

*But de cette série : se familiariser avec la description des réseaux direct et réciproque*

### 1. Taux de remplissage ou compacité

Dans un cristal, le taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume occupé par les atomes (assimilés à des sphères dures de rayon  $r$ ) et le volume de la maille considérée.

Calculer le taux maximal de remplissage  $t$  pour les structures suivantes. Considérer des mailles conventionnelles cubiques de côté  $a$  et un atome à chaque noeud du réseau de Bravais sauf si spécifié autrement.

- (a) cubique simple (en anglais : simple cubic, sc) ;
- (b) cubique à faces centrées (en anglais : face centered cubic, fcc) ;

A faire comme exercices supplémentaires (pas en séance) :

- (c) cubique centré (en anglais : body centered cubic, bcc) ;
- (d) cubique à faces centrées avec une base de deux atomes identiques dont les positions sont identifiées par les vecteurs  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

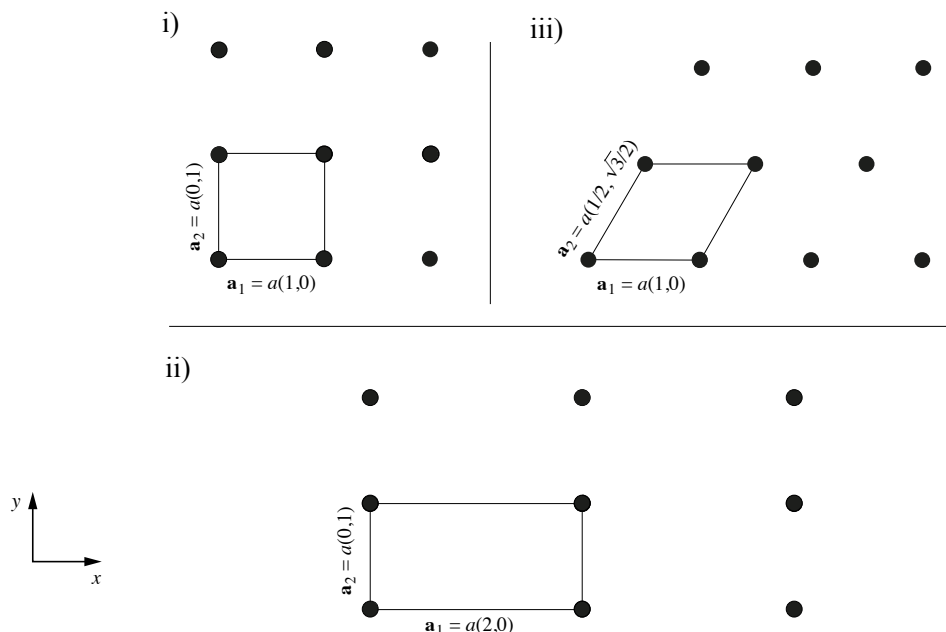
### 2. Réseau réciproque et zones de Brillouin, exemples à 2D

A deux dimensions, un réseau de Bravais correspond à l'ensemble des points dont le vecteur position est donné par  $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ , avec  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  non-collinéaires,  $m$  et  $n$  des entiers.

Le réseau réciproque correspondant est lui aussi bidimensionnel,  $\mathbf{G} = k\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2$ . Pour déterminer  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$ , on utilise la relation suivante :  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

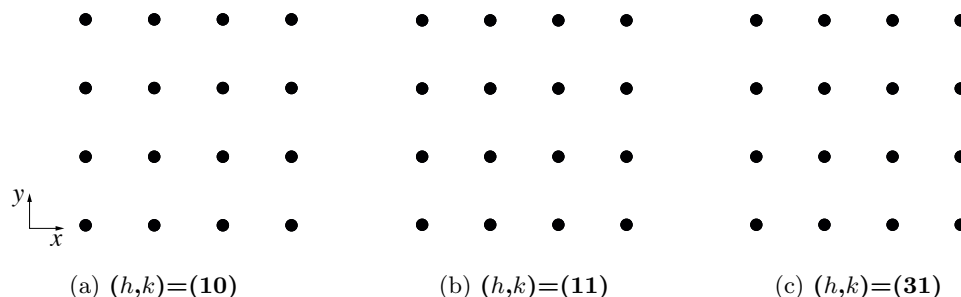
On considère les réseaux carré (i) et rectangulaire simple (ii) représentés dans la figure ci-dessous. A faire comme exercice supplémentaire (pas en séance) : réseau hexagonal (iii).

- (a) Trouver les vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$ .
- (b) Rappeler la définition de zones de Brillouin. Esquisser la 1ère et la 2ème zone de Brillouin.



### 3. Indices de Miller

Pour chaque portion de réseau carré représentée ci-dessous, dessiner quelques plans des familles identifiées par les indices de Miller  $(h,k)$  indiqués. Placer l'origine dans le coin en bas à gauche. Qualitativement, comment la distance entre deux plans adjacents d'une même famille change-t-elle en fonction de  $(h,k)$  ?



### 4. Diffraction - Loi de Bragg

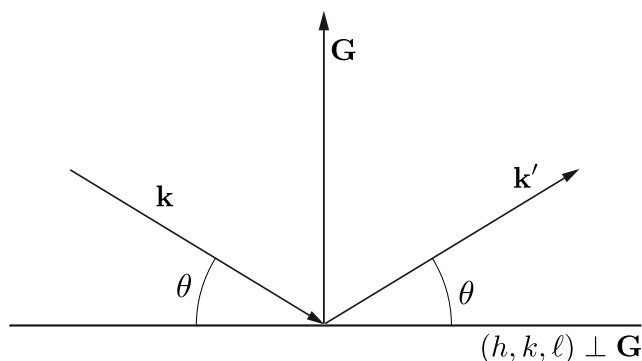
Considérer un cristal de forme cubique, avec structure cubique simple de paramètre de maille  $a = 3.6 \text{ \AA}$ .

- On envoie des rayons X sur ce cristal. Déterminer la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max}$  qui peut donner lieu à une réflexion de Bragg. Quelle est l'énergie correspondante (en eV) ? ( $h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ ,  $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ )
- Si on voulait faire de la diffraction de neutrons, quelle serait l'énergie des neutrons pour obtenir une longueur d'onde de de Broglie équivalente ? ( $M_n = 9.39 \times 10^8 \text{ eV}/c^2$ )

### 5. Equivalence des formulations de Bragg et Laue

Chaque famille de plans dans un réseau de Bravais est identifiée par des indices de Miller  $(h, k, \ell)$ . On peut montrer qu'il existe des vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{G}$  perpendiculaires à la famille de plans, et que le vecteur  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$  est celui avec la plus petite norme  $G_{\min} = \frac{2\pi}{d}$ , où  $d$  est la distance entre deux plans adjacents de la famille considérée.

A l'aide de la figure ci-contre, montrer l'équivalence entre la formulation de Bragg  $n\lambda = 2d \sin \theta$  et la formulation de Laue  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ .



### 1. Taux de remplissage ou compacité

Soit  $r$  le rayon des sphères dures et  $a$  l'arête des cubes. Le taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume occupé par les atomes (sphères) et le volume de la maille considérée.

- (a) sc. Le cube est occupé par  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  sphère et  $a = 2r$ , d'où

$$t = \frac{4/3 \cdot \pi (a/2)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52$$

- (b) fcc. Les sphères sont au contact le long des diagonales des faces du cube, donc  $a\sqrt{2} = 4r$ . Le cube contient  $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$  sphères, d'où

$$t = \frac{4 \cdot 4/3 \cdot \pi (a\sqrt{2}/4)^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 0.74$$

- (c) bcc. Les sphères sont au contact le long des grandes diagonales du cube, donc  $a\sqrt{3} = 4r$ . Le cube contient  $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$  sphères, d'où

$$t = \frac{2 \cdot 4/3 \cdot \pi (a\sqrt{3}/4)^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

- (d) Il s'agit de la structure du diamant. La distance entre les deux atomes constituant la base (en 000 et  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ) est  $a\sqrt{3}/4 = 2r$ . Le cube de côté  $a$  contient  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot 1 = 8$  atomes, d'où

$$t = \frac{8 \cdot 4/3 \cdot \pi (a\sqrt{3}/8)^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} = 0.34$$

Quelques commentaires (certains seront plus clairs dans le courant du semestre) :

Le métaux présentent la structure bcc ou fcc (ou hcp,) parce que ce sont les plus compactes et avec un nombre de premiers voisins élevé (bcc : 8 ; fcc : 12). Cela donne lieu à des états électroniques du solide hautement délocalisés, ce qui est énergiquement avantageux. Les métaux de transition peuvent présenter des liaisons avec une petite contribution covalente due à la présence des électrons  $d$ .

La structure sc est relativement peu compacte, elle est présentée seulement par quelques éléments.

La structure du point (d) est celle du diamant (isolant). C'est aussi la structure typique des semiconducteurs (Si, Ge, et composés III-V ou II-VI). Elle est synonyme de liaisons covalentes, dans lesquelles les électrons sont partagés par les atomes dans des orbitales hautement directionnelles, résultant de l'hybridation d'orbitales  $s$  et  $p$  des atomes voisins. Cette structure est très peu compacte, avec un nombre de premiers voisins très bas (4).

## 2. Réseau réciproque et zones de Brillouin, exemples à 2D

Pour construire les réseaux réciproques nous allons utiliser la relation (1) :  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

- (a) Pour le réseau carré, la direction des vecteurs réciproques découle de la relation (1) :  $\mathbf{b}_1$  doit être perpendiculaire à  $\mathbf{a}_2$  est donc parallèle à  $\mathbf{a}_1$ . Pour les mêmes raisons,  $\mathbf{b}_2$  est parallèle à  $\mathbf{a}_2$ .

La longueur des vecteurs réciproques découle aussi de la relation (1) : elle vaut  $2\pi$  divisé par la longueur des vecteurs primitifs du réseau direct, soit  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$ .

Au final, le réseau réciproque correspondant à un réseau carré est aussi un réseau carré défini par

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0) \text{ et } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1).$$

Pour le réseau rectangulaire, la direction des vecteurs réciproques est la même que celle du réseau carré pour les mêmes raisons. Toutefois, la longueur n'est pas la même. On obtient que  $|\mathbf{b}_1| = \frac{\pi}{a}$  et  $|\mathbf{b}_2| = \frac{2\pi}{a}$ . Il s'ensuit alors que

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, 0\right) \text{ et } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1)$$

Pour le réseau hexagonal, on a que  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ . Avec la relation (1), on peut calculer les composantes de  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 &= 2\pi = a_{1x}b_{1x} + a_{1y}b_{1y} = ab_{1x} & \rightarrow b_{1x} &= \frac{2\pi}{a} \\ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 &= 0 = \frac{a}{2}\frac{2\pi}{a} + \frac{a\sqrt{3}}{2}b_{1y} & \rightarrow b_{1y} &= -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \\ \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 &= 0 & \rightarrow b_{2x} &= 0 \\ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 &= 2\pi = \frac{a\sqrt{3}}{2}b_{2y} & \rightarrow b_{2y} &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \end{aligned}$$

On obtient :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \text{ et } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}\right).$$

On voit que le réseau réciproque du réseau hexagonal est aussi un réseau hexagonal mais tourné de  $30^\circ$  par rapport au réseau direct.

- (b) La 1ère ZB est l'ensemble des points qui sont plus proches du point  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  que de n'importe quel autre point  $\mathbf{G}$ .

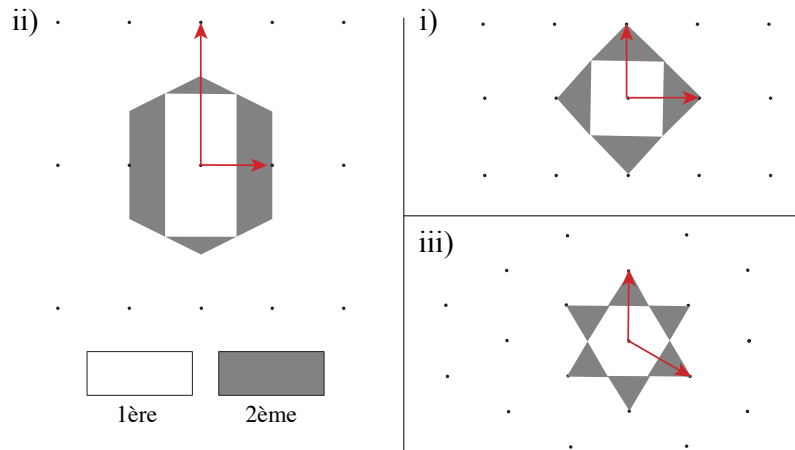
Aussi, la 1ère ZB est l'ensemble des points de l'espace réciproque qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser de plan bissecteur d'un vecteur  $\mathbf{G}$  (de plan de Bragg).

La 2ème ZB est formée par l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine en traversant un plan de Bragg.

La  $n$ -ième ZB est l'ensemble des points atteints à partir de l'origine en traversant  $(n-1)$  plans de Bragg.

Voir figure à la page suivante. En rouge les vecteurs primitifs.

N.B. Pour trouver les zones de Brillouin il faut tracer les vecteurs  $\mathbf{G}$  et les plans bissecteurs (perpendiculaires et qui coupent à moitié). Il n'y a pas de règle sur le nombre de vecteurs  $\mathbf{G}$  ou sur leur norme qu'il faut considérer pour la détermination d'une zone de Brillouin donnée.

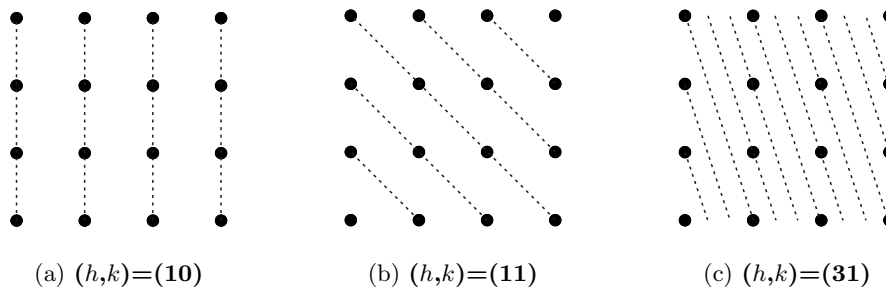


### 3. Indices de Miller

$(h, k) = (1, 0)$  : Le plan non trivial le plus proche de l'origine coupe l'axe  $x$  en  $1/1 = 1$  et l'axe  $y$  en  $1/0 = \infty$  (il ne coupe pas l'axe  $y$ ). La famille contient tous les plans parallèles à ce plan.

$(h, k) = (1, 1)$  : Le plan coupe l'axe  $x$  en  $1/1 = 1$  et l'axe  $y$  en  $1/1 = 1$ .

$(h, k) = (3, 1)$  : Le plan coupe l'axe  $x$  en  $1/3 = 1/3$  et l'axe  $y$  en  $1/1 = 1$ .



On remarque que la distance entre deux plans adjacents d'une même famille diminue pour  $(h, k)$  plus grands.

Donc, la densité des plans est directement proportionnelle aux indices de Miller, alors que la densité d'atomes dans chaque plan est inversement proportionnelle aux indices de Miller.

### 4. Diffraction - Loi de Bragg

- (a) De la loi de Bragg  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , on voit que la longueur d'onde la plus longue qui peut donner lieu à interférence constructive s'obtient pour  $n = 1$  et  $\sin \theta = 1$ , c'est-à-dire pour la condition d'interférence du premier ordre à incidence normale. Dans cette géométrie, les plans qui donnent lieu à la réflexion sont les plans  $(100)$ , pour lesquels  $d = a$ .

On obtient  $\lambda_{max} = 2 \times 3.6 \text{ \AA} = 7.2 \text{ \AA}$ .

Pour l'énergie :  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx 1.72 \text{ keV}$ .

- (b) Pour les neutrons, en sachant que la longueur d'onde de de Broglie est donnée par  $p = h/\lambda$  :

$$E = \frac{p^2}{2M_n} = \frac{h^2}{\lambda^2 2M_n} \approx 1.5 \text{ meV}$$

## 5. Equivalence des formulations de Bragg et Laue

$G$  est un multiple de  $G_{\min} = \frac{2\pi}{d}$  :  $G = n \frac{2\pi}{d}$

En même temps, à l'aide de la figure, on voit que  $G = 2k \sin \theta$ , avec  $k = |\mathbf{k}|$  et  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$

→

$$2k \sin \theta = \frac{2\pi}{d} n$$

En utilisant le fait que  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  on trouve

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d} n$$

Et donc

$$2d \sin \theta = n\lambda$$