

# Solides et cristaux

Physico-chimie de la matière condensée



# Introduction

En deuxième année à l'ESPCI Paris, les solides sont abordés dans trois matières différentes : *Matériaux Cristallisés* au premier semestre, *Chimie et Matériaux Inorganiques* et *Physique du Solide* au deuxième. Je ne pense pas qu'il faille distinguer les trois disciplines de cette façon : beaucoup d'articles scientifiques traitent de problèmes de matière condensée présentent d'abord les structures cristallines que les auteurs ont synthétisé avant d'en étudier les propriétés physiques. Je me suis donc efforcé, dans ce document, de relier les notions et de créer des passerelles entre chacune d'entre elles.

Attention, il a fallu faire un choix éditorial. J'ai choisi de me concentrer sur les liens entre les cristaux et les propriétés physiques que l'on pouvait mesurer. Ainsi, il y a de nombreuses parties du cours de matériaux cristallisés sur lesquels j'ai choisi de faire l'impasse, en particulier toute la cristallographie, les propriétés de symétrie des cristaux (projection stéréographique, canevas de Wulff, goniométrie, indexation des faces), la diffusion diffuse, les cristaux apériodiques et les solutions solides. Je n'ai pas non plus détaillé les symboles car je considère que le poly et le cours proposés par N. Lequeux sont suffisants de ce point de vue. J'ai également choisi de ne pas évoquer le formalisme mathématique lié aux opérations de symétrie. Les calculs fait dans le poly de N. Lequeux permettent une assez bonne compréhension des algèbres utilisées.

Je n'ai pas souhaité faire un poly qui ne sert qu'à réviser le cours d'une matière ou d'une autre. Je l'ai fait car j'ai senti au cours de mes stages que certains points du cours étaient difficiles à appréhender. J'ai essayé non pas de faire une liste d'exemples qui permettent de réussir un examen, mais de détailler ce qui me semblait intéressant pour aborder une carrière scientifique dans ce domaine.

J'espère que ce document vous sera utile pour mieux appréhender chacune des matières, pour que cela vous serve dans vos futures réflexions scientifiques. En particulier, j'ai essayé, dans la mesure du

possible, d'inclure des exemples à chaque fois que je le pouvais. Cela n'a pas pour objectif d'être exhaustif, mais plutôt de fournir un ordre d'idée sur une gamme de sujets que j'ai voulu la plus vaste possible.

Ce document est composé de trois parties. La première présente les bases de cristallographie et les propriétés de diffraction liées à la nature cristalline de la matière. La seconde partie présente les vibrations dans les réseaux et la quantification possible. La troisième traite du sujet des différents modèles de conduction électronique. Enfin, à partir des modèles, on peut étudier différents types de solides : métaux, semi-conducteurs et isolants. C'est l'objet des parties en construction.

Les sources qui m'ont permis de rédiger ce document ne sont pas détaillées au fur et à mesure. En revanche, j'ai été inspiré par les ouvrages suivants, dont je recommande la lecture à ceux qui souhaitent en apprendre plus sur ce sujet passionnant :

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

La cristallographie est une science un peu trop souvent négligée. Pourtant, elle est la base de toute la physique et la chimie de la matière condensée, qui est un domaine scientifique en plein essor. Les métaux et les semiconducteurs sont très souvent des solides cristallins. Si cela n'est pas évident au premier coup d'œil sur des matériaux façonnés, nous allons explorer la matière pour en découvrir la structure périodique. La comprendre nous permettra d'appréhender les propriétés physiques qui en découlent. J'espère que ce document saura être suffisamment clair.

# Table des matières

## PARTIE I LE RÉSEAU CRISTALLIN

- 1 *Réseau cristallin* 11
- 2 *Réseau réciproque* 19
- 3 *Classification des réseaux cristallins* 27
- 4 *Résolution de structure* 39

## PARTIE II VIBRATIONS DU RÉSEAU

- 5 *Théorie classique des vibrations harmoniques dans un cristal*  
53
- 6 *Quantification : les phonons* 61
- 7 *Interactions phonons-phonons, problèmes des modèles har-*  
*moniques* 69
- 8 *Gaz de phonons* 71
- Index* 75



*« Personnellement, si j'en étais resté aux impressions éprouvées à la suite des premières leçons de sciences de mes professeurs*

*...*

*si je n'avais pris un contact ultérieur ou différent avec la réalité, j'aurais pu penser que la science était faite, qu'il ne restait plus rien à découvrir, alors que nous en sommes à peine aux premiers balbutiements dans la connaissance du monde extérieur.*

*»*

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





PREMIÈRE PARTIE

# Le réseau cristallin



# 1 Réseau cristallin

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

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

## 1.1 Postulat de la cristallographie

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

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

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

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

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

## 1.2 Systèmes de coordonnées

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

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

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

### 1.2.1 Vecteur primitif et rangées réticulaires

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

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

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

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

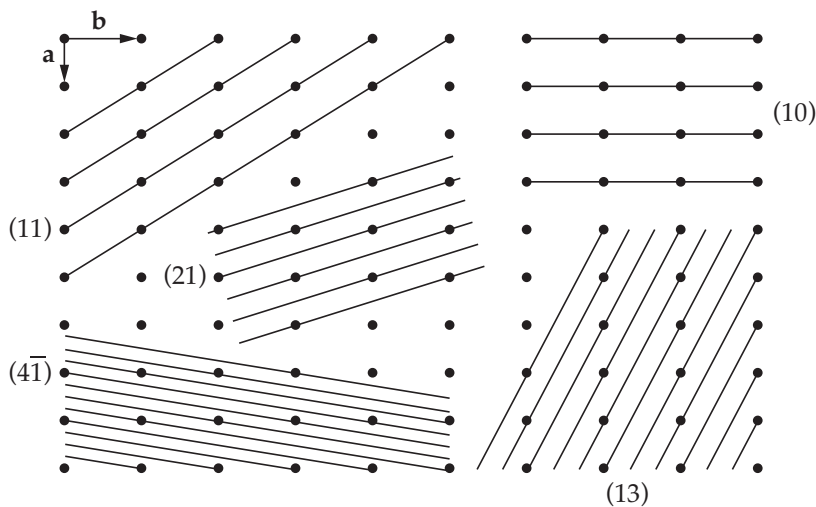


FIGURE 1.1 – Différentes rangées réticulaires possibles dans un réseau 2D

On peut écrire une rangée réticulaire avec ses indices entre crochets :  $[uvw]$ . Si une des composantes est négative, elle est notée avec "-", comme par exemple  $[1\bar{2}0]$ .

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

### 1.3 Réseau de Bravais

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

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

On peut en trouver deux définitions équivalentes :

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

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

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

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

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

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

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

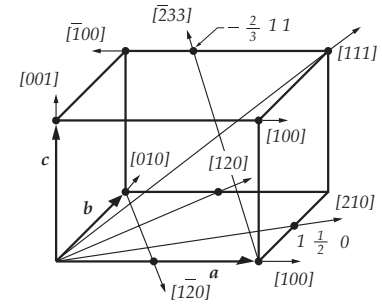


FIGURE 1.2 – Représentation de différentes rangées réticulaires dans une maille 3D

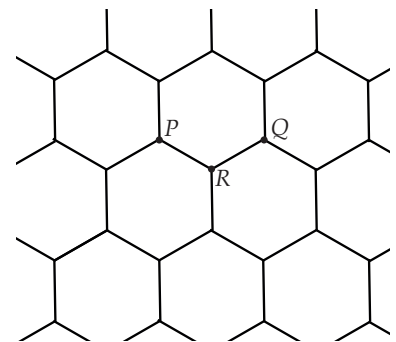


FIGURE 1.3 – Réseau 2D en structure alvéolaire : il ne forme pas un réseau de Bravais. En effet, si le réseau a la même apparence lorsqu'il est vu du point P ou Q, son orientation subit une rotation de  $180^\circ$  du point R.

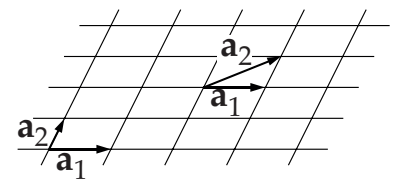
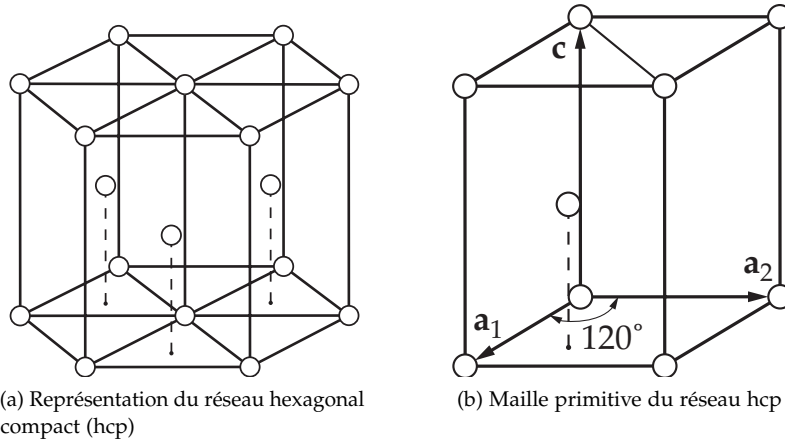


FIGURE 1.4 – plusieurs choix possibles de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais 2D

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

#### 1.4.1 Réseau hexagonal compact

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



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

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

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

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

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

La densité est alors :

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



FIGURE 1.5 – empilement de sphères dures : réseau hexagonal compact

FIGURE 1.6 – Construction d'un réseau hexagonal compact

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

#### 1.4.2 Réseau cubique simple

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

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

#### 1.4.3 Réseau cubique centré

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

L'ensemble des vecteurs primitifs devient ici :

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

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

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

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

La densité d'un réseau cubique centré est :

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

#### 1.4.4 Réseau cubique faces-centrées

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

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

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

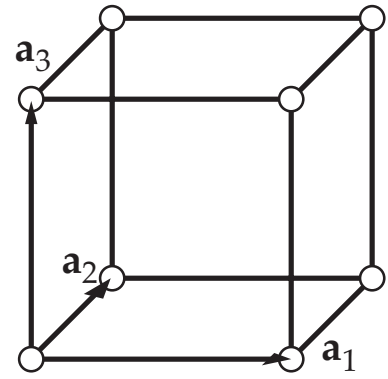


FIGURE 1.7 – Réseau cubique simple le système de vecteurs primitifs

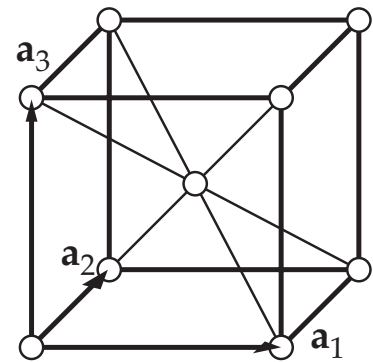


FIGURE 1.8 – Réseau cubique centré avec le système de vecteurs primitifs

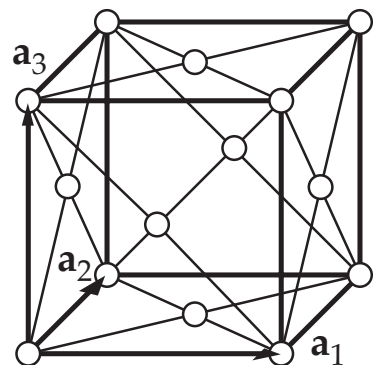


FIGURE 1.9 – Réseau cubique faces-centrées avec le système de vecteurs primitifs commun

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

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

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

## 1.5 Mailles usuelles

### 1.5.1 Coordinence

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

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

### 1.5.2 Maille primitive

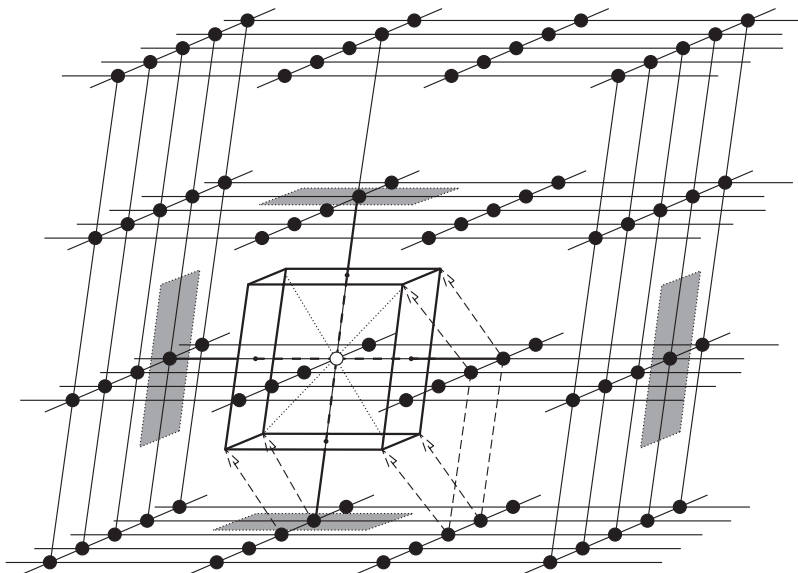


FIGURE 1.10 – Dans ce réseau, la maille primitive peut être délimitée par 8 sphères noires. Elle peut également être translatée ; on a toujours une maille primitive.

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



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

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

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

### 1.5.3 Cellule de Wigner-Seitz

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

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

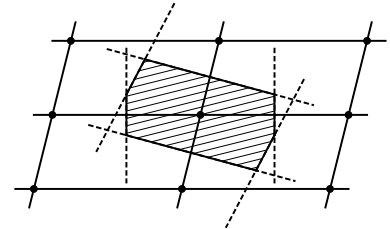


FIGURE 1.11 – Construction de la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau quelconque 2D

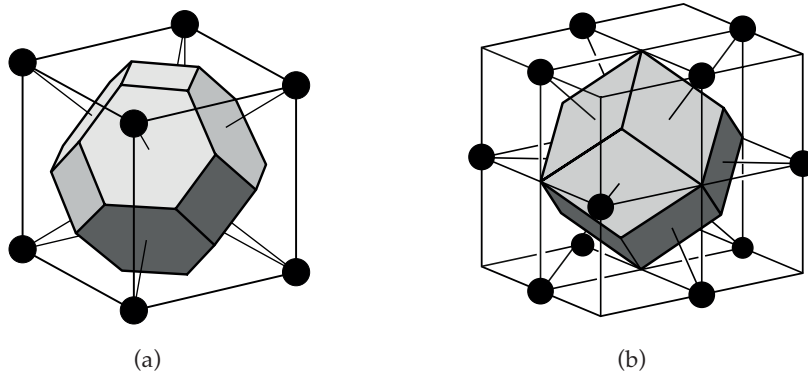


FIGURE 1.12 – Cellules de Wigner-Seitz pour un cubique centré (a) et un cubique faces-centrées (b). Pour le réseau cubique faces-centrées, la maille représentée n'est pas la maille conventionnelle.

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

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

### 1.5.4 Maille conventionnelle

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

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

## 2 Réseau réciproque

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

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

### 2.1 Définition du réseau réciproque

#### 2.1.1 Définition

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

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

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

seulement si :

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

Il vient alors que :

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

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

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

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

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

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

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

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

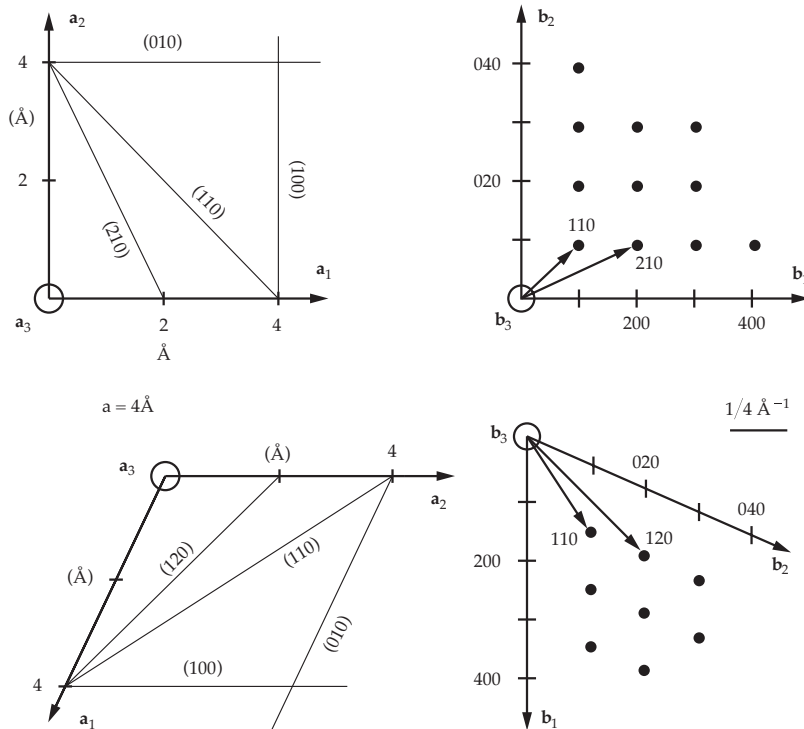


FIGURE 2.1 – Illustration de réseaux cristallins (gauche) et des réseaux réciproques correspondants (droite), pour un système cubique (en haut) et un système hexagonal (en bas)

### 2.1.2 Réseau de Bravais

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

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

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

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

En effectuant le produit scalaire, on trouve :

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

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

## 2.2 Plans réticulaires

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

### 2.2.1 Définition

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

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

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

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

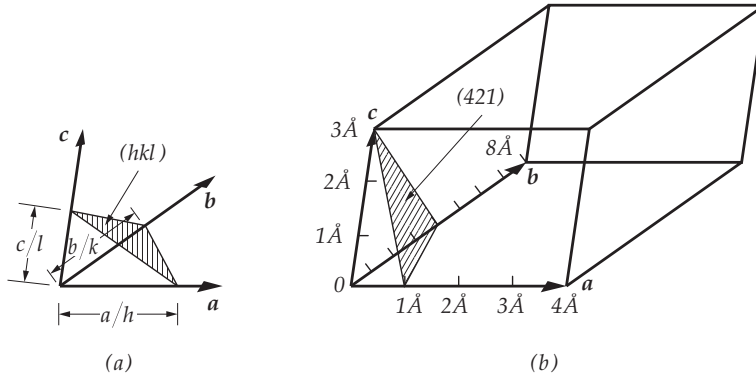


FIGURE 2.2 – Plans réticulaires indexés par les indices de Miller correspondants. (a)  $x_P = 1/h$ ,  $y_P = 1/k$ ,  $z_P = 1/l$ . (b)  $x_P = 1/4$ ,  $y_P = 1/2$ ,  $z_P = 1$

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

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

### 2.2.2 Indices de Miller

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

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

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

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

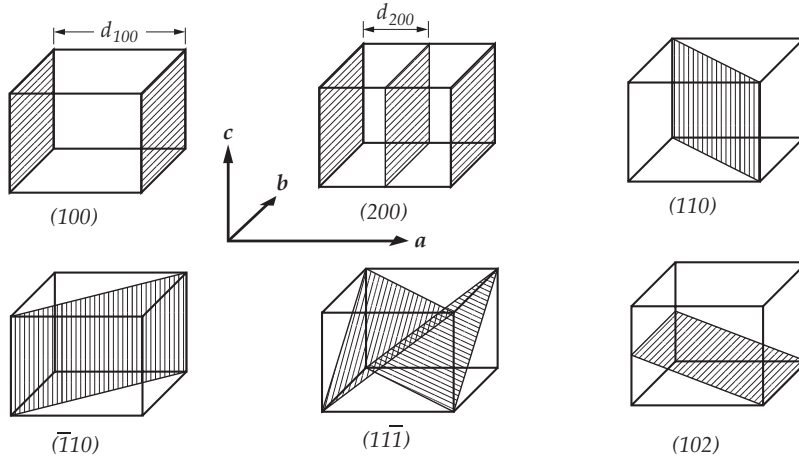


FIGURE 2.3 – Indices de Miller de plans du réseau. La distance  $d_{hkl}$  correspond à l'espacement entre chacun de ces plans

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

### 2.3 Zones de Brillouin

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

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

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

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

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

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

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

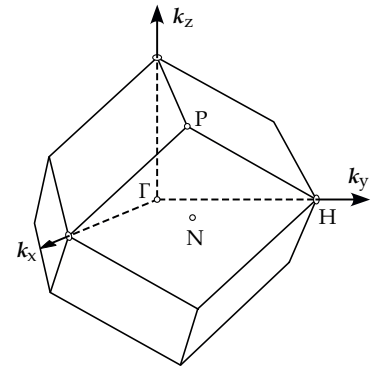


FIGURE 2.4 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique centré

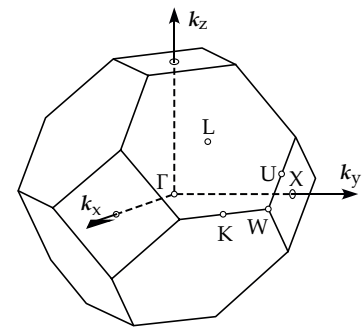


FIGURE 2.5 – Première zone de Brillouin pour un réseau cubique faces-centrées

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

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

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

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

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

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

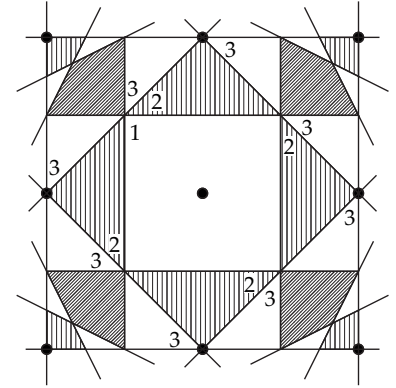
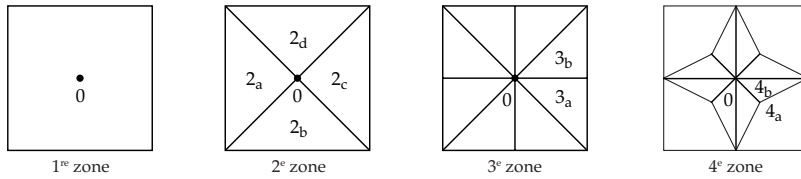


FIGURE 2.6 – Illustration des 3 premières zones de Brillouin, contenues dans les plans de Bragg représentés pour un carré de côté  $2b$  ( $b = 2\pi/a$  pour un réseau carré 2D).

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

## 2.4 Exemple : réseau réciproque à deux dimensions

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

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

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

On peut écrire, à partir de la relation 2.4 :

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

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

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



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

Soit

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

et

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

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

Soit

$$B_y = \pi$$

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

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

On peut donc tracer :

**TODO!**

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.

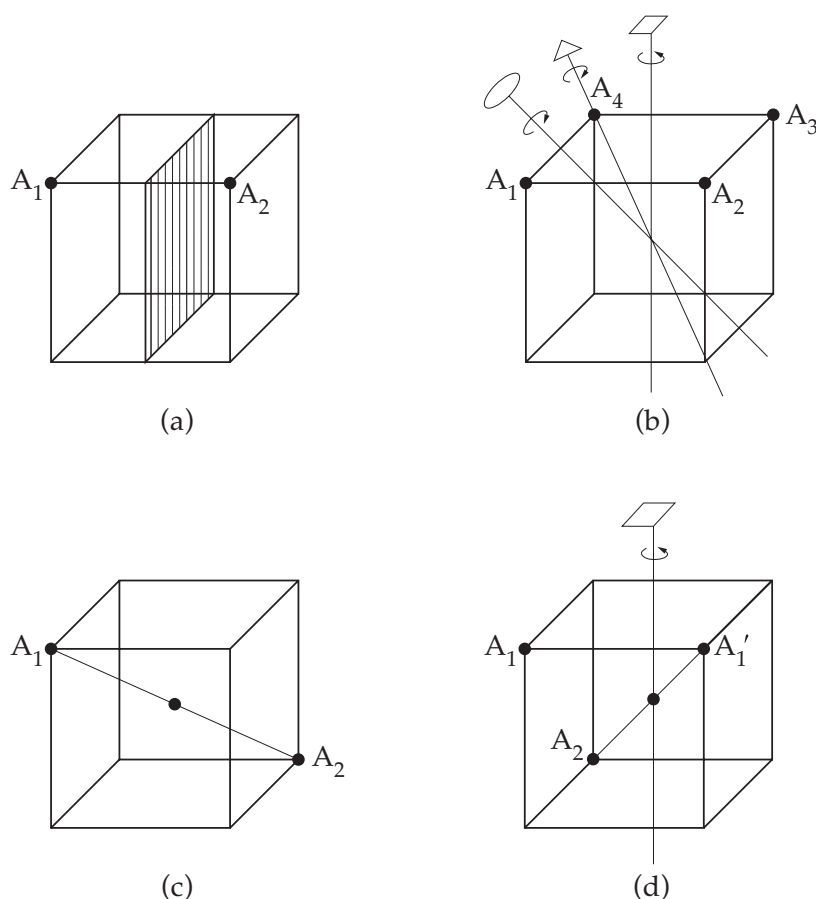


FIGURE 3.1 – Certains éléments de symétrie sur un cube. (a) réflexion plane :  $A_1$  devient  $A_2$ . (b) : rotation d'ordre 4 :  $A_1$  devient  $A_2$ ; rotation d'ordre 3 :  $A_1$  devient  $A_3$ ; rotation d'ordre 2 :  $A_1$  devient  $A_4$ . (c) centre d'inversion. (d) rotation d'ordre 4 suivie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

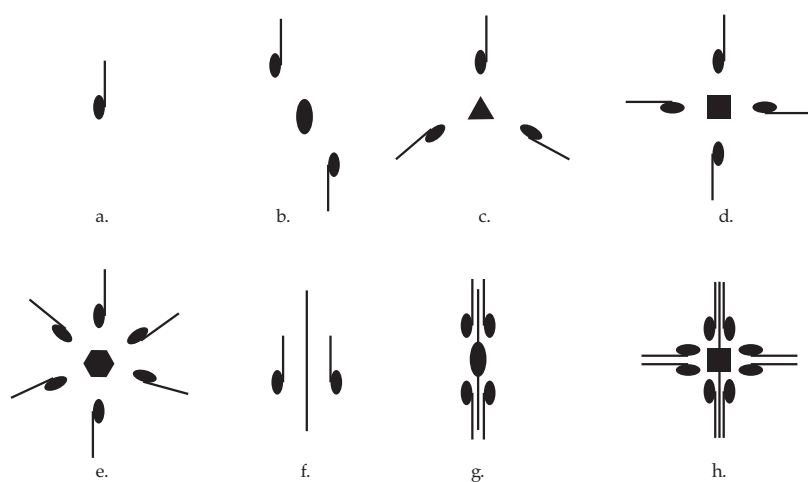


FIGURE 3.2 – Opérations de symétrie et symboles associés pour des rotations d'ordre 1 (a), d'ordre 2 (b), d'ordre 3 (c), d'ordre 4 (d), d'ordre 6 (e). (f) représente un miroir plan, (g) un miroir plan et un axe d'ordre 2 et (h) un miroir plan et un axe d'ordre 4.

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>

2. Le système trigonal est parfois appelé rhomboédrique.

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

TABLE 3.1 – Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

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 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 points du réseau d'une maille non primitive peuvent être étendus dans tous l'espace par des translations des vecteurs unitaires **a**, **b** et **c**. Les points du réseau associés à ces mailles unitaires peuvent être traduits un à 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. En fait, ceux-ci sont interdépendants. Par exemple, l'existence d'un axe de rotation d'ordre 4, normal aux faces d'une maille cubique requiert que les bords de la cellule soient de même longueur et à 90° les uns des autres. D'un autre côté, une maille tétragonale n'a qu'un axe de rotation d'ordre 4, et cette symétrie requiert qu'il n'y a que

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*

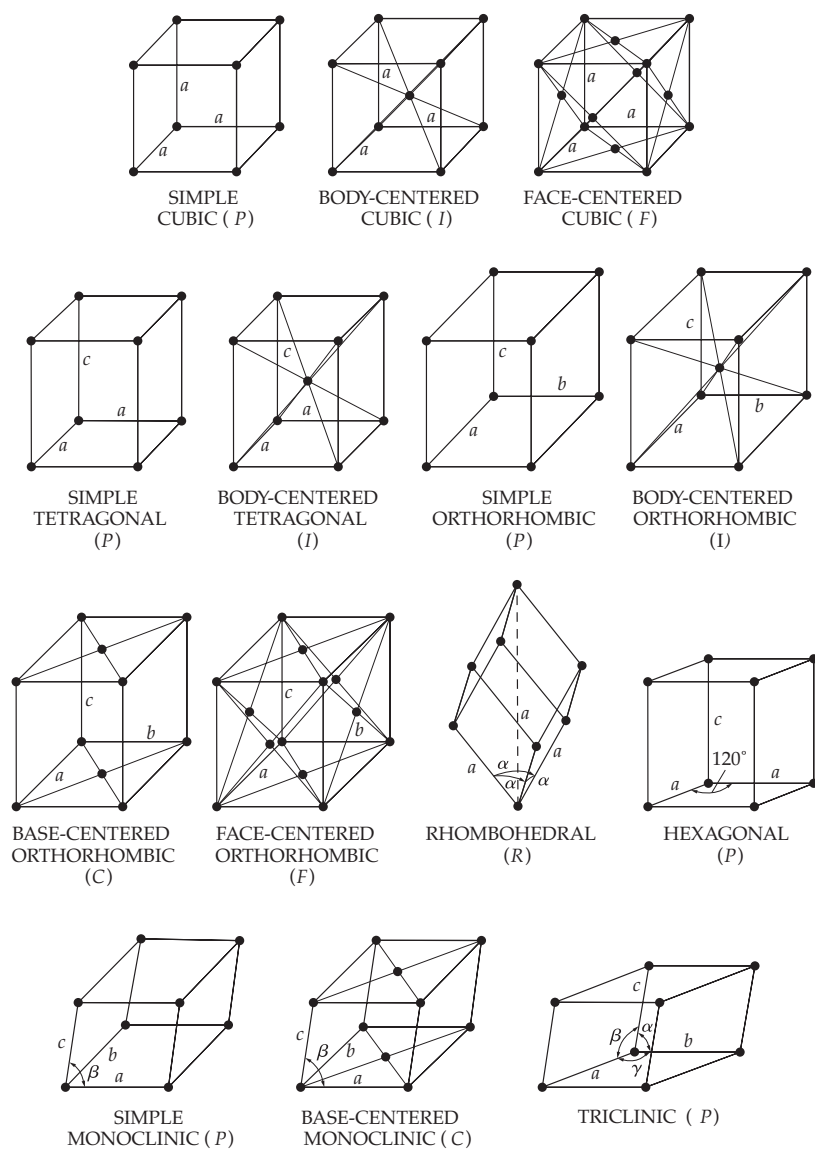


FIGURE 3.3 – les 14 réseaux de Bravais



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 de rotation d'ordre 4
Tétragonal	Un axe de rotation (ou rotation-inversion) d'ordre 4
Orthorhombique	Trois axes de rotation (ou rotation-inversion) d'ordre 2, orthogonaux
Trigonal	Un axe de rotation (ou rotation-inversion) d'ordre 3
Hexagonal	Un axe de rotation (ou rotation-inversion) d'ordre 6
Monoclinique	Un axe de rotation (ou rotation-inversion) d'ordre 2
Triclinique	Aucun

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 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 :  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$
- translation de réseau F :  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$
- translation de réseau A :  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$

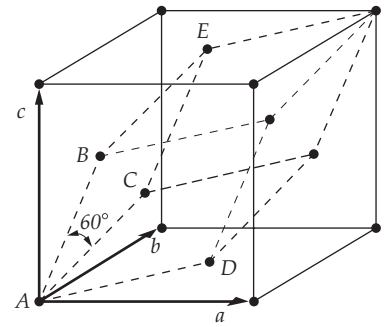


FIGURE 3.4 – Le réseau cubique faces-centrées appartient au système trigonal : la maille en pointillés est la maille primitive

- 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 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  $[h_1k_1l_1] \times [h_2k_2l_2]$  :

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

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

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

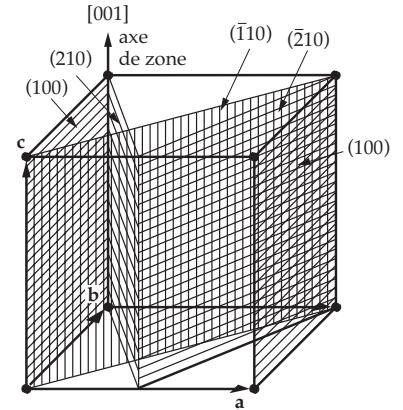


FIGURE 3.5 – Les plans grisés du réseau cubique sont les plans en zone  $\{001\}$

## 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 :

$$\text{hexagonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

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

$$\text{orthorhombique} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10)$$

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

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

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 :

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

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

$$\text{hexagonal} \quad V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} = 0.866a^2 c \quad (3.15)$$

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

$$\text{orthorhombique} \quad V = abc \quad (3.17)$$

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

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

### 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]*	rangée du réseau réciproque
(uvw)*	plan du réseau réciproque
< hkl >	famille de rangées directes
{hkl}	famille de plans équivalents

TABLE 3.3 – Rappel des notations utilisées en cristallographie

### 3.5 Exemples de structures ioniques simples

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

#### 3.5.1 NaCl

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

- 4 ions Na<sup>+</sup> en positions 000,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  et  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  ;
- 4 ions Cl<sup>-</sup> 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

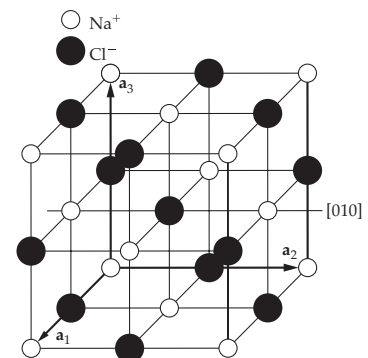


FIGURE 3.6 – La structure NaCl (qui est la même que pour KCl, CaSe, PbTe, etc.)

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

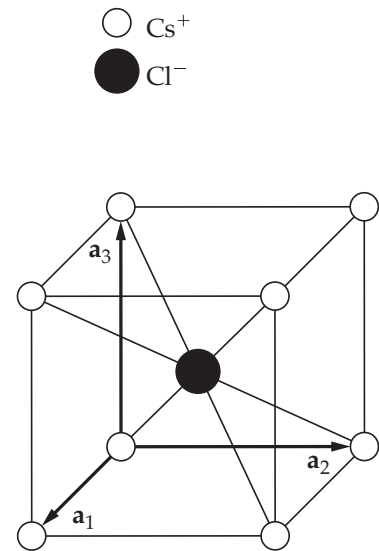


FIGURE 3.7 – Structure de CsCl (identique à CsBr, NiAl, CuPd ordonné, etc.)

# 4 *Résolution de structure*

Dans les solides, les distances typiques entre atomes sont de l'ordre de l'angstrom ( $10^{-10}$  m). Une sonde électromagnétique de la structure microscopique d'un solide doit par conséquent avoir une longueur d'onde au moins aussi petite, ce qui 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. Pour cette raison, on va étudier l'influence des rayons X sur les structures cristallines, pour permettre de 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 mise en valeur 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, établissant ainsi 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, plus que les particules du noyau, qui interagissent avec les radiations électromagnétique. L'amplitude de diffusion  $\epsilon(\mathbf{q})$  d'une densité de charge distribuée  $\rho(\mathbf{r})$  peut s'écrire :

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

où  $f$  est le facteurs de diffusion et représente l'intensité de la diffusion, relativement à un électron libre. Le facteur de diffusion d'un atome est défini par :

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

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  est le vecteur d'onde de l'espace réciproque entre l'onde diffusée et l'onde incidente. Il s'agit simplement de la transformée de Fourier de la densité de distribution électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

#### 4.1.1 Diffusion d'un groupe d'atomes

**TODO!**  $f$  s'appelle le facteur de forme atomique. traduire mieux.

On peut considérer à présent la diffusion à partir d'un arrangement périodique d'atomes. On montrera par là que cela mène à la diffraction, qui est, dans certaines conditions, de la diffusion d'atomes qui s'ajoutent de façon cohérente pour produire des pics indenses de la radiation diffusée. Historiquement, la diffraction des rayons X par les cristaux a été la première confirmation de deux concepts importants en physique : le fait que les rayons X peuvent être décrits comme des ondes, et que beaucoup de solides sont constitués d'arrangements périodiques d'atomes. La diffraction des rayons X est encore aujourd'hui très largement utilisée dans de très larges domaines en physico-chimie, pour de l'identification de phase, de la détermination de structure, des mesures de contraintes, pour la détermination de la concentration en défauts, pour des transformations ordre-désordre et pour la détermination de paramètres structuraux de super-réseaux. 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.

À partir de ce point, il y a deux chemins équivalents que nous pouvons suivre pour déduire la diffusion d'un arrangement d'atomes. Le premier serait de représenter l'arrangement des atomes par une distribution de densité électronique  $\rho_c(\mathbf{r})$  pour l'arrangement complet. Par conséquent,  $\rho_c(\mathbf{r})$  représente la densité totale électronique de tous les électrons de tous les atomes du cristal. L'amplitude diffusée est simplement la transformée de Fourier de cette distribution de densité électronique :

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

Un moyen équivalent et totalement différent de trouver l'amplitude diffusée est d'assigner chacun des électrons du solide à un atome. On calcule ensuite la distribution de densité électronique pour chaque type d'atome. Par exemple, les électrons assignés au  $p^e$  type d'atome seraient représentés par  $\rho_p(\mathbf{r})$  où  $\mathbf{r}$  est la position relative au centre atomique. On peut ainsi écrire la densité électronique du cristal comme :

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

où la somme sur  $p$  est effectuée sur tous les atomes du cristal. L'équation 4.5 place un atome  $p$  en un site du cristal, au bout du



vecteur  $\mathbf{R}_p$ . Replacer cela dans l'équation 4.4 et échanger l'ordre de l'intégration et de la somme nous ramène à :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 4.2 Diffraction des rayons X

### 4.2.1 Réseau réciproque

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

**TODO!** : 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.

**TODO!** : 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 **TODO!**, 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 :

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

**TODO!** : 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 **TODO!**.

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

#### 4.2.3 Sphère d'Ewald

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

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

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

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

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

Ce qui peut être illustré sur la figure **TODO!**.

Sur les représentations dans l'espace réciproque, les expériences de diffraction sont des observations de l'intensité diffractée en fonction de l'orientation ou de la longueur du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$ . Si l'expérience est faite à une énergie constante (faisceau monochromatique),

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

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 **TODO!**.

#### 4.3 Zones de Brillouin et condition de diffraction

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

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

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

Que l'on peut aussi écrire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Lorsque  $k = k'$ , on peut écrire :

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

mais :

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

Soit le résultat :

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

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

Cette dernière équation pose le fait que la condition de la diffraction est satisfaite lorsque la composante de  $\mathbf{k}$  selon  $\mathbf{G}$  est égale à  $2\pi$  fois la 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. **TODO!** figure.

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

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

La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatif 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 Méthodes expérimentales

##### 4.4.1 Méthode de Laue

monocristal fixe, rayons X polychromatiques

##### 4.4.2 Méthode du cristal mobile

monocristal mobile, rayons X monochromatiques

##### 4.4.3 Méthode des poudres

polycristaux, rayons X monochromatiques

#### 4.5 Exemples

##### 4.5.1 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.

##### 4.5.2 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.

#### 4.5.3 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.

#### 4.5.4 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.

#### 4.5.5 Structure diamant

#### 4.5.6 NaCl

DEUXIÈME PARTIE

## Vibrations du réseau



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

## 5.1 *Gaz d'excitations*

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5.2 Approximation harmonique

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

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R}) \quad (5.1)$$

Si, dans le modèle, on permet aux atomes, dont la position d'équilibre est  $\mathbf{R}$ , de se trouver à une position  $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \neq \mathbf{R}$ , alors, on peut remplacer l'équation 5.1 par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (5.2)$$

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

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

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

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots \quad (5.3)$$

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

$$U = \frac{N}{2} \sum \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \quad (5.4)$$

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

$$\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (5.5)$$

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

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

$$U = U^{eq} + U^{harm} \quad (5.6)$$

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

$$\begin{aligned} U^{harm} &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] \\ \phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \end{aligned} \quad (5.7)$$

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

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

Le potentiel harmonique est souvent écrit dans la forme donnée par 5.8, mais une forme plus générale est plutôt :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (5.9)$$

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

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') \quad (5.10)$$

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

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

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

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

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

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (5.11)$$

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

$$M \frac{du_s^2}{dt^2} = C(u_{s+1} - u_{s-1} - 2u_s) \quad (5.12)$$

où  $M$  est la masse d'un atome.

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

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (5.13)$$

Soit le résultat :

$$u_{s\pm 1} = u \exp(ik \cdot a) \exp \pm (ik \cdot a) \quad (5.14)$$

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

En injectant 5.14 dans 5.13 et après calculs, on retrouve la relation de dispersion :

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos k \cdot a) \quad (5.15)$$

La limite de la première zone de Brillouin se situe pour  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ . On peut montrer à partir de la relation de dispersion 5.15 que la pente de  $\omega$  en fonction de  $k$  est 0 en bord de zone :

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2Ca}{M} \sin k \cdot a = 0 \quad (5.16)$$

On peut alors tracer  $\omega$  en fonction de  $k$ , comme cela est reporté sur la figure 5.1 :

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \quad (5.17)$$

**TODO!**

FIGURE 5.1 – Fréquence  $\omega$  tracée en fonction du vecteur d'onde  $k$ .



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

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

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

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

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

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

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s+1} - 2u_s) \quad (5.18)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 1v_s) \quad (5.19)$$

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

$$u_s = u \exp(iska) \exp(-i\omega t) \quad (5.20)$$

$$v_s = v \exp(iska) \exp(-i\omega t) \quad (5.21)$$

En injectant ?? dans , on retrouve :

$$-\omega^2 M_1 u = Cv[1 + \exp -ika] - 2Cu \quad (5.22)$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu[1 + \exp ika] - 2Cv \quad (5.23)$$

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

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

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (5.24)$$

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

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

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

**TODO!** figure

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

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

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

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

## 5.5 Chaîne 3D

## 5.6 Loi de Dulong et Petit

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

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U \quad (5.25)$$

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

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

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} \quad (5.26)$$

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

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) \quad (5.27)$$

$$= \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dp_{\mu}(\mathbf{R}) \quad (5.28)$$

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

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

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} \right) \quad (5.29)$$

Dans l'approximation harmonique, la dépendance en température de l'intégrale apparaissant dans 5.29 peut être extraite à partir d'un changement de variables :

$$\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \sqrt{\beta} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \beta^{\frac{3}{2}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (5.30)$$

$$\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \sqrt{\beta} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \beta^{\frac{3}{2}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (5.31)$$

On obtient alors :

$$\int d\Gamma e^{-\beta H} = \int d\Gamma \exp \left[ -\beta \left( \sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + U^{harm} \right) \right] \quad (5.32)$$

$$= e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \cdot I \quad (5.33)$$

Où  $I$  est une intégrale indépendante de la température. Par conséquent, elle ne contribue pas dans la dérivée en fonction de  $\beta$  quand on injecte 5.33 dans 5.29. On peut alors réduire la densité d'énergie thermique en :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \cdot cst \right) \quad (5.34)$$

$$= \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \quad (5.35)$$

$$= u^{eq} + 3nk_B T \quad (5.36)$$

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

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

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

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \quad (5.37)$$

$$= 3nk_B T \quad (5.38)$$

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

$$c_v^{molaire} = 5.96 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.39)$$

En pratique, la variation est légèrement différente, comme présentée sur la figure 5.2

On peut constater expérimentalement que :

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

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

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

**TODO!**

FIGURE 5.2 – Évolution de la capacité calorifique molaire de l'argon en fonction de la température, comparaison avec la loi de Dulong et Petit

## 6 Quantification : les phonons

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

$$\mathcal{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (6.1)$$

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

$$u = u_0 \cos kx \cos \omega t \quad (6.2)$$

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

$$\frac{1}{2}\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 \quad (6.3)$$

où  $\rho$  est la densité de masse.

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

$$\frac{1}{4}\rho V \omega^2 u_0^2 \sin^2 \omega t \quad (6.4)$$

à moyenne au cours du temps s'écrit :

$$\frac{1}{8}\rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (6.5)$$

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

$$u_0^2 = \frac{4 \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\rho V \omega} \quad (6.6)$$

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

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

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

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

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

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (6.7)$$

### 6.1 Dynamique, modes normaux, propriétés

### 6.2 Capacité calorifique des phonons

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

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

$$U_{res} = \sum_k \sum_p U_{k,p} = \sum_k \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p} \quad (6.8)$$

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

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau}\right) - 1} \quad (6.9)$$

L'énergie d'un assemblage d'oscillateurs harmoniques de fréquence  $\omega_{k,p}$  à l'équilibre thermique est donné par l'équation 6.8.

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

On obtient alors :

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad (6.10)$$

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

$$C_{res} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (6.11)$$

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

### 6.3 Densité d'états à une dimension

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

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

$$u_s = u(0) \exp(-i\omega_{k,p}t) \sim (ska) \quad (6.12)$$

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

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

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

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

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

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

TODO!

FIGURE 6.1 – BVK

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

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

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

$$k \in \left\{0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}\right\} \quad (6.13)$$

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

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

$$D_1(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{\frac{d\omega}{dk}} \quad (6.14)$$

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

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

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

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

$$\exp [i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp i [k_x(x + L) + k_y(y + L) + k_z(z + L)] \quad (6.15)$$

Avec :

$$k_x, k_y, k_z \in \left\{0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}\right\} \quad (6.16)$$

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

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



Ainsi, pour chaque type de polarisation,

$$N = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \left( \frac{4\pi k^3}{3} \right) \quad (6.17)$$

La densité d'états de chaque polarisation est :

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left( \frac{Vk^2}{2\pi^2} \right) \frac{dk}{d\omega} \quad (6.18)$$

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

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

$$\omega = vk \quad (6.19)$$

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

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (6.20)$$

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

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

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V} \quad (6.21)$$

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

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left( \frac{6\pi^2N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.22)$$

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

$$U = \int d\omega D\omega \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega \quad (6.23)$$

$$= \int_0^{\omega_D} d\omega \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \right) \left( \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} \right) \quad (6.24)$$

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

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{\tau}) - 1} \quad (6.25)$$

$$= \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (6.26)$$

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

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad (6.27)$$

Que l'on peut développer :

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.28)$$

L'énergie totale de phonons est alors :

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (6.29)$$

La capacité calorifique est trouvée facilement en différentiant l'expression 6.26. Alors :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1 \right)^2} \quad (6.30)$$

$$= 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (6.31)$$

La capacité calorifique de Debye peut être alors tracée :

**TODO!**

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

FIGURE 6.2 – capacité calorifique selon le modèle de Debye

#### 6.4.2 Einstein

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

$$U = N \langle x \rangle \hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (6.32)$$

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

$$C_v = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)^2} \quad (6.33)$$

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

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

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

## 6.4.3 haute température

6.4.4  $T^3$ 

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

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty \exp -sx \quad (6.34)$$

$$= 6 \sum_{s=1}^\infty \frac{1}{s^4} \quad (6.35)$$

$$= \frac{\pi^4}{15} \quad (6.36)$$

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

$$U = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3} \quad (6.37)$$

Ainsi, on peut écrire la capacité calorifique :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (6.38)$$

$$= 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (6.39)$$

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

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

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

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

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

**TODO!**

FIGURE 6.3 – représentation des modes excités sur l'ensemble des modes

## 6.5 *Corps noir*

ppp

# *7 Interactions phonons-phonons, problèmes des modèles harmoniques*

abc

## *7.1 Probabilité de transition*

abc

## *7.2 Forces anharmoniques*

abc

## *7.3 Conductivité thermique*

abc

## *7.4 Expansion thermique*



# 8 *Gaz de phonons*

sorte de conclusion de la partie 2. gaz classique ?









## *Index*