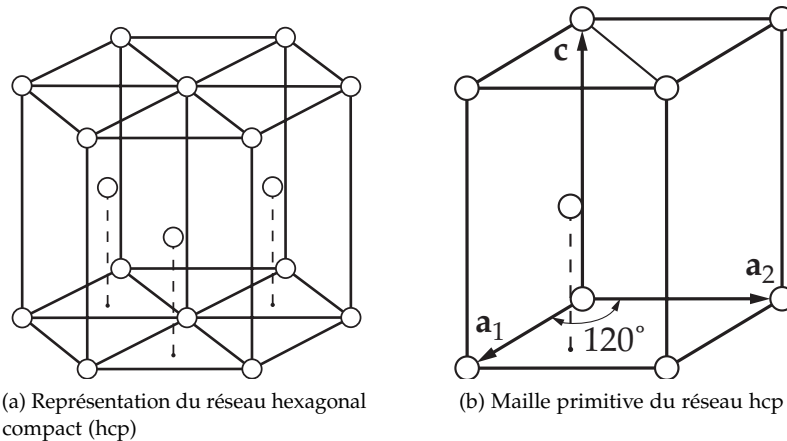
FIGURE 1.1 – Différentes rangées réticulaires possibles dans un réseau 2D



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

#### 1.4.1 Réseau hexagonal compact

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



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

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

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

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

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

La densité est alors :

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



FIGURE 1.5 – empilement de sphères dures : réseau hexagonal compact

FIGURE 1.6 – Construction d'un réseau hexagonal compact

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

#### 1.4.2 Réseau cubique simple

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

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

#### 1.4.3 Réseau cubique centré

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

L'ensemble des vecteurs primitifs devient ici :

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

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

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

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

La densité d'un réseau cubique centré est :

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

#### 1.4.4 Réseau cubique faces-centrées

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

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

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

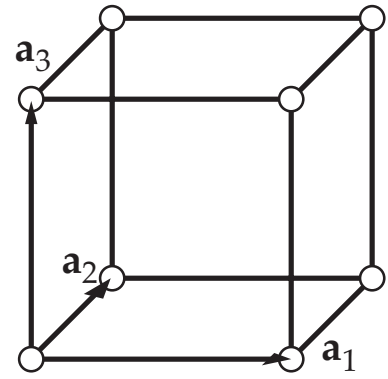


FIGURE 1.7 – Réseau cubique simple le système de vecteurs primitifs

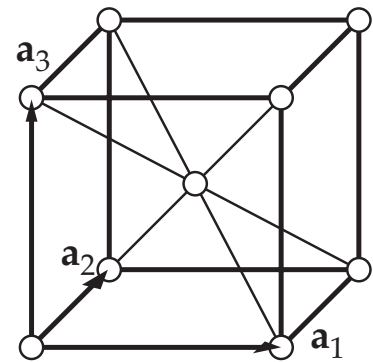


FIGURE 1.8 – Réseau cubique centré avec le système de vecteurs primitifs

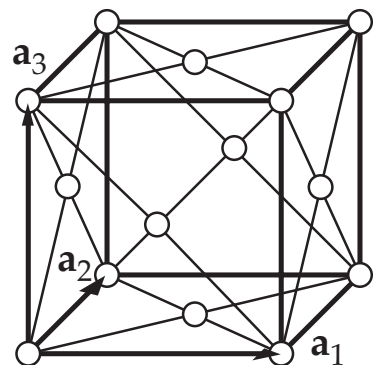


FIGURE 1.9 – Réseau cubique faces-centrées avec le système de vecteurs primitifs commun

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

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

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

## 1.5 Mailles usuelles

### 1.5.1 Coordinence

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

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

### 1.5.2 Maille primitive

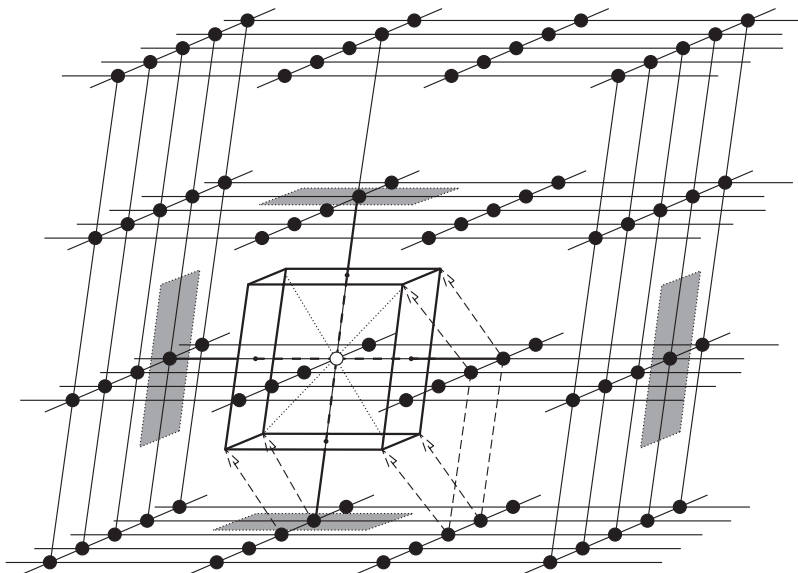


FIGURE 1.10 – Dans ce réseau, la maille primitive peut être délimitée par 8 sphères noires. Elle peut également être translaturée ; on a toujours une maille primitive.

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



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

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

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

### 1.5.3 Cellule de Wigner-Seitz

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

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

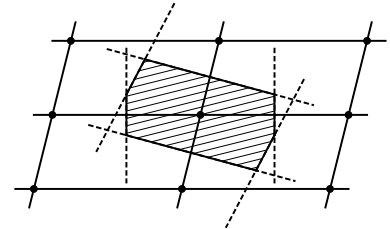


FIGURE 1.11 – Construction de la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau quelconque 2D

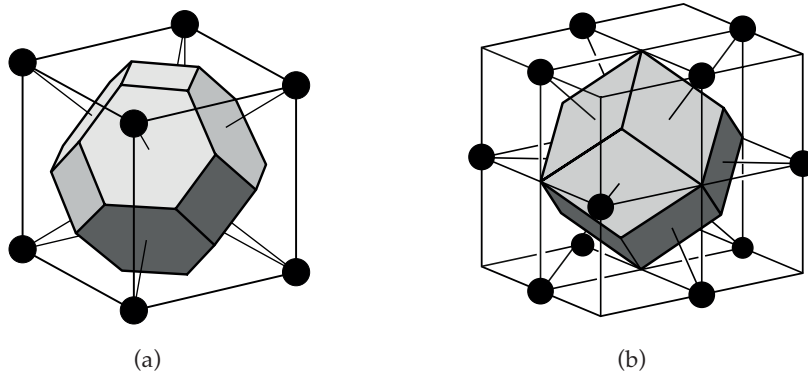


FIGURE 1.12 – Cellules de Wigner-Seitz pour un cubique centré (a) et un cubique faces-centrées (b). Pour le réseau cubique faces-centrées, la maille représentée n'est pas la maille conventionnelle.

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

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

### 1.5.4 Maille conventionnelle

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

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

## 2 Réseau réciproque

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

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

### 2.1 Définition du réseau réciproque

#### 2.1.1 Définition

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

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

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

seulement si :

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

Il vient alors que :

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

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

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

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

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

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

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

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

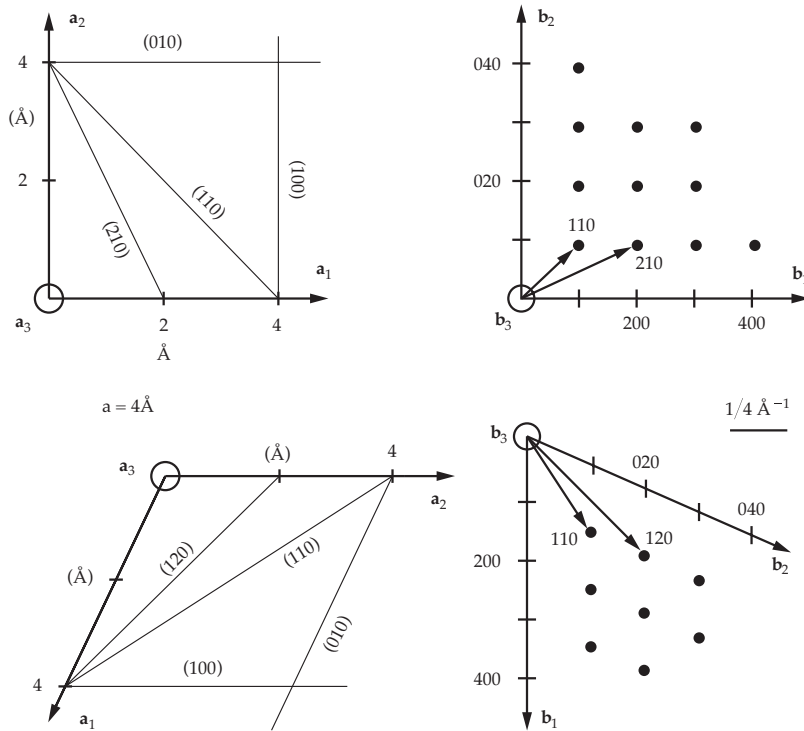


FIGURE 2.1 – Illustration de réseaux cristallins (gauche) et des réseaux réciproques correspondants (droite), pour un système cubique (en haut) et un système hexagonal (en bas)

### 2.1.2 Réseau de Bravais

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

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

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

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

En effectuant le produit scalaire, on trouve :

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

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

## 2.2 Plans réticulaires

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

### 2.2.1 Définition

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

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

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

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

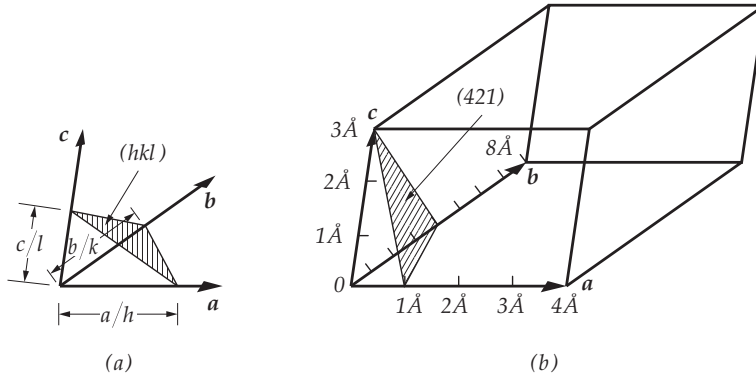


FIGURE 2.2 – Plans réticulaires indexés par les indices de Miller correspondants. (a)  $x_P = 1/h$ ,  $y_P = 1/k$ ,  $z_P = 1/l$ . (b)  $x_P = 1/4$ ,  $y_P = 1/2$ ,  $z_P = 1$

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

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

### 2.2.2 Indices de Miller

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

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

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

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

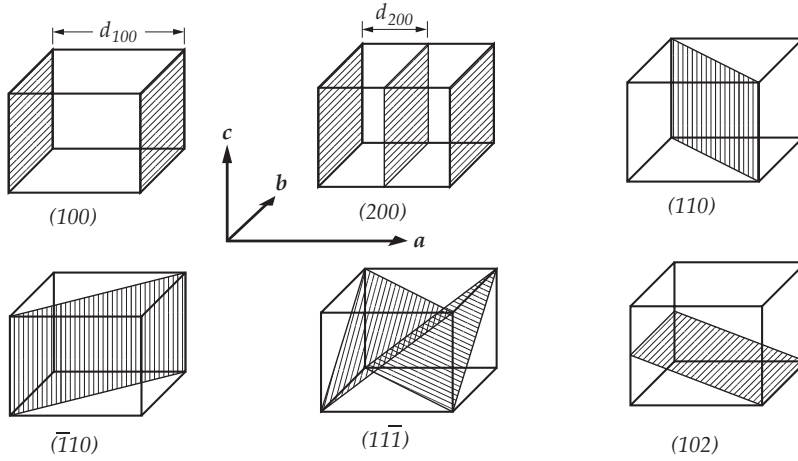


FIGURE 2.3 – Indices de Miller de plans du réseau. La distance  $d_{hkl}$  correspond à l'espacement entre chacun de ces plans

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

### 2.3 Zones de Brillouin

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

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

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

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

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

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

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

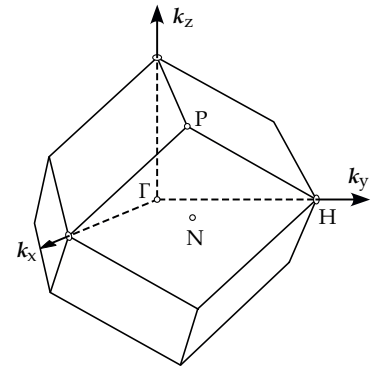


FIGURE 2.4 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique centré

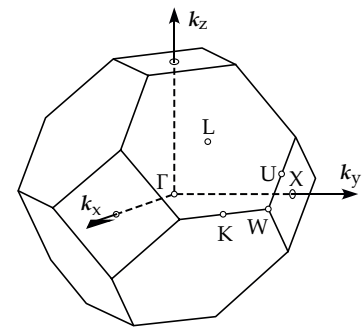


FIGURE 2.5 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique faces-centrées

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

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

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

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

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

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

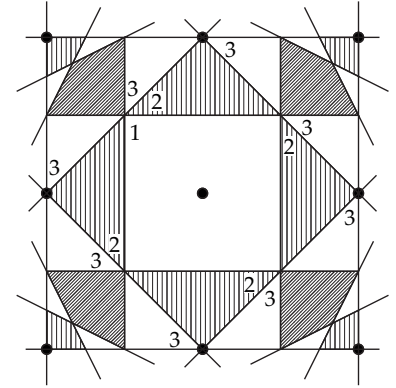
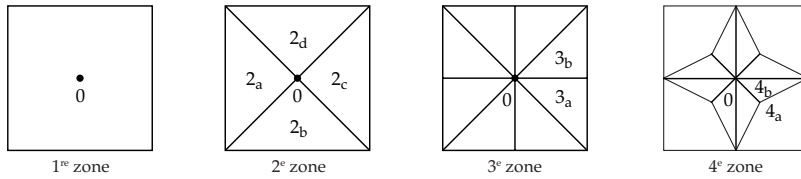


FIGURE 2.6 – Illustration des 3 premières zones de Brillouin, contenues dans les plans de Bragg représentés pour un carré de côté  $2b$  ( $b = 2\pi/a$  pour un réseau carré 2D).

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

## 2.4 Exemple : réseau réciproque à deux dimensions

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

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

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

On peut écrire, à partir de la relation 2.4 :

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

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

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



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

Soit

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

et

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

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

Soit

$$B_y = \pi$$

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

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

On peut donc tracer :

**À FAIRE !**

FIGURE 2.8 – Exemple : réseau réciproque, zones de Brillouin



# 3 Classification des réseaux cristallins

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

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

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

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

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

## 3.1 Opérations de symétrie

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

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

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

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

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

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

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

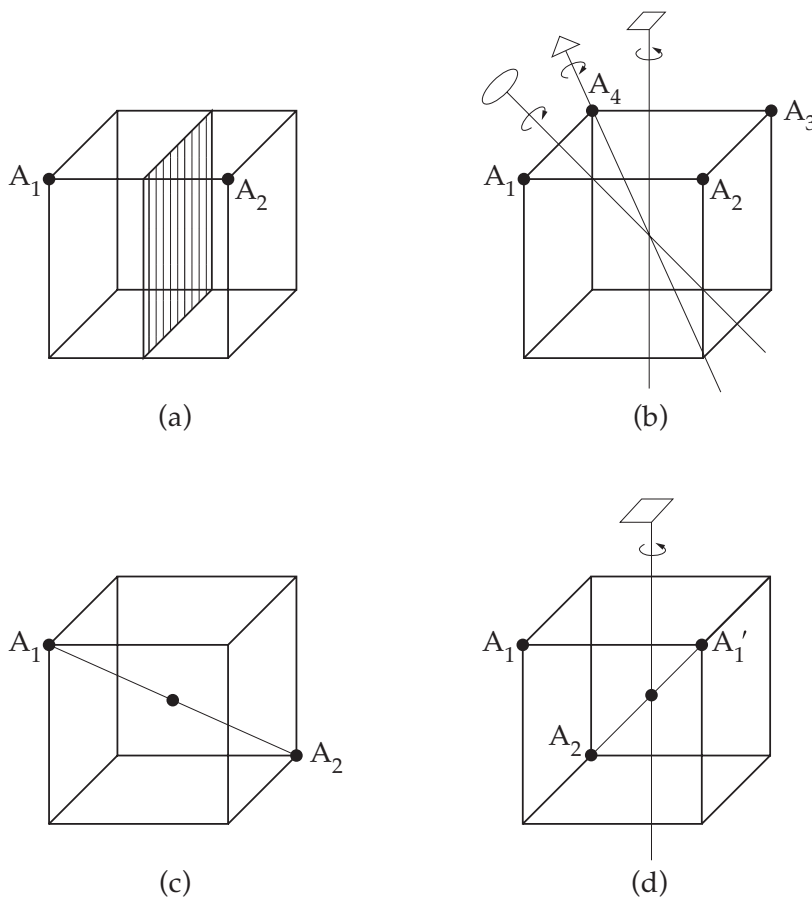


FIGURE 3.1 – Certains éléments de symétrie sur un cube. (a) réflexion plane :  $A_1$  devient  $A_2$ . (b) : rotation d'ordre 4 :  $A_1$  devient  $A_2$ ; rotation d'ordre 3 :  $A_1$  devient  $A_3$ ; rotation d'ordre 2 :  $A_1$  devient  $A_4$ . (c) centre d'inversion. (d) rotation d'ordre 4 suivie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

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

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

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

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

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

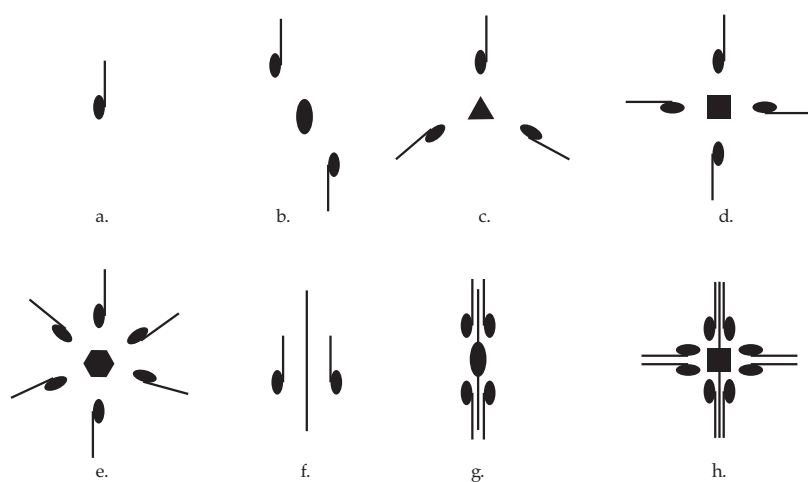


FIGURE 3.2 – Opérations de symétrie et symboles associés pour des rotations d'ordre 1 (a), d'ordre 2 (b), d'ordre 3 (c), d'ordre 4 (d), d'ordre 6 (e). (f) représente un miroir plan, (g) un miroir plan et un axe d'ordre 2 et (h) un miroir plan et un axe d'ordre 4.

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

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

### 3.2 Systèmes cristallins

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

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

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

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

2. Le système trigonal est parfois appelé rhomboédrique.

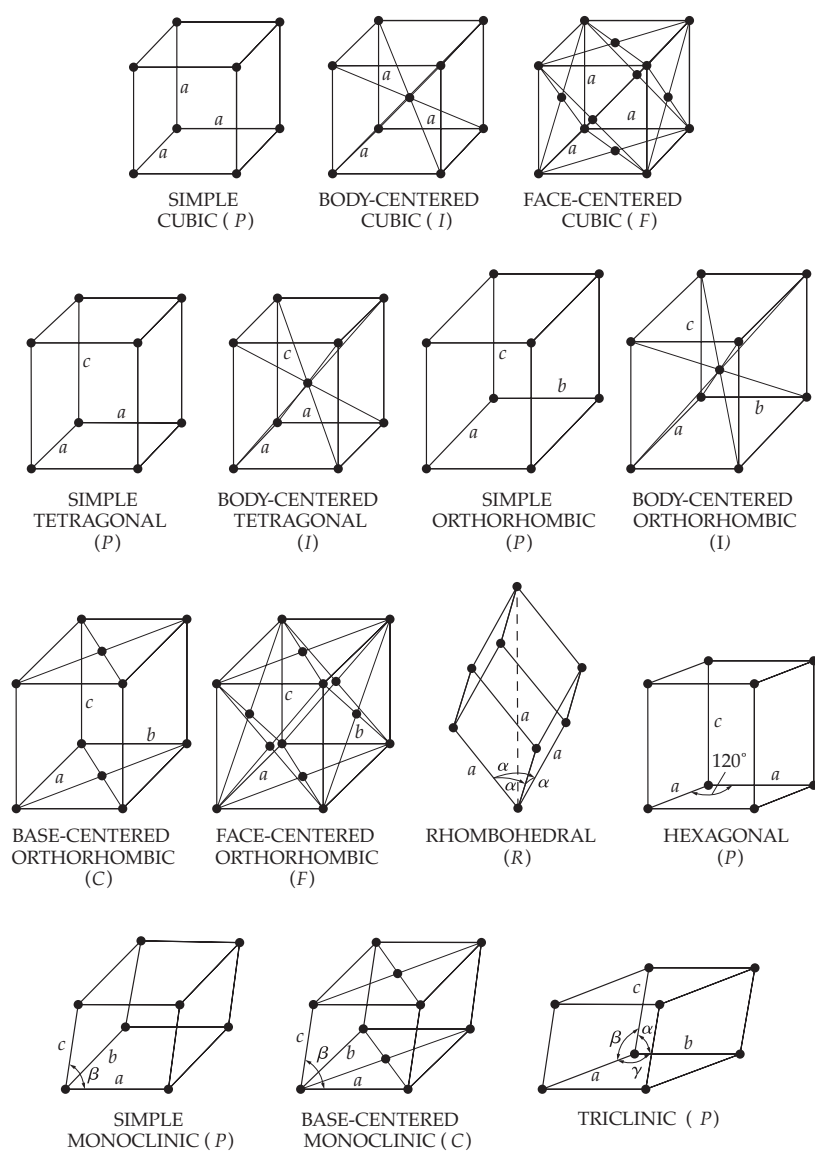


FIGURE 3.3 – les 14 réseaux de Bravais

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

TABLE 3.1 – Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

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

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

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

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

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



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

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

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

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

### 3.3 Mailles primitives et non-primitives

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

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

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

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

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

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

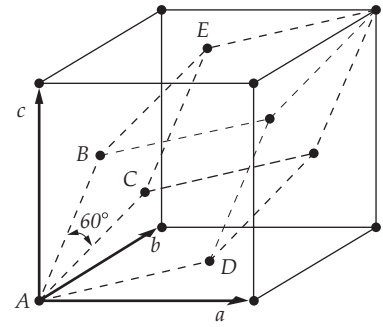


FIGURE 3.4 – Le réseau cubique faces-centrées appartient au système trigonal : la maille en pointillés est la maille primitive

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

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

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

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

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

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

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

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

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

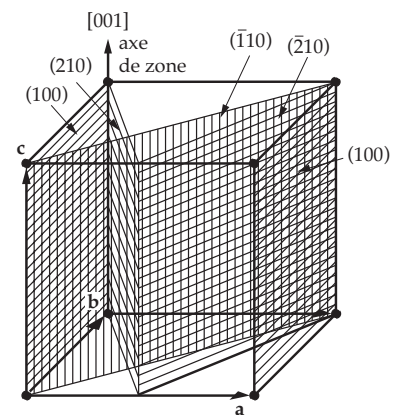


FIGURE 3.5 – Les plans grisés du réseau cubique sont les plans en zone  $\{001\}$

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

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

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

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

### 3.3.1 distance interréticulaire

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

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

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

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

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

Cela se complique à mesure que la symétrie diminue :

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

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

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

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

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

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

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

Les volumes des mailles sont donnés par :

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

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

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

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

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

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

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

### 3.4 Récapitulatif des notations utilisées

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

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

TABLE 3.3 – Rappel des notations utilisées en cristallographie

### 3.5 Exemples de structures ioniques simples

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

## 3.5.1 NaCl

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

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

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

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

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

## 3.5.2 CsCl

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

## 3.5.3 Carbone diamant

## 3.5.4 Zinc blende

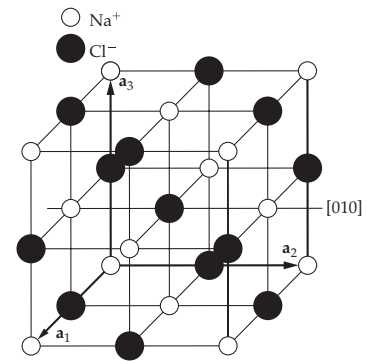


FIGURE 3.6 – La structure NaCl (qui est la même que pour KCl, CaSe, PbTe, etc.)

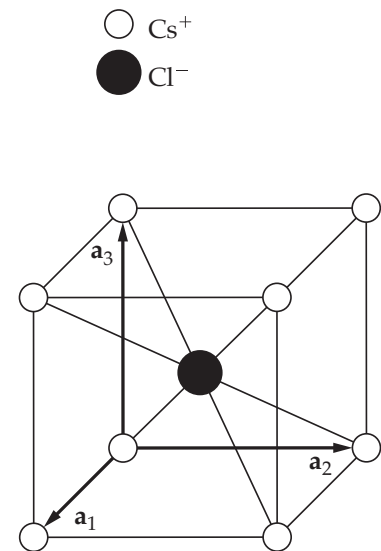


FIGURE 3.7 – Structure de CsCl (identique à CsBr, NiAl, CuPd ordonné, etc.)

DEUXIÈME PARTIE

# Radiocristallographie





# 4 Diffusion des rayons X dans les cristaux

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

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

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

## 4.1 Diffusion des rayons X

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

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

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

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

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

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

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

#### 4.1.1 Diffusion par groupe d'atomes

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'intégrale de cette équation 4.7 est en fait le facteur de diffusion  $f$  de l'atome  $p$  dans le solide. Ainsi :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 4.2 Diffraction des rayons X

### 4.2.1 Réseau réciproque

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \sum_m^{N_c} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} &= \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp[i(m_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)] \\ &= \left( \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{im_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1} \right) \left( \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{im_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} \right) \left( \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{im_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3} \right) \quad (4.18) \\ &= \prod_{j=1}^3 \left( \sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{im_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} \right) \quad (4.19) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ce facteur de Lorentz présente des pics lorsque :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ce qui nous amène à :

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

et

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

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

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

#### 4.2.2 Loi de Bragg

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

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

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

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

En appliquant cette condition, on voit :

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

**À FAIRE !** : construction de Bragg

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

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

#### 4.2.3 Sphère d'Ewald

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

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

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

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

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

Sur les représentations dans l'espace réciproque, les expériences de diffraction sont des observations de l'intensité diffractée en fonction

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

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

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

### 4.3 Zones de Brillouin et condition de diffraction

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

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

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

Que l'on peut aussi écrire :

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

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

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

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



ments. Le fragment central est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

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

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

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

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

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

Lorsque  $k = k'$ , on peut écrire :

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

mais :

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

Soit le résultat :

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

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

Cette dernière équation pose le fait que la condition de la diffraction est satisfaite lorsque la composante de  $\mathbf{k}$  selon  $\mathbf{G}$  est égale à  $2\pi$  fois la 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 perpendiculaires au vecteur entre l'origine et un autre nœud du réseau réciproque. **À FAIRE !** figure.

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

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

La nature du motif influence uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translationnel du cristal. Pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut aussi utiliser les intensités des figures

de diffraction. Suivant la nature du problème étudié et les techniques de diffraction employées, on utilisera pour déterminer les directions de diffraction, l'une de ces trois méthodes.

## 4.4 Exemples

### 4.4.1 Facteur de structure

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

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

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

### 4.4.2 Structure cubique simple

Dans un réseau cubique simple,

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

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

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

Les vecteurs du réseau réciproque sont :

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

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

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

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

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

L'intensité diffusée présentera des pics à chaque vecteur du réseau réciproque, et ils seront pondérés par  $|f(\mathbf{q})|^2$  évalué en  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_B$ . On a vu précédemment que  $f(\mathbf{q})$  est une fonction monotone décroissante,

de telle sorte à ce que les pics correspondant à de plus grands vecteur du réseau réciproque, qui proviennent de plans espacés d'une distance  $d$  plus courte, auront une intensité décroissante.

#### 4.4.3 Structure cubique centré

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

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

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

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

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

#### 4.4.4 Cubique face centrée

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

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

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

Par conséquent, pour un réseau FCC dans l'espace réel, le réseau cubique simple a des points manquants lorsque les indices  $(hkl)$  ne sont pas de même parité. Les quatre premiers pics autorisés sont  $(111)$ ,  $(200)$ ,  $(220)$  et  $(311)$ . Les pics correspondants aux plans  $(100)$ ,

(110), (210) et (310) sont interdits . Si encore une fois, on associe chaque pic avec un vecteur du réseau réciproque, on produit un réseau FCC dans le réseau réciproque, avec un côté de longueur  $\frac{2}{a}$ . Par conséquent, un réseau FCC dans l'espace réel donne un réseau BCC dans l'espace réciproque.

#### 4.4.5 *Structure diamant*

#### 4.4.6 *NaCl*

# 5 Méthodes expérimentales

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

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

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

## 5.1 Méthode du cristal mobile

monocristal mobile, rayons X monochromatiques

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

À FAIRE !

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

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

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

### À FAIRE !

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

### À FAIRE !

## 5.2 Méthode de von Laue

monocristal fixe, rayons X polychromatiques

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

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

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

peut s'écrire comme :

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

avec

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

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

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

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

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

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

### À FAIRE !

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

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

### À FAIRE !

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

## 5.3 Méthode des poudres

polycristaux, rayons X monochromatiques

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

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

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

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

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

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

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

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

### À FAIRE !

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

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

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

### À FAIRE !

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut voir que :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où  $V$  est le volume de l'échantillon

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

### À FAIRE !

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

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

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

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

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

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

**À FAIRE !**

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

FIGURE 5.10

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

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

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

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

Le terme entre crochets est appelé facteur de Lorentz.

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

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

Cubique	$\frac{hkl}{48*}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{0kl}{24*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Tetragonal	$\frac{hkl}{16*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8*}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Orthorhombique	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
Hexagonal/trigonal	$\frac{hk \cdot l}{24*}$	$\frac{hh \cdot l}{12*}$	$\frac{0k \cdot l}{12*}$	$\frac{hk \cdot 0}{12*}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$	$\frac{00 \cdot l}{2}$
Monoclinique	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclinique	$\frac{hkl}{2}$						

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

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

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

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

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

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

Et alors on trouve :

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

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

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

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

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

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

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

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

où  $M$  est donné par :

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

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

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

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

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

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

#### 5.4 Production des rayons X



## TROISIÈME PARTIE

# Défauts





# 6 Thermodynamique

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

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

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

$$\Delta S_c = -Nk(x \log x + (1-x) \log(1-x)) \quad (6.1)$$

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

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

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

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

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

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

$$\frac{x}{1-x} = \exp - \left( \frac{E_f}{kT} \right) \quad (6.2)$$

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

$$x \approx \exp -(E_f/kT) \quad (6.3)$$

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

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

### À FAIRE !

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

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

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

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

### À FAIRE !

FIGURE 6.1 – variation d'énergie par introduction de défauts dans un cristal parfait

TABLE 6.1 – défaut ponctuel prédominant dans différents cristaux  
FIGURE 6.2 – Défauts de Schottky et de Frenkel

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

$$x_c \cdot x_a = \exp(-E_s/kT) \quad (6.4)$$

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

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

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

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

$$x_i \cdot x_v = \exp(-E_F/kT) \quad (6.5)$$

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

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

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

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

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

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

5. de Farbzentrum, centre colloré en allemand

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

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6.6)$$

où  $n_i$  sont des entiers non nuls.

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

$$\Delta E = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (6.7)$$

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

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

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

#### À FAIRE !

FIGURE 6.3 – absorption lumineuse pour les halogénures alcalins contenant des centres F. l'énergie  $\Delta E$  de la première transition est reportée en coordonnées logarithmiques en fonction de l'arête  $a$  de la maille cristalline

#### À FAIRE !

FIGURE 6.4 – représentation schématisée de centres colorés dans des cristaux ioniques

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

*7.1 Solution solide : phase cristalline à composition variable*

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



# 8 *Transport*

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

$$\mu = \mu_0 \exp(-G_m/kT) \quad (8.1)$$

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

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

## À FAIRE !

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

FIGURE 8.1 – 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

### 8.1 Expression du coefficient de diffusion

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

On appelle coefficient de diffusion la quantité :

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t} \quad (8.2)$$

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

$$R_N = \sum_{i=1}^N r_i \quad (8.3)$$