

Chapitre 1

Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque

Lorsque les atomes sont liés les uns aux autres par les liaisons chimiques, on observe qu'ils ont des distances à l'équilibre bien définies déterminées par la condition que leur énergie totale soit minimum. Dans un solide ce minimum est atteint lorsque tous les atomes sont dans un environnement identique, ce qui conduit à l'arrangement périodique tridimensionnel, c'est-à-dire à un **état cristallin**. L'existence de la périodicité simplifie considérablement la description théorique d'un solide. Bien qu'un solide réel ne possède jamais une périodicité parfaite, on fait l'hypothèse de la périodicité et on traite les défauts comme une perturbation du solide parfait.

L'opposé de l'état cristallin est **l'état amorphe**. C'est un état dans lequel **l'ordre à longue distance** est perdu, mais dans lequel subsiste un **ordre à courte distance**. Les verres, les céramiques, les polymères, des métaux très rapidement trempés depuis l'état liquide, des couches évaporées sur un substrat refroidi, sont amorphes. L'étude de l'état amorphe est importante, c'est un domaine de recherche très actif, cependant la description des amorphes est difficile à cause du manque de périodicité. Les études montrent cependant que plusieurs propriétés des solides cristallins se retrouvent dans les amorphes, ce qui indique que de nombreuses propriétés, électroniques en particulier, sont largement déterminées par l'ordre à courte distance. Nous n'en parlerons pas ici.

1.1 La nature des liaisons dans un solide

Avant de discuter la structure des cristaux, nous allons discuter les différents mécanismes qui créent les liaisons entre les atomes d'un solide. Nous allons rencontrer des scénarios très différents, comme des liaisons ioniques, covalentes, la liaison métallique, ou encore les liaisons de type van der Waals. Ces cas sont idéalisés, souvent les liaisons sont un mélange de ces différents scénarios. Par exemple, dans les métaux de transition la liaison est une combinaison de métallique et covalente. Comme en général en Chimie, uniquement une partie des électrons, notamment les électrons de valence, participent à la liaison. Ces électrons sont dans les couches électroniques les plus éloignées du noyau de l'atome. Les électrons de cœur sont beaucoup plus fortement liés au noyau et plus proches à celui ci. Leurs énergies et fonctions d'onde sont peu ou pas modifiées par la formation de la liaison avec les atomes au voisinage.

La Fig. 1.1 montre le tableau périodique des éléments avec leur configuration atomique, spécifiant les électrons de valence. Ce tableau donne également leur structure cristalline, la constante du réseau et leur température de fusion, la température de Debye est relié au propriétés thermiques traitées au chapitre 3.

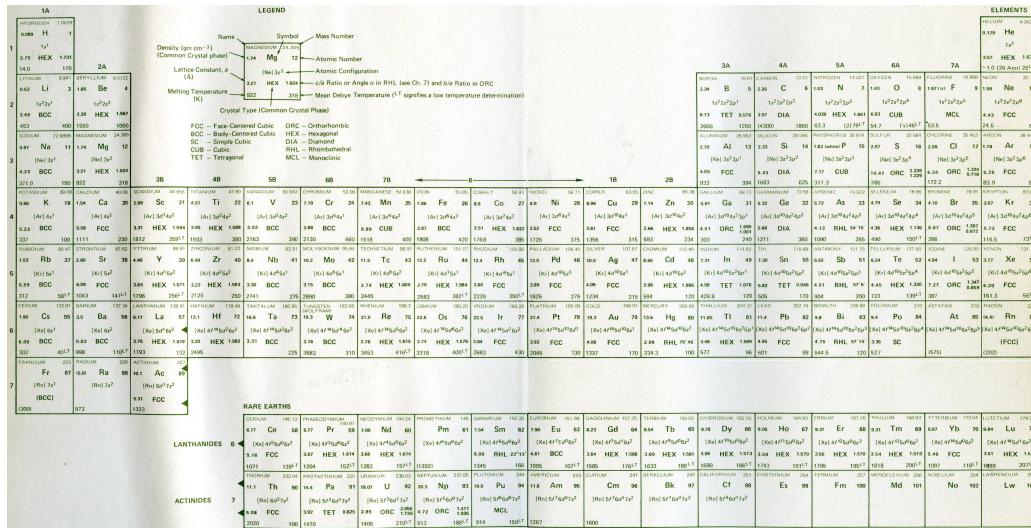


FIGURE 1.1 – Tableau périodique des éléments (source Ashcroft & Mermin).

1.1.1 Les forces attractives et répulsives

Toute liaison stable entre deux ou plusieurs atomes, soit dans une molécule ou dans notre cas d'un solide, demande la présence de deux forces. La force attractive est nécessaire pour créer une liaison et nous allons discuter de ces forces aux origines différentes dans les sous sections suivantes. Une force répulsive est nécessaire pour empêcher les atomes de se rapprocher trop. Le potentiel inter-atomique résultant peut être écrit

$$\phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad A, B > 0, \quad n, m \in \mathbb{N}, \quad (1.1)$$

où r est la distance entre les atomes et $n > m$, tel que la partie répulsive domine à courte distance, parfois c'est obtenu en supposant un potentiel répulsif exponentiel. Ce potentiel et la force résultante sont montrés dans la Fig. 1.2. La force répulsive à courte distance est créée par le principe d'exclusion de Pauli. Pour un recouvrement important des nuages d'électrons appartenant à deux atomes, les fonctions d'ondes doivent changer pour former des fonctions d'ondes orthogonales, car le principe de Pauli interdit d'avoir plus qu'un électron dans le même état quantique. Cette orthogonalisation coûte beaucoup d'énergie résultant dans une répulsion forte à courte distance.

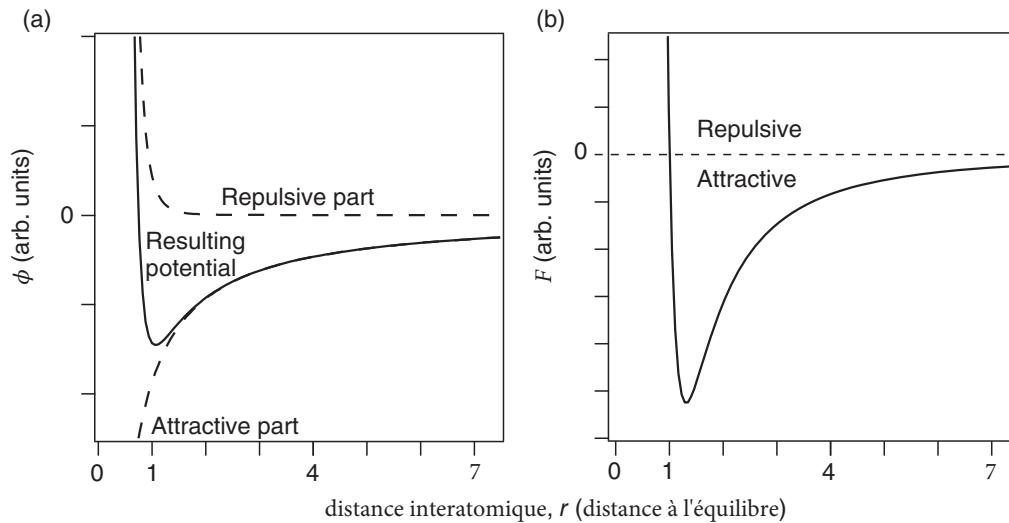


FIGURE 1.2 – (a) Potentiel inter-atomique typique selon Eq. 1.1 avec $n = 6$ et $m = 1$. (b) La force résultante $F = -\nabla\phi(\mathbf{r})$.

1.1.2 Liaisons ioniques

Une liaison ionique implique le transfert d'électrons d'un atome électropositif à un atome électronégatif. La force de liaison est l'attraction de Coulomb entre les deux ions résultants. La création d'un ion coûte de l'énergie. Dans le cas du NaCl, l'énergie d'ionisation du Na est 5.1 eV et l'affinité du Cl pour un électron est 3.6 eV. Le coût net pour la création d'une paire Na^+ et Cl^- à grande distance entre les ions est $5.1 - 3.6 = 1.5$ eV. Le gain d'énergie est donné par l'attraction de Coulomb entre les deux ions. Pour la distance des deux ions dans le réseau du NaCl de $a = 0.282$ nm l'énergie de Coulomb entre les deux ions est $E = -e^2/4\pi\epsilon_0 a = -5.1$ eV. Donc l'énergie totale d'une molécule de NaCl à cette distance hypothétique est -3.6 eV par rapport aux deux atomes neutres séparés d'une distance infinie.

Nous pouvons calculer le gain d'énergie electrostatique pour la structure cristalline du NaCl. Il suffit d'identifier le nombre de voisins, leur charge, et leur distance. Ceci donne une série avec des contributions qui deviennent de plus en plus faibles avec la distance des atomes considérés. Un ion de Na^+ a 6 voisins de Cl^- à la distance a donnée en haut. Ceci donne un énergie electrostatique de $-6e^2/4\pi\epsilon_0 a$, ensuite il y a 12 Na^+ à une distance $\sqrt{2}a$ augmentant l'énergie d'un montant $+12e^2/4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}a$, suivi par 8 ions Cl^- qui diminuent l'énergie totale, etc. C'est une série qui converge lentement. On trouve

$$E(\text{Na}) = \left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots\right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -1.748 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -M_d \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}. \quad (1.2)$$

M_d s'appelle constante de **Madelung**. Elle est spécifique pour une structure donnée, pour CsCl elle est 1.763, pour cubique ZnS 1.638. Pour calculer l'énergie electrostatique par mole d'un solide de NaCl nous devons multiplier par le nombre d'Avogadro, par 2 car nous avons Na et Cl dans le réseau, et diviser par 2 pour ne pas compter les liaisons à double. Donc le gain d'énergie electrostatique pour la formation d'un mole de NaCl est $-N_A 1.748e^2/4\pi\epsilon_0 a$. Notons que $M_d > 1$ signifie que le gain d'énergie du solide est plus grand que celle d'un dimère de Na^+ et Cl^- à la distance a . La vraie molécule de NaCl a une distance entre les ions différente ($a = 0.236$ nm), mais il reste valable que la formation d'un cristal de NaCl est avantageux par rapport à la formation de molécules NaCl isolées. Les grains de sel de cuisine sont très stables, et souvent un grain entier est un mono-crystal parfait.

Nous pouvons identifier les contributions suivantes dans le bilan d'énergie de la formation d'un solide. L'énergie cohésive est la différence d'énergie entre

le solide et ses atomes isolés. Pour un cristal ionique on a vu en haut dans l'exemple du NaCl comment calculer l'énergie électrostatique du réseau, ainsi que l'énergie nécessaire pour la création des ions. L'énergie de cohésion est la différence des deux. Pour le calcul de l'énergie électrostatique du réseau nous avons utilisé la distance interatomique à l'équilibre. Son calcul implique la mécanique quantique surtout pour la partie répulsive du potentiel. La partie répulsive est à l'origine du fait que le minimum du potentiel pour une distance interatomique donnée est plus faible que le potentiel de Coulomb (typiquement de 10 %). La Fig. 1.2 montre bien que le minimum de ϕ est un peu moins profond que l'interaction attractive toute seule. La liaison ionique est très forte, l'énergie de cohésion des cristaux ioniques est de plusieurs eV.

1.1.3 Liaisons covalentes

La liaison covalente implique le partage réel d'électrons de valence entre les atomes. Le cas le plus simple est la molécule d'hydrogène. Dans les solides ce type de liaison est souvent trouvé pour les éléments avec une couche externe (ou de valence) remplie à moitié. Un exemple est le carbone ($2s^2$, $2p^2$) qui forme les solides diamant et graphite en 3D, en 2D le graphène ; les couches 2D enroulées donnent lieu aux nanotubes de carbone, et aux molécules Buckminster Fullerene C₆₀ lorsque elle sont repliées sphériquement. Les liaisons covalentes du diamant sont construites d'une combinaison linéaire de l'orbitale 2s avec les 3 orbitales 2p. Cela donne lieu à 4 orbitales sp^3 qui protrudent dans une géométrie tétragonale de l'atome de carbone. Dans graphite et graphène, ainsi que dans les molécules C₆₀ et nanotubes de carbone, l'orbitale 2s est combinée uniquement avec 2 orbitales 2p, donnant lieu à 3 orbitales sp^2 se trouvant dans un plan et séparées entre elles de 120°. Il reste une orbitale p perpendiculaire au plan. Cette combinaison linéaire d'orbitales révèle une caractéristique importante de la liaison covalente, elle est fortement directionnelle. En plus, ce type de liaison est très stable et l'énergie cohésive est de plusieurs eV par atome ($E_{coh,\text{diamant}} = 7.37 \text{ eV}$, $E_{coh,\text{Si}} = 4.63 \text{ eV}$).

1.1.4 Liaisons métalliques

Dans le métaux les électrons de valence sont éloignés des coeurs ioniques des atomes (un cœur ionique est le noyau plus les électrons de cœur, il est positivement chargé). Contrairement aux cristaux ioniques, il n'y a pas d'ions électronégatifs qui les lient. Donc les électrons de valence sont délocalisés et

migrent entre les coeurs ioniques du réseau. Ces électrons de valence délocalisé sont impliqués dans la conduction électrique, ainsi on parle d'électrons de conduction. On s'attend à ce que les métaux se forment d'éléments avec une énergie d'ionisation petite. Néanmoins, la délocalisation de l'électron coute de l'énergie qui doit être plus que compensée par la formation de la liaison métallique. Une façon de comprendre de qualitativement d'où vient l'énergie de liaison métallique est de considérer l'énergie cinétique des électrons $\hat{E}_{\text{cin}} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2 m_e$. L'élément de matrice $\langle \Psi | \hat{E}_{\text{cin}} | \Psi \rangle$ mesure l'énergie cinétique proportionnelle à la courbure de la fonction d'onde. Pour un électron localisé à un atome cette courbure est beaucoup plus grande que celle d'un électron presque libre dans un métal.

L'autre contribution à l'énergie est l'énergie potentielle. On pourrait conclure que le potentiel électrostatique ressenti par un seul électron dans un solide métallique est proche de zéro car il y a presque autant d'électrons que d'ions, avec des charges qui se compensent. Mais chaque électron ressent un potentiel attractif. La raison est le principe de Pauli interdisant à deux électrons du même spin d'être au même endroit. Donc les électrons s'évitent. Cet effet est encore renforcé par l'interaction de Coulomb entre les électrons. Par conséquent, chaque électron ressent l'énergie potentielle des coeurs ioniques. Donc la liaison dans un cristal ne diminue pas beaucoup l'énergie potentielle des électrons de valence, leur énergie cinétique est diminuée ce qui crée la liaison.

Les métaux préfèrent des structures cristallines denses. La liaison métallique n'est pas directionnelle et des structures denses permettent le recouvrement maximal des orbitales de valence des atomes et ainsi la délocalisation et le gain en énergie cinétique. Ces structures maximisent aussi le nombre de plus proches voisins pour un atome donné résultant en des états fortement délocalisés. Typiquement, la liaison métallique n'est pas aussi forte que les liaisons ioniques et covalentes, mais l'énergie cohésive reste quelques eV par atome ($E_{\text{coh,Mg}} = 1.51$ eV, $E_{\text{coh,Al}} = 3.39$ eV). Une énergie cohésive plus importante est trouvée dans les métaux de transition. Ce sont des métaux avec des électrons de conduction fournis comme dans les autres métaux par les couches atomiques s et p , mais auxquelles se rajoutent des couches d partiellement remplies. Ceci donne lieu à une liaison mixte. Les électrons s et p deviennent des électrons de conduction délocalisés et les électrons d restent localisés et participent à une liaison covalente. Des exemples sont Fe, Co, Ni dans la troisième rangé du tableau périodique ($E_{\text{coh,Fe}} = 4.28$ eV, $E_{\text{coh,Co}} = 4.39$ eV, $E_{\text{coh,Ni}} = 4.44$ eV).

1.1.5 Liaisons van der Waals

La liaison de van der Waals naît de fluctuations quantiques de la densité de charge autour des atomes. Un atome de gaz rare avec une couche électronique entièrement remplie peut ainsi être regardé comme dipôle fluctuant. Le champ électrique variable créé par ce dipôle fluctuant peut polariser des atomes à proximité créant un deuxième dipôle. L'interaction entre deux dipôles est attractive donnant lieu à une liaison. Ce type de liaison est présente entre tous les atomes, mais elle est beaucoup plus faible que la liaison ionique, covalente, ou métallique. Les énergies de liaison van der Waals typiques sont de l'ordre de quelques meV. Elle est observable uniquement dans les cristaux de gaz rares et ces cristaux de van der Waals pures sont stables uniquement à très basse température.

1.2 Réseaux de Bravais

Un **réseau de Bravais** est l'ensemble des points dont le vecteur position est donné par

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.3)$$

où $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont 3 vecteurs non situés dans le même plan et n_1, n_2, n_3 sont des entiers (positifs ou négatifs). Les vecteurs \mathbf{a}_i sont dits **vecteurs primitifs**. Il faut remarquer qu'il y a plusieurs choix possibles de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais donné.

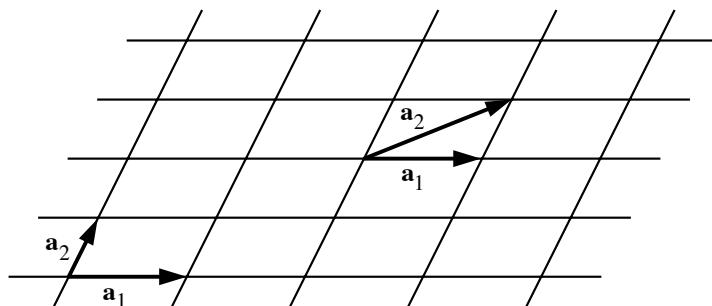


FIGURE 1.3 – Réseau de Bravais à deux dimensions. Deux choix possibles de vecteurs primitifs sont indiqués.

Une **cellule (ou maille) primitive** est un volume de l'espace qui, lorsqu'il est translaté par tous les vecteurs \mathbf{R} d'un réseau de Bravais, remplit exactement l'espace sans recouvrement. Il y a plusieurs choix possibles, mais toute cellule primitive ne peut contenir qu'un point du réseau de Bravais, ainsi le volume v de la cellule primitive est relié à la densité n de points du réseau par

$$v = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3) = \frac{1}{n} \quad (1.4)$$

Le volume d'une cellule primitive est indépendant du choix de la cellule.

Dans le cas des réseaux cubiques (par ex. b.c.c. et f.c.c.) on a souvent avantage à choisir, au lieu d'une cellule primitive, une **cellule conventionnelle**, qui rend mieux compte de la symétrie du réseau (voir § 1.3).

La **cellule de Wigner-Seitz** autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est plus proche de ce point que de n'importe quel autre point du réseau. La cellule de Wigner Seitz est une cellule primitive, elle possède de plus la symétrie du réseau de Bravais.

On l'obtient en traçant des lignes qui connectent le point du réseau considéré à tous les autres et en traçant les plans bissecteurs de chaque ligne. Le plus petit polyèdre contenant le point considéré et limité par les plans bissecteurs est la cellule de Wigner-Seitz. Nous donnons dans la Fig. 1.4 un exemple à deux dimensions.

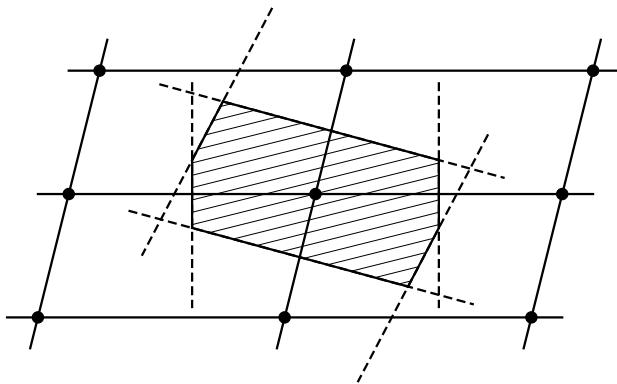


FIGURE 1.4 – Cellule de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais à deux dimensions.

Une **structure cristalline** est un réseau de Bravais avec une base. La base peut être formée de un ou de plusieurs atomes. La Fig. 1.5 montre le

réseau de graphène. Les atomes de C forment une structure de nid d'abeille, chaque atome a trois voisins. Le réseau de Bravais est hexagonale. La base a deux atomes.

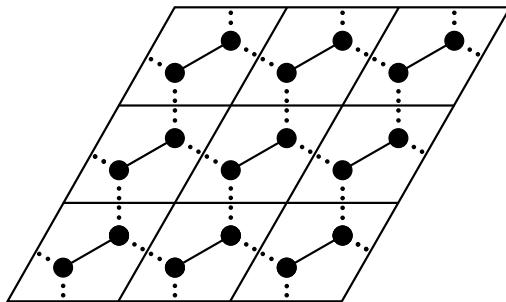


FIGURE 1.5 – Le réseau nid d'abeille du graphène dérive d'un réseau de Bravais hexagonal avec une base formée de deux atomes.

1.3 Exemples de structures cristallines simples souvent rencontrées

La structure f.c.c

La structure cubique face centrée (fcc = face centered cubic) appartient à l'une des 14 classes de symétrie des réseaux de Bravais. Chaque atome de la structure est entouré de 12 plus proches voisins. Le nombre de plus proches voisins dans un réseau est ce que l'on note le **nombre de coordination**. Le nombre de coordination 12 correspond à l'empilement le plus compact de sphères. Dans un plan le nombre de sphères plus proches voisines est de 6, il y en a encore 3 dans chacun des plans situés au-dessus et au-dessous. Les plans compacts de la structure f.c.c. sont représentés dans la Fig. 1.6, ce sont des plans [111]. Ils correspondent aux plans A, B et C obtenus en empilant des sphères (voir Fig. 1.7). Il faut remarquer que chaque plan compact a deux types de sites où l'on peut placer une sphère (voir Fig. 1.7). La structure f.c.c. est obtenue en plaçant une couche de sphères sur l'un des sites possibles et la couche suivante sur l'autre site, on parle d'empilement ABC. Les métaux Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al cristallisent dans la structure f.c.c.

La Fig. 1.8 indique quels sont les vecteurs primitifs du réseau f.c.c., le volume de la cellule primitive est égal à $a^3/4$.

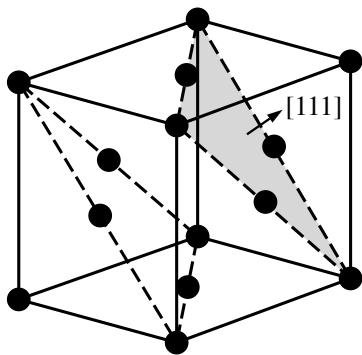


FIGURE 1.6 – La structure f.c.c., les plans compacts sont indiqués par les lignes en traits interrompus.

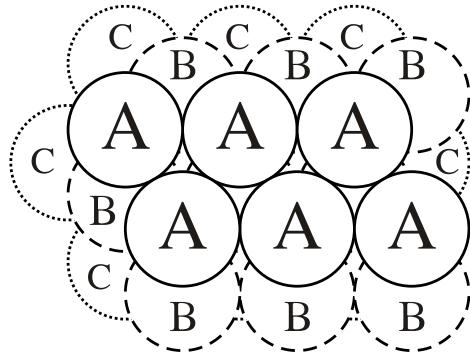


FIGURE 1.7 – Les couches compactes de la structure f.c.c. avec l'empilement des sphères dans la séquence ABC

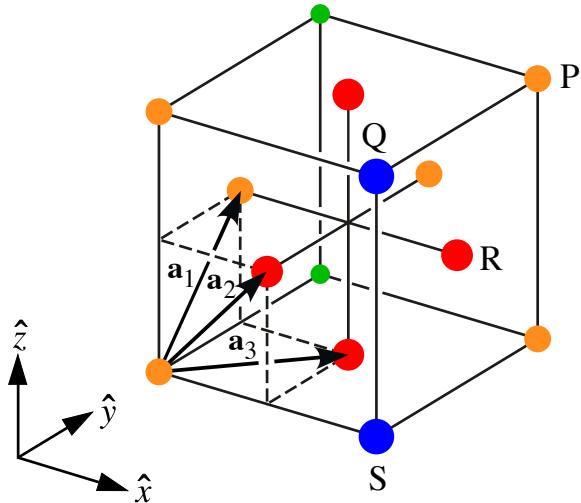


FIGURE 1.8 – Vecteurs primitifs du réseau f.c.c. Le volume de la cellule primitive est égal au quart du volume a^3 de la cellule conventionnelle. \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} sont les vecteurs unités.

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y})\end{aligned}$$

La cellule de Wigner-Seitz du réseau f.c.c. est donnée dans la Fig. 1.9. Il faut remarquer que le cube entourant la cellule **n'est pas** le cube conventionnel de la Fig. 1.8, mais un cube dans lequel les points du réseau sont au centre du cube et au milieu des 12 arêtes. Chacune des 12 faces est perpendiculaire à la ligne joignant le point central à un point au milieu d'une arête.

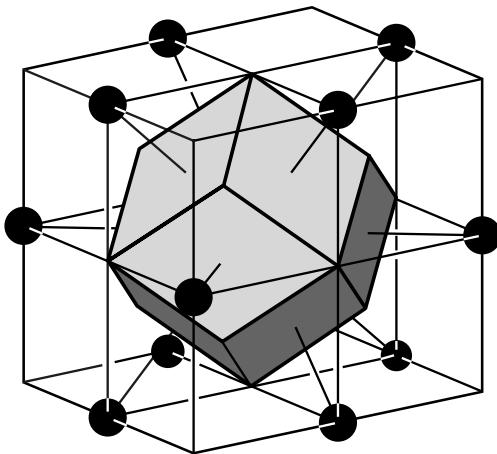


FIGURE 1.9 – Cellule de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique face centrée (f.c.c.).

La structure h.c.p.

La structure hexagonale compacte (hcp = hexagonal closed packed) s'obtient lorsque les plans compactes sont empilés dans la séquence ABAB ... Elle ne correspond pas à un réseau de Bravais, à la cellule primitive hexagonale il faut ajouter une base formée de deux atomes. La structure h.c.p. est donnée par deux réseaux de Bravais hexagonaux simples, intercalés et déplacés de $\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{c}$ l'un par rapport à l'autre (Fig. 1.10).

Comme pour la structure f.c.c., le nombre de coordination est 12. Les métaux importants qui cristallisent dans cette structure sont Zn, Cd, Be, Ti, Co Mg, Re, Ru, Os et le graphite.

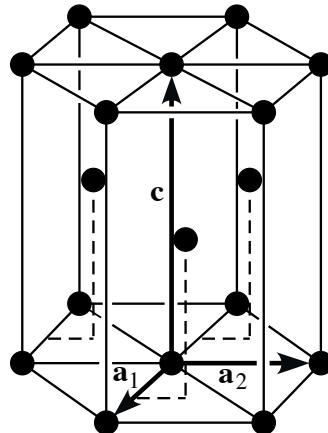


FIGURE 1.10 – Structure hexagonale compacte avec vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 de longueur a formant un angle de 120° , l'axe \mathbf{c} est perpendiculaire au plan formé par \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Les 2 atomes de la base sont indiqués, un atome est à l'origine, l'autre atome est à la position $\mathbf{r} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{c}$. Pour la structure hcp idéale $c = 1.633 a$.

La structure b.c.c

La structure cubique centrée (b.c.c. = body centered cubic) a un nombre de coordination égal à 8, de ce point de vue elle apparaît moins favorable pour les métaux, dont les liaisons sont non directionnelles, que la structure f.c.c. dont le nombre de coordination est 12. Cependant il ne faut pas négliger l'effet des second plus proches voisins, qui ne sont pas beaucoup plus éloignés que les proches voisins pour la structure b.c.c. ($a\sqrt{3}/2$ et a). Un ensemble "symétrique" de vecteurs de translation primitifs est donné dans la Fig. 1.11

La cellule de Wigner-Seitz du réseau b.c.c. est donnée dans la Fig. 1.12, c'est un octaèdre tronqué. Le cube entourant la cellule de Wigner-Seitz est un cube conventionnel. Les faces hexagonales sont perpendiculaires au milieu de la ligne joignant le point central aux sommets du cube. Les faces carrées sont perpendiculaires à une ligne joignant le centre du cube à chacun des centres des 6 cubes voisins.

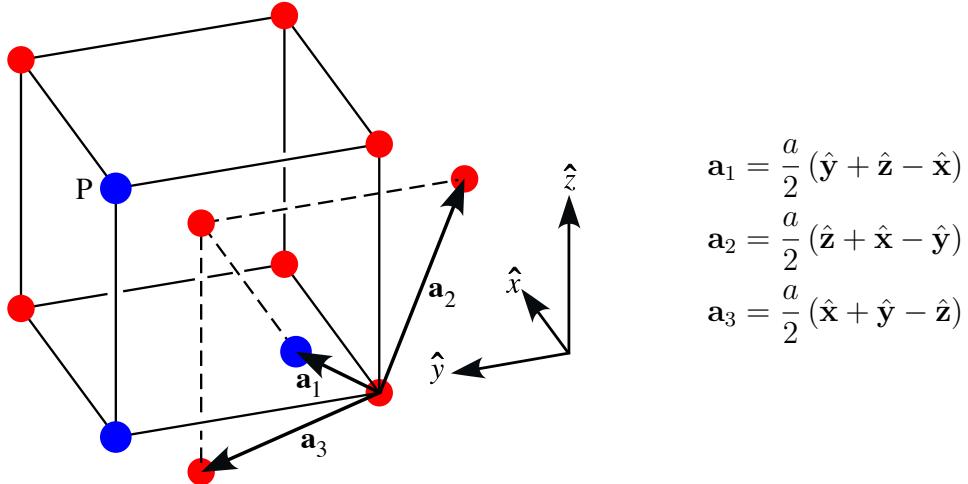


FIGURE 1.11 – Structure cubique centrée. Un ensemble "symétrique" de vecteurs primitifs est indiqué. Le volume de la cellule primitive est égal à la moitié du volume de la cellule conventionnelle. $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ sont les vecteurs unités.

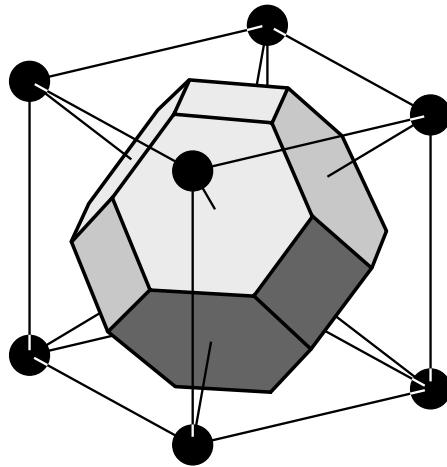


FIGURE 1.12 – Cellule de Wigner-Seitz d'un réseau cubique centré.

La structure diamant

Dans la structure diamant chaque atome est entouré de 4 plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures f.c.c. déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. La position de l'origine de la se-

conde structure f.c.c. par rapport à l'origine de la première est $(1/4, 1/4, 1/4)$ – voir Fig. 1.13. Le diamant cristallise dans cette structure, mais aussi le Si, Ge, α -Sn.

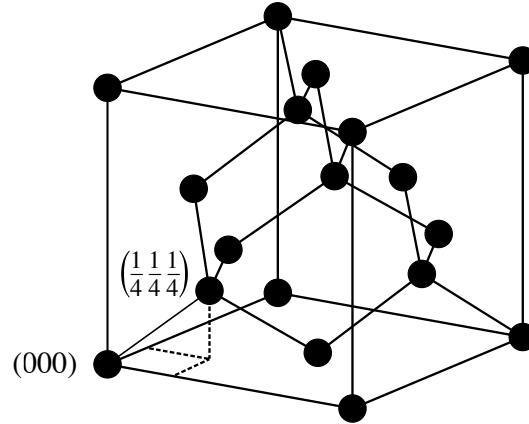


FIGURE 1.13 – La structure diamant. Cette structure est typique des éléments de la colonne IV du tableau périodique, mais aussi des composés III – V dans lesquels les sites $(0,0,0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ sont occupés par différents types d'atomes. On parle dans ce cas de structure Zinc blende (ZnS structure)

1.4 Réseau direct et réseau réciproque

A un réseau de Bravais donné (ou réseau direct), on associe le **réseau réciproque**, formé de l'ensemble des vecteurs \mathbf{G} tels que

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (1.5)$$

où \mathbf{R} est un vecteur du réseau de Bravais donné en Eq. (1.3).

Cette définition est étroitement reliée à la symétrie de translation du réseau de Bravais. Considérons pour le montrer une grandeur $\rho(\mathbf{r})$ invariante par translation d'un vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais, soit

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

Cette fonction périodique peut être décomposée en série de Fourier, soit

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.7)$$

La condition (1.6) implique que les vecteurs \mathbf{G} de (1.7) satisfont la condition (1.5).

Montrons que l'on peut décomposer \mathbf{G} en la somme de 3 vecteurs tels que

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3 \quad (1.8)$$

où h, k, ℓ sont des entiers. On vérifie, en remplaçant (1.8) dans (1.5), que pour un choix arbitraire de \mathbf{R} , la définition (1.5) de \mathbf{G} ne peut être satisfaites que si

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.9)$$

Les 3 vecteurs primitifs $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ que nous avons ainsi définis génèrent le réseau réciproque. Ils sont donnés par les expressions,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} + \text{perm. cyclique} \quad (1.10)$$

On peut montrer que les propriétés de symétrie du réseau réciproque sont les mêmes que celles du réseau direct. Le réseau réciproque appartient au même groupe ponctuel que le réseau de Bravais.

A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. 1.14 les vecteurs primitifs du réseau réciproque dans le cas d'un réseau de Bravais oblique à deux dimensions.

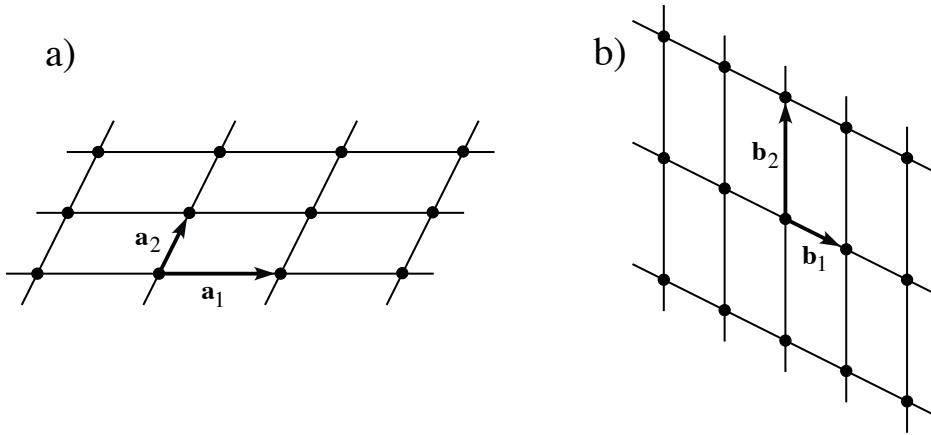


FIGURE 1.14 – a) Réseau direct oblique à 2 dimensions et b) son réseau réciproque. Les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont respectivement perpendiculaires à \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_1 . Leur longueur (en cm^{-1}) est telle que $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi$.

Dans le cas d'un cristal de **volume fini** V comportant N_i cellules primitives dans la direction \mathbf{a}_i ,

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad \text{où} \quad 0 \leq n_i \leq N_i$$

Le volume V est tel que

$$V = (N_1 \mathbf{a}_1) \cdot (N_2 \mathbf{a}_2 \wedge N_3 \mathbf{a}_3) = \underbrace{N_1 N_2 N_3}_{N} v$$

Le volume d'une cellule primitive du réseau réciproque est donné, en remplaçant les \mathbf{b}_i par leur expression (1.10),

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{(2\pi)^3}{V/N} \quad (1.11)$$

Il est utile de noter que dans l'expression (1.8), les entiers h, k, ℓ peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre $+\infty$ et $-\infty$, même si le volume V est fini.

1.5 Les zones de Brillouin

La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles (voir chap. 2 et 3) ou électroniques (voir chap. 5) d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

1.5.1 1^{ère} zone de Brillouin

La **1^{ère} zone de Brillouin** est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point \mathbf{G}_0 du réseau réciproque (généralement $\mathbf{G}_0 = (0, 0, 0)$) que de n'importe quel autre point \mathbf{G} . On peut la construire en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant \mathbf{G}_0 à un point \mathbf{G} quelconque du réseau réciproque.

Dans le cas d'un réseau direct carré à deux dimensions, soit $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ et $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$, les vecteurs $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ du réseau réciproque sont donnés par

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

On obtient la zone de Brillouin représentée dans la Fig. 1.15.

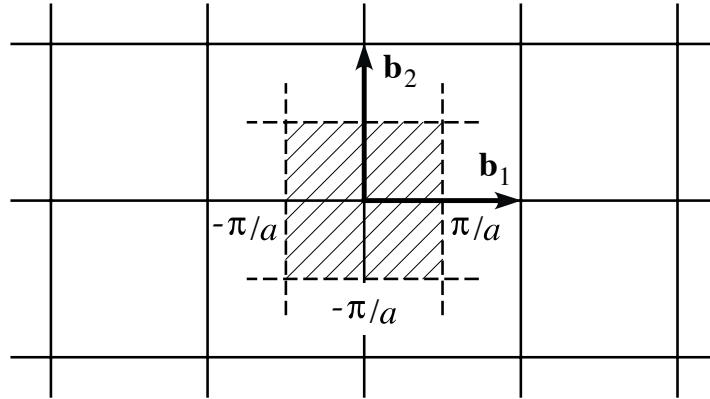
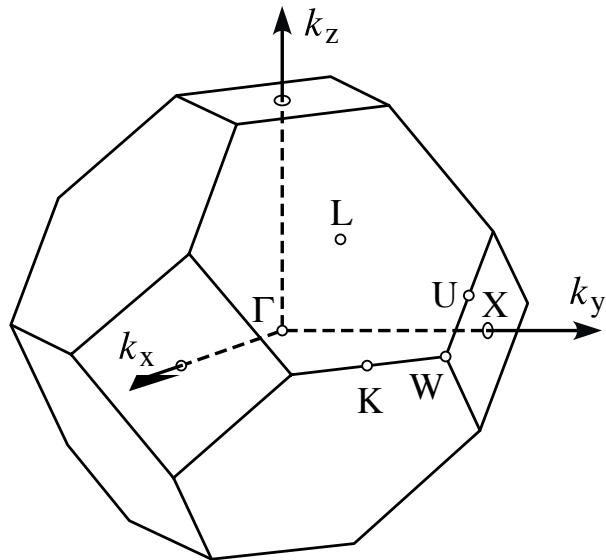


FIGURE 1.15 – 1^{ère} zone de Brillouin d'un réseau direct carré bidimensionnel.

La **1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal f.c.c.** a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz d'un cristal b.c.c., en effet le réseau réciproque d'un cristal f.c.c. est b.c.c. Nous la donnons dans la Fig. 1.16, où nous avons aussi noté les points de symétrie élevée par les lettres Γ , L , X , etc.



$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}})$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$$

FIGURE 1.16 – 1^{ère} zone de Brillouin d'un réseau f.c.c. Les points de haute symétrie sont indiqués.

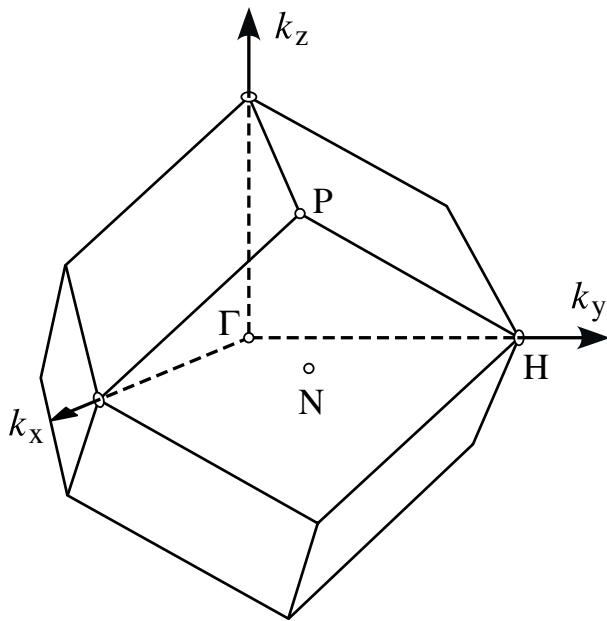
$$\text{le long de } \Gamma X : \quad k_x = k_z = 0, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$\text{le long de } \Gamma L : \quad k_x = k_z = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$$

$$\text{le long de } \Gamma K : \quad k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$$

$$\text{le long de } \Gamma W : \quad k_z = 0, k_x = \frac{1}{2}\mu \frac{2\pi}{a}, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

La **1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal b.c.c** a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz f.c.c., elle est donnée dans la Fig. 1.17, où nous avons aussi noté les points de symétrie élevée.



$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$$

FIGURE 1.17 – 1^{ère} zone de Brillouin d'un réseau b.c.c. Les points de symétrie élevée sont indiqués.

$$\text{le long de } \Gamma H : \quad k_x = k_z = 0, k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$\text{le long de } \Gamma N : \quad k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$$

$$\text{le long de } \Gamma P : \begin{cases} k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a} & 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2} \\ k_z = \mu' \frac{2\pi}{a} & 0 \leq \mu' \leq \frac{\sqrt{2}}{2} \end{cases}$$

1.5.2 $n^{\text{ième}}$ zone de Brillouin

On peut généraliser la notion de zone de Brillouin, en remarquant que la **1^{ère} zone de Brillouin** est l'ensemble des points de l'espace réciproque qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser un plan bissecteur, ou plan de Bragg.

La **seconde zone de Brillouin** est définie comme l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine en traversant un plan de Bragg. De façon générale la $n^{\text{ième}}$ **zone de Brillouin** est l'ensemble des points atteints à partir de l'origine en traversant $(n - 1)$ plans de Bragg.

Ces définitions sont illustrées à deux dimensions dans la Fig. 1.18.

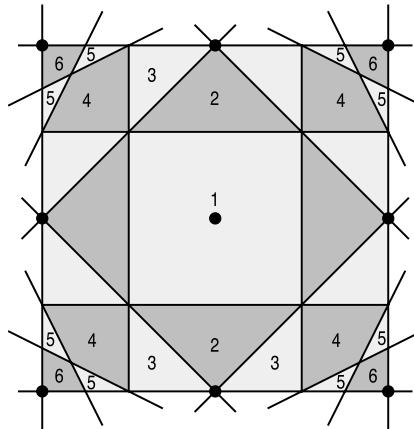


FIGURE 1.18 – Illustration de la définition des zones de Brillouin pour un réseau de Bravais carré à deux dimensions. La figure montre tous les plans de Bragg contenus dans un carré de côté $2b$ ($b = 2\pi/a$) centré à l'origine. Il faut noter que seules les zones 1, 2, 3 sont entièrement contenues dans le carré représenté.

On peut montrer que chaque zone de Brillouin est une cellule primitive du réseau réciproque, le volume de la $n^{\text{ième}}$ zone est donc égal au volume de la 1^{ère} zone. Cette remarque est illustrée dans la Fig. 1.19 dans laquelle il est indiqué comment on peut, par translations de vecteur \mathbf{G} , réduire la 2^{ème} et la 3^{ème} zone de Brillouin dans la 1^{ère} zone. Ceci correspond (voir chap. 5) au passage d'une description en schéma de zone étendue à une description en schéma de zone réduite.

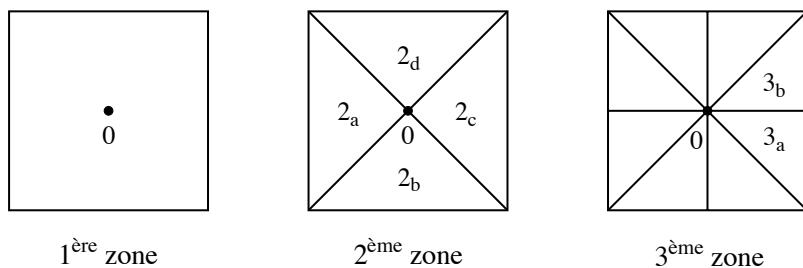


FIGURE 1.19 – Représentation de la 1^{ère} , 2^{ème} et 3^{ème} zone de Brillouin dans un schéma de zone réduite. Les parties de la seconde zone dans la Fig. 1.18 sont translatées pour former un carré. Chaque partie est translatée par un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque. Il en est de même pour la 3^{ème} zone.

Ces notions seront reprises en relation avec la structure de bande.

1.6 Détermination de la structure cristalline

La technique expérimentale la plus importante pour déterminer la structure cristalline est la diffraction de rayons X . Ces rayons interagissent faiblement avec la matière. Beaucoup de photons incidents ne sont pas du tout diffusés par le cristal. Ceux qui le sont, subissent avec une grande probabilité un seul événement de diffusion, ce qui justifie de décrire la diffusion de rayons X par un cristal dans l'approximation cinématique. Nous supposons que la source et le détecteur sont placés loin de l'échantillon, ce qui permet de décrire les ondes incidentes et émergeantes comme ondes planes de vecteurs d'onde \mathbf{k} , respectivement \mathbf{k}' . Nous considérons des processus de diffusion élastiques, $k = k'$. La diffraction de rayons X a été découverte et décrite par M. von Laue en 1912, la même année, W. L. Bragg a proposé une description plus simple que nous allons aborder en premier.

1.6.1 Théorie de Bragg

Bragg a traité le problème comme si les rayons X étaient réfléchis par les plans atomiques du cristal. Ceux-ci peuvent être les plans denses de cristaux h.c.p. ou f.c.c. ou les plans alternants de Na et Cl constituant le cristal de sel. Au premier abord, il est étonnant qu'une description de réflexion par des plans successifs soit valable car la longueur d'onde des rayons X est comparable à la distance inter-atomique. Néanmoins, elle décrit une grande partie des observations et permet d'obtenir la structure et les dimensions du réseau de Bravais, mais pas la composition de sa base. Nous allons voir plus loin qu'elle est un cas spécial de la théorie plus complexe de Laue. La Fig. 1.20 montre les considérations géométriques derrière la théorie de Bragg. On considère uniquement la réflexion spéculaire, l'angle incident de l'onde plane est égale à l'angle de l'onde planes émergeante, ces angles sont $90^\circ - \Theta$ par rapport à la normale aux plans atomiques dans la figure.

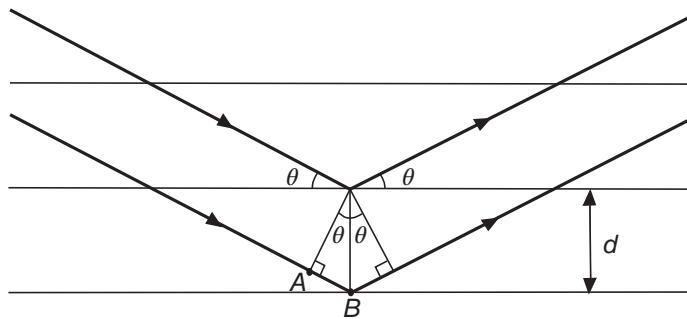


FIGURE 1.20 – Diffusion de rayons X par deux plans cristallins successifs séparés par d .

La condition d'interférence constructive d'ondes émergeantes de plans successifs est $2AB = n\lambda$, où $n \in \mathbb{N}$. Avec $AB = d \sin \Theta$ on obtient la condition de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, n \in \mathbb{N}. \quad (1.12)$$

Si cette condition est remplie pour deux plans successifs elle est également remplie pour tous les plans identiques du réseau. Les rayons X pénètrent profondément dans le cristal et beaucoup de plans contribuent à la réflexion de l'onde incidente. Ceci donne lieu à des pics de diffraction très étroits. La

condition de Bragg peut uniquement être remplie pour $\lambda < 2d$, mettant une limite supérieure à la longueur d'onde et ainsi une limite inférieure à l'énergie des photons ($d = 2 \text{ \AA}$ implique $E = hc/\lambda = 3.1 \text{ keV}$).

Les plans d'un réseau de Bravais contiennent au moins trois points non-colinéaires du réseau. Si c'est le cas pour un plan il contient un nombre infini de points par la symétrie de translation du réseau. La Fig. 1.21 montre trois exemples pour un réseau cubique simple.

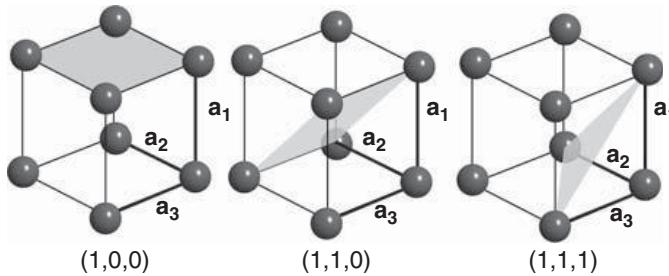


FIGURE 1.21 – Trois plans d'un réseau cubique simple caractérisés par leurs indices de Miller.

Tous les plans du réseau peuvent être caractérisés par trois nombres entiers que l'on appelle **indices de Miller**. Pour les dériver, on trouve d'abord les intersections avec les axes cristallographiques, exprimées en unités des vecteurs primitifs. Pour le plan à gauche de Fig. 1.21 ce sont $(1, \infty, \infty)$. Ensuite on prend les valeurs réciproques de ces nombres, pour notre exemple cela donne $(1, 0, 0)$. Ensuite on multiplie les trois chiffres par un facteur pour qu'ils deviennent des nombres entiers, dans notre exemple c'est déjà le cas.

Les pics de diffraction sont tellement étroits que c'est difficile d'aligner source et détecteur dans un plan perpendiculaire à un plan donné du cristal. Pour un échantillon en poudre ce problème n'existe pas. Les grains de la poudre sont des monocristaux orientés arbitrairement. Donc il y a toujours des grains orientés correctement pour donner une interférence constructive pour un certain plan cristallin, en plus, on observe le motif de diffraction pour tous plans cristallins possibles.

1.6.2 Théorie de Laue

Même si la théorie de Bragg permet de déterminer la distance entre les plans atomiques du cristal, elle ne permet pas de déterminer de quoi le cristal

est fait, c'est-à-dire la base, et elle ne donne pas de justification pour traiter la réflexion de plans cristallins comme une reflexion spéculaire sur des surfaces planes. La théorie de Laue traite la diffusion des rayons X comme interaction avec la densité électronique du cristal. Le champ électrique de l'onde met en oscillation la densité électronique du cristal ce qui donne lieu à l'émission de l'onde émergeante. La géométrie de la diffusion sur un point \mathbf{r} du réseau est illustrée dans la Fig. 1.22. La source et le détecteur sont placés en \mathbf{R} et \mathbf{R}' , respectivement. Le champ électrique de l'onde incidente au point \mathbf{r} est donné par $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}) - i\omega t)$, où \mathbf{E}_0 est l'amplitude complexe de l'onde.

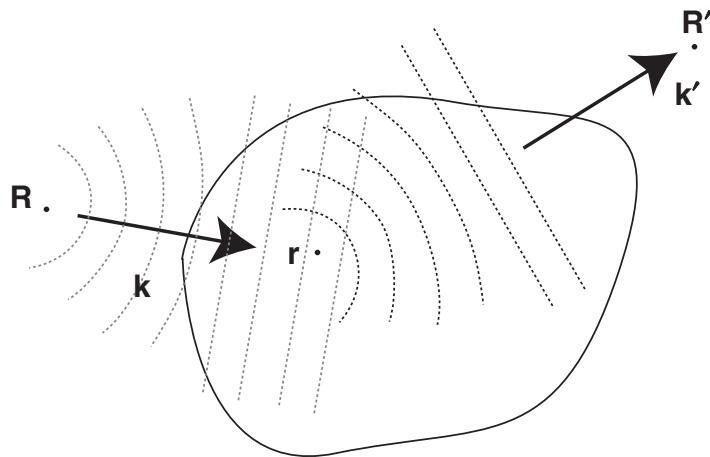


FIGURE 1.22 – Diffusion de rayons X par un échantillon. Source et détecteur sont placés en \mathbf{R} et \mathbf{R}' , respectivement, les deux sont loin de l'échantillon. \mathbf{r} dénote l'emplacement de diffusion dans le cristal.

Dans la suite nous allons négliger l'amplitude car nous sommes intéressés au changement de phase qui détermine la diffraction. Donc $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}) - i\omega t)$. L'amplitude de l'onde émergeante est proportionnelle au champ électrique de l'onde incidente et la probabilité de diffusion et la phase sont données par la densité électronique au lieu de la diffusion, $\rho(\mathbf{r})$. Le champ électrique au détecteur est donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}', t) \propto \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{r})) \quad (1.13)$$

Insérant l'expression pour $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ donne

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{R}', t) &\propto \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}))\rho(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}))\exp(-i\omega t) \\ &= \exp(i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}))\rho(\mathbf{r})\exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r})\exp(-i\omega t).\end{aligned}$$

Nous omettons le premier facteur car il ne contient pas \mathbf{r} et de ce fait ne joue pas de rôle pour l'interférence des ondes émises aux différentes positions du cristal. Le champ total au détecteur est obtenu en intégrant sur le volume du cristal. Comme le détecteur est placé très loin de l'échantillon, c'est une bonne approximation de supposer le même vecteur d'onde \mathbf{k}' pour tous les points de l'échantillon. Le résultat pour l'amplitude du champ est

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}', t) \propto \exp(-i\omega t) \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}) dV \quad (1.14)$$

Souvent il n'est pas possible de mesurer l'amplitude du champ des rayons X mais uniquement leur intensité I donnée par

$$\begin{aligned}I(\mathbf{K}) &\propto \left| \exp(-i\omega t) \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2 \\ &= \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2,\end{aligned}$$

où nous avons introduit le vecteur de diffusion $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Nous rappelons notre hypothèse de diffusion élastique impliquant $k' = k$. Selon Eq. (1.7) on peut écrire toute fonction qui a la périodicité du réseau en série de Fourier sur les vecteurs du réseau réciproque. Insérant ce résultat pour $\rho(\mathbf{r})$ donne

$$I(\mathbf{K}) \propto \left| \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \int_V \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2 \quad (1.15)$$

L'exponentielle est une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{G} - \mathbf{K}$. Si le cristal est grand, l'intégration moyennera sur les maxima et minima de cette onde et donnera une valeur très petite, ou zéro pour un cristal infini. La seule exception est le cas $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, où le vecteur de diffusion est égal à un vecteur du réseau réciproque. Dans ce cas, l'exponentielle vaut 1 et l'intégrale est égale au volume du cristal. La relation $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ est souvent appelée condition de Laue.

Regardant l'Eq. (1.15) on voit que l'intensité mesurée pour un vecteur \mathbf{K} , respectivement \mathbf{G} donné, est proportionnelle au carré du coefficient Fourier de la densité électronique $|\rho_{\mathbf{G}}|^2$. On peut avoir l'impression qu'il suffit de mesurer l'intensité pour tous les vecteurs \mathbf{G} pour obtenir tous les coefficients de Fourier $\rho_{\mathbf{G}}$ de la distribution électronique et ainsi entièrement déterminer la structure du cristal. Malheureusement cette approche ne fonctionne pas car les $\rho_{\mathbf{G}}$ sont des nombres complexes et l'intensité donne leur norme mais pas leur phase qui est perdue si on mesure que I . C'est connu comme **problème de phase** dans la diffraction. Une manière de le contourner est de supposer une structure cristalline, calculer les $\rho_{\mathbf{G}}$ et $I(\mathbf{K})$, comparer avec l'expérience et adapter jusqu'à que un accord soit obtenu.

Ceci peut être effectué de façon suivante. On part de l'expression pour $I(\mathbf{K})$ en haut et utilise la condition de Laue

$$I(\mathbf{G}) \propto \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2 \quad (1.16)$$

L'intégrale sur le volume du cristal peut être écrite comme la somme sur les cellules primitives repérées par le vecteur du réseau de Bravais \mathbf{R} (à ne pas confondre avec \mathbf{R} utilisé dans la Fig. 1.22) et une intégrale sur le volume de la cellule primitive

$$\begin{aligned} I(\mathbf{G}) &\propto \left| \sum_{\mathbf{R}} \int_{V_{cell}} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})) dV \right|^2 \\ &= \left| N \int_{V_{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2, \end{aligned}$$

où N est le nombre de cellules primitives et nous avons utilisé la périodicité de $\rho(\mathbf{r})$. Nous supposons que la densité d'électrons $\rho(\mathbf{r})$ dans la cellule primitive est donnée par la somme des densités électroniques $\rho_i(\mathbf{r})$ des atomes de la base. $\rho_i(\mathbf{r})$ est donnée par les fonctions d'ondes atomiques. Ceci néglige la formation de liaisons, qui concerne uniquement les électrons de valence. Pour les éléments pas trop légers, le nombre d'électrons de valence est faible comparé au nombre totale d'électrons. Nous pouvons donc écrire

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.17)$$

Cette somme est sur les atomes de la base situés en \mathbf{r}_i . Ceci nous permet d'écrire l'intégrale dans l'expression de $I(\mathbf{G})$ comme une somme d'intégrales sur les atomes individuels de la base.

$$\int_{V_{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV = \sum_i \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \int_{V_{atom}} \rho_i(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}') dV', \quad (1.18)$$

où $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$. Les deux exponentielles décrivent deux types d'interférence. Le premier l'interférence entre rayons X diffusés par les atomes de la cellule primitive et le deuxième l'interférence entre rayons X diffusés par les électrons au sein d'un atome. La dernière intégrale s'appelle **facteur de forme atomique** et peut être calculée en partant des propriétés atomiques. Nous voyons ainsi comment calculer l'intensité de diffraction pour une structure supposée en partant des facteurs de forme atomiques et de l'arrangement des atomes au sein de la cellule primitive.

1.6.3 Construction d'Ewald

En 1913 P. Ewald publiait une construction intuitive pour visualiser la condition de Laue et déterminer les directions \mathbf{k}' dans lesquelles on s'attend à une interférence constructive. Cette construction est montrée dans la Fig. 1.23. Elle représente une coupe du réseau réciproque.

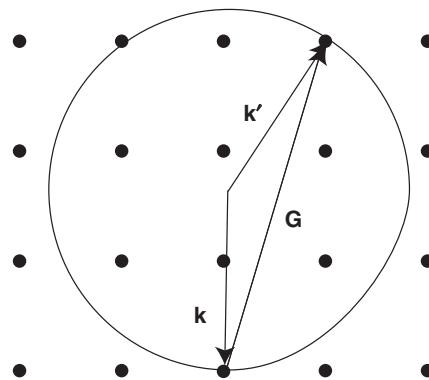


FIGURE 1.23 – Construction d'Ewald pour trouver les directions où l'interférence constructive peut être observée. Les points représentent le réseau réciproque. \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont le vecteur d'onde de l'onde incidente et émergeante.

On place \mathbf{k} de l'onde incidente tel qu'il pointe à l'origine de l'espace réciproque. Ensuite on dessine un cercle de rayon k autour du pied du vecteur \mathbf{k} . A tout point où ce cercle touche un point du réseau réciproque la condition de Laue $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ est satisfaite. Pour un cristal en trois dimensions on doit effectuer cette constructions pour différentes coupes. La figure montre clairement que la condition de Laue est une restriction importante. Il n'est pas très probable pour la sphère (en 3D) de toucher un deuxième point du réseau réciproque, donc on s'attend à l'interférence constructive uniquement dans quelques directions bien particulières. En pratique la diffraction des rayons X est effectuée en utilisant une gamme de longueurs d'ondes (synchrotron) ou en utilisant une seule longueur d'onde mais un échantillon sous la forme d'une poudre. Dans les deux cas, multiples maxima de diffraction peuvent être observés.