

propres σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} (conductivités principales) et par les trois angles d'Euler définissant, par rapport aux vecteurs de base du réseau, les directions propres du tenseur (axe principaux de l'ellipsoïde associé à $[\sigma]$).

Lorsque le cristal possède des axes de symétrie, le nombre de paramètres indépendants se réduit. Suivant le système cristallin, il en reste :

- 6 pour le système triclinique qui n'a aucun axe de symétrie.
- 4 pour le système monoclinique : σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} et l'angle orienté du premier axe propre avec l'axe **a** dans le plan (**a**, **c**), le deuxième coïncidant avec **b**.
- 3 pour le système orthorhombique : σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , les trois axes propres coïncidant avec **a**, **b** et **c**.
- 2 pour les systèmes rhomboédrique, quadratique et hexagonal : $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ et σ_{33} , le troisième axe étant le long de l'axe de symétrie (d'ordre 3, 4 ou 6 suivant le système) et les deux autres, dans le plan perpendiculaire, étant arbitraires.
- 1 pour le système cubique : $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$. Dans ce cas, et pour les grandeurs tensorielles de rang 2 seulement, le cristal paraît isotrope : les propriétés correspondantes ne varient pas avec la direction, de même que pour une propriété scalaire. Notons ici que lorsque l'on ne considère pas un monocristal, mais un échantillon formé d'un conglomerat de microcristaux (ou une poudre), celui-ci a des propriétés isotropes et l'on mesure pour une grandeur tensorielle d'ordre 2 la moyenne des éléments diagonaux, soit pour la conductivité :

$$\sigma = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad , \quad (8.4)$$

et ce, quel que soit le système cristallin.

Une autre propriété tensorielle d'ordre 2 est l'indice de réfraction du milieu. Il possède les mêmes propriétés de symétrie que la conductivité électrique. Rappelons que l'on appelle :

- biaxe : les cristaux à 3 indices différents (systèmes triclinique, monoclinique et orthorhombique).
- uniaxe : les cristaux à 2 indices différents (rhomboédrique, quadratique et hexagonal).
- isotrope : les cristaux à 3 indices égaux (cubique). Les autres propriétés des cristaux sont toutes caractérisées par un ordre tensoriel allant de 0 à 4. Citons :
 - 0 (propriété scalaire) : capacités calorifiques, masse volumique ;
 - 1 (propriété vectorielle) : moment dipolaire électrique ou magnétique ;
 - 2 : conductivités thermique et électrique, permittivité, susceptibilité magnétique, indice, dilatation thermique, vitesse du son ;
 - 3 : tenseur de piézoélectricité ;
 - 4 : tenseur d'élasticité.

Notons que, selon le groupe ponctuel, le nombre de paramètres indépendants d'un tenseur donné peut être réduit. En particulier, les propriétés tensorielles d'ordre 1 et 3 peuvent disparaître pour certains groupes : un cristal présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique.

8.3 Diffraction d'ondes par les cristaux

La structure des solides cristallins peut être déduite d'observations des figures de diffraction de rayons X, de faisceaux d'électrons ou de neutrons dont la longueur d'onde ($\lambda = h/p$ pour les particules matérielles) est de l'ordre des distances interatomiques, soit $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$.

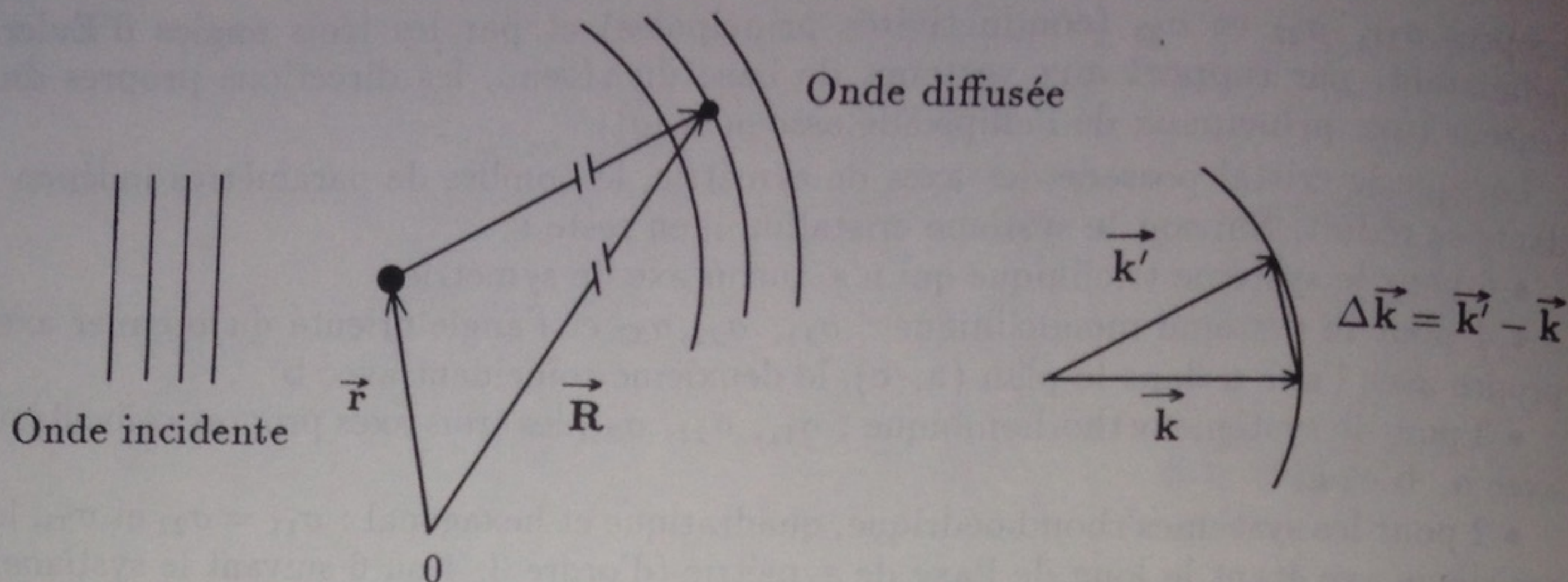


Figure 8.4

8.3.1 Théorie de von Laue (1912)

Lorsqu'une onde plane de fréquence ω , de vecteur d'onde \mathbf{k} ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) et d'amplitude

$$E(\mathbf{r}) = E_0 \exp [i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (8.5)$$

tombe sur un atome isolé situé en \mathbf{r} , celui-ci diffuse une onde de même fréquence qui, loin de l'atome, peut être assimilée à une onde sphérique d'amplitude au point \mathbf{R} (Fig. 8.4) :

$$\begin{aligned} e(\mathbf{R}) &= E(\mathbf{r}) f(\mathbf{k}') \frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \\ &= \frac{E_0}{R} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} \times f(\mathbf{k}') \times e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} ; \end{aligned} \quad (8.6)$$

dans cette expression, \mathbf{k}' est un vecteur de même module que \mathbf{k} orienté dans la direction d'observation et $f(\mathbf{k}')$ est le *facteur de diffusion* dépendant de la direction d'observation et de la nature de l'atome.

Lorsque cette onde plane tombe sur un cristal, l'amplitude totale diffractée par l'ensemble des atomes du cristal est la somme des amplitudes diffusées par chaque atome et a pour expression

$$e(\mathbf{R}) = \frac{E_0}{R} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} \times F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (8.7)$$

avec

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}') e^{i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}) . \quad (8.8)$$

Le facteur F , obtenu par sommation sur toutes les positions \mathbf{r} données par (8.2), s'appelle *facteur de structure* du cristal et détermine l'intensité diffractée par le cristal dans une direction donnée. Utilisant (8.2), il se sépare en deux facteurs

$$F = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \Delta \mathbf{k} \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c})} \times \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{k}') e^{i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} = F_r \times F_m , \quad (8.9)$$

le premier F_r dépendant seulement du réseau, le second F_m relatif au contenu de la maille. Faisons l'étude séparée de ces deux termes.

8.3.2 Réseau réciproque

Le terme F_r caractéristique du réseau peut se factoriser en trois facteurs du type

$$\sum_{n_1} \exp(in_1 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$$

contenant chacun un grand nombre de termes. Si alors $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ vaut $2\pi h_1$ où h_1 est un entier, ce facteur sera non nul. Dans le cas contraire, chaque terme de la somme correspondra à un déphasage différent des autres et, en définitive, F_r sera nul.

En conséquence, le cristal ne pourra diffracter que dans les directions $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k}$ telles que :

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h_1 ; \quad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = 2\pi h_2 ; \quad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = 2\pi h_3 , \quad (8.10)$$

où h_1 , h_2 et h_3 sont trois entiers. On peut résoudre en $\Delta \mathbf{k}$ ces trois conditions et on vérifie que

$$\Delta \mathbf{k} = h_1 \mathbf{A} + h_2 \mathbf{B} + h_3 \mathbf{C} \quad (8.11)$$

avec

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{\tau} \mathbf{b} \times \mathbf{c} ; \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{\tau} \mathbf{c} \times \mathbf{a} ; \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{\tau} \mathbf{a} \times \mathbf{b} \quad (8.12)$$

où $\tau = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$ représente le volume de la maille considérée du réseau. La diffraction n'aura donc lieu que si le vecteur $\Delta \mathbf{k}$ joint deux nœuds d'un réseau engendré par les vecteurs \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} et appelé réseau réciproque du réseau cristallin.

8.3.3 Facteur de structure de la maille

Le facteur F_r discuté ci-dessus permet de déterminer toutes les directions de diffraction permises. Le facteur de structure F_m définit, quant à lui, l'intensité de l'onde diffractée dans ces directions, les facteurs $f_\alpha(\mathbf{k}')$ étant relatifs aux atomes de la maille. L'existence d'éléments de symétrie dans la maille peut conduire à une intensité nulle dans certaines directions permises par le réseau.

8.3.4 Propriétés du réseau réciproque

Considérons un réseau réel et son réseau réciproque. Soit un vecteur \mathbf{N} définissant un nœud de ce dernier :

$$\mathbf{N} = h_1 \mathbf{A} + h_2 \mathbf{B} + h_3 \mathbf{C}$$

tel que les entiers h_1 , h_2 et h_3 soient premiers entre eux et considérons le produit scalaire de ce vecteur avec l'ensemble des vecteurs \mathbf{n} définissant tous les nœuds du réseau direct (8.1), soit

$$\begin{aligned} \mathbf{N} \cdot \mathbf{n} &= (h_1 \mathbf{A} + h_2 \mathbf{B} + h_3 \mathbf{C}) (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) \\ &= 2\pi (h_1 n_1 + h_2 n_2 + h_3 n_3) . \end{aligned}$$

Comme h_1 , h_2 et h_3 sont premiers entre eux, un théorème d'arithmétique montre que l'expression entre parenthèses, prend toutes les valeurs entières lorsque n_1 , n_2 et n_3 varient. Il s'ensuit que tous les nœuds du réseau réel se projettent sur \mathbf{N} en des points équidistants (Fig. 8.5) : ils sont contenus dans des plans perpendiculaires à \mathbf{N} distants de

$$d = 2\pi / |\mathbf{N}| . \quad (8.13)$$

Ces plans forment la famille de plans réticulaires notée $(h_1 \ h_2 \ h_3)$, d'indices de Miller h_1 , h_2 et h_3 et d'équation

$$h_1 x_1 + h_2 x_2 + h_3 x_3 = n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

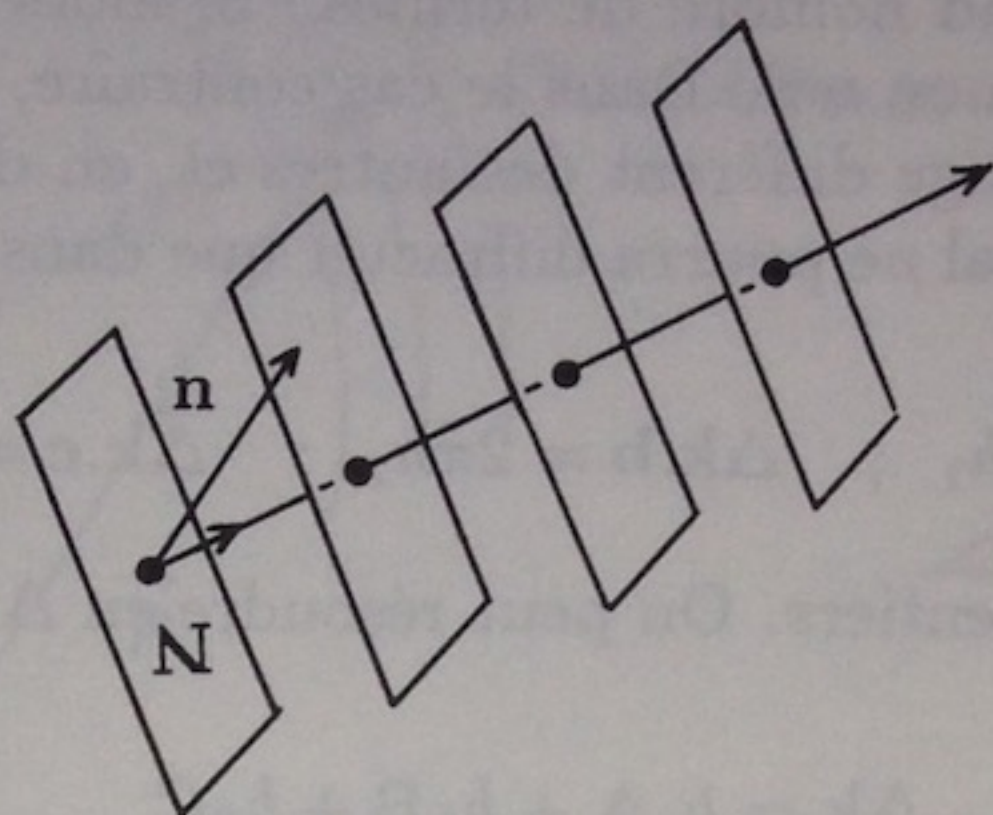


Figure 8.5

dans le système d'axes \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Ils coupent les axes du cristal en des points d'abscisses respectives n/h_1 , n/h_2 et n/h_3 et sont perpendiculaires à la direction notée $[h_1 \ h_2 \ h_3]$ du réseau réciproque.

La notion de réseau réciproque est très importante en physique du solide. En effet les vecteurs \mathbf{A} , \mathbf{B} et \mathbf{C} , ayant les dimensions d'un vecteur d'onde, interviendront dans l'étude de la propagation d'ondes dans les cristaux. Ainsi la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque, appelée première zone de Brillouin, joue un rôle essentiel, par exemple dans la théorie des bandes d'énergie des électrons (Ch. 11).

8.3.5 Condition de Bragg

W.L. Bragg (1912) a donné une interprétation simple de la condition de diffraction (8.11). Considérons une famille de plans réticulaires $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ et supposons qu'une onde incidente se réfléchit sur chaque plan comme sur un miroir (Fig. 8.6). L'onde réfléchie n'aura une intensité non nulle que si les contributions de deux plans consécutifs sont en phase, c'est-à-dire si l'on a la condition de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8.14)$$

Cette condition, qui peut encore s'écrire

$$|\Delta \mathbf{k}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d} n \quad ,$$

montre que $\Delta \mathbf{k}$, orthogonal au plan réticulaire, est égal à $n\mathbf{N}$ avec $\mathbf{N} = h_1\mathbf{A} + h_2\mathbf{B} + h_3\mathbf{C}$ et donc est un vecteur du réseau réciproque.

Il apparaît sur la formule de Bragg que, pour une famille de plans réticulaires donnée, une onde n'est diffractée que pour un petit nombre d'orientations du cristal. Il s'ensuit que lorsque le cristal est orienté arbitrairement, il n'y a pas de diffraction, d'où des méthodes telles que celle du cristal tournant ou celle des poudres pour obtenir les figures de diffraction des cristaux.

8.4 Vibrations dans les cristaux. Phonons

8.4.1 Cristal monoatomique à une dimension

Nous étudierons tout d'abord un modèle de cristal à une dimension qui nous permettra de dégager les propriétés essentielles des mouvements vibratoires des substances cristallines réelles.