

JACQUES CAZAUX

Initiation à la physique du solide

*Exercices commentés
avec rappels de cours*

3^e édition

Enseignement
de la
Physique

MASSON 

ENSEIGNEMENT DE LA PHYSIQUE

MATHÉMATIQUES POUR LA PHYSIQUE

DEUG ET MATHS. Mathématiques indispensables pour la pratique des sciences physiques au DEUG, par R. PETIT.

L'OUTIL MATHÉMATIQUE. Distributions. Convolution. Transformations de Fourier et de Laplace. Fonctions d'une variable complexe. Fonctions eulériennes, par R. PETIT, 4^e édition.

LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE, avec exercices corrigés, par M. BONVALET.

LES PRINCIPES VARIATIONNELS, avec exercices corrigés, par M. BONVALET.

PHÉNOMÈNES LINÉAIRES, par M. BONVALET.

MÉTHODES DE CALCUL NUMÉRIQUE, par J.-P. NOUGIER, 3^e édition révisée.

PROGRAMMES ET EXERCICES SUR LES MÉTHODES NUMÉRIQUES, par J.-C. VAISSIÈRE et J.-P. NOUGIER.

RÉSOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES DE LA PHYSIQUE, DE LA MÉCANIQUE ET DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR. Différences finies, éléments finis, problèmes en domaine non borné, par D. EUVRARD, 3^e édition refondue et complétée.

ANALYSE VECTORIELLE DES CHAMPS. Méthodes pour la physique, par Ch. PUSTERLE.

LE CALCUL TENSORIEL EN PHYSIQUE, par J. HLADIK, 2^e édition revue et complétée.

LA THÉORIE DES GROUPES EN PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUES. Initiation avec exercices corrigés, par J. HLADIK.

PHYSIQUE THÉORIQUE

MÉCANIQUE RELATIVISTE. Cours, exercices et problèmes avec solutions. Classes préparatoires aux grandes écoles MM'PP', premier cycle universitaire, par J.-P. DURANDEAU.

RELATIVITÉ ET QUANTIFICATION, avec exercices et problèmes résolus, par J.-Ph. PÉREZ et N. SAINT-GRICQ-CHÉRY.

PHYSIQUE QUANTIQUE. Introduction, avec exercices, par Ch. NGÔ et H. NGÔ.

INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE STATISTIQUE, par R. HAKIM.

PHYSIQUE STATISTIQUE. Introduction, avec exercices, par Ch. NGÔ et H. NGÔ, 2^e édition.

INITIATION À LA COSMOLOGIE, par M. LACHIÈZE-REY, 2^e édition revue et corrigée.

PHYSIQUE ATOMIQUE ET SUBATOMIQUE

PHYSIQUE ATOMIQUE, par B. HELD.

EXERCICES CORRIGÉS DE PHYSIQUE ATOMIQUE, par B. HELD.

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES PARTICULES, par R. NATAF.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE, par D. BLANC.

CHAMPS ET PARTICULES : problèmes avec solutions, par N. FLEURY.

PHYSIQUE DU SOLIDE

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE. Exercices et problèmes résolus, par J. BEN BRAHIM et B. CHOURABI.

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE, avec exercices corrigés, par J.-J. ROUSSEAU.

INITIATION À LA PHYSIQUE DU SOLIDE. Exercices commentés, par J. CAZAUX, 3^e édition révisée et augmentée.

PHYSIQUE DU SOLIDE, par M. BROUSSEAU.

PROCESSUS OPTIQUES DANS LES SOLIDES. Avec exercices corrigés, par B. MOMBELLI.

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES, par H. MATHIEU, 3^e édition révisée.

MATÉRIAUX COMPOSITES. Comportement mécanique et analyse des structures, par J.-M. BERTHELOT.

MÉCANIQUE

MÉCANIQUE. Points matériels, solides, fluides, avec 250 exercices et problèmes résolus, par J.-Ph. PÉREZ, 4^e édition refondue et augmentée.

MÉCANIQUE DES SYSTÈMES DE SOLIDES, AVEC MODÈLES ET EXERCICES. Dynamique de Newton, dynamique de Lagrange, mécanismes, chaînes robotiques, potentiels géodésiques, potentiels gravifiques, par M. BAUSSET.

(suite en p.3 de couverture)

Initiation à la physique du solide

لا تستخدم فمك إلا في شيئين
الإبتسام ل إنهاء مشكلة
والصمت لعبور مشكلة

اللهم أفرجنا من ظلمات الجهل والوهم، إلى أنوار المعرفة والعلم

، ومن وحول الشهوات، إلى جنات القربات

Initiation à la physique du solide

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Dans la même collection

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES, par H. MATHIEU. 1996, 3^e édition révisée, 600 pages.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE. Exercices et problèmes résolus, par J. BEN BRAHIM et B. CHOURABI. 1992, 192 pages.

MATÉRIAUX COMPOSITES. Comportement mécanique et analyse des structures, par J.-M. BERTHELOT. 1992, 644 pages.

PHYSIQUE DU SOLIDE, par M. BROUSSEAU. 1992, 480 pages.

MÉCANIQUE. Points matériels, solides, fluides, par J.-Ph. PÉREZ. Préface de R. THIBAUT. 1992, 3^e édition entièrement refondue et augmentée, 504 pages.

RÉSOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES, de la physique, de la mécanique et des sciences de l'ingénieur. Différences finies, éléments finis, problèmes en domaine non borné, par D. EUVRARD. 1994, 3^e édition refondue et complétée, 344 pages.

L'OUTIL MATHÉMATIQUE. Distributions. Convolution. Transformations de Fourier et de Laplace. Fonctions d'une variable complexe. Fonctions eulériennes, par R. PETIT. 1991, 4^e édition révisée et augmentée, 280 pages.

Autres ouvrages

LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE, par M. BONVALET. *Série Principes mathématiques de la physique n° 1*. 1992, 400 pages.

LES PRINCIPES VARIATIONNELS, par M. BONVALET. *Série Principes mathématiques de la physique n° 2*. 1993, 424 pages.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES SOLIDES. Introduction à la science des matériaux, par B. CHALMERS. Traduit de l'anglais par A. WARIN avec la participation de G. GERMAIN. 1987, 160 pages.

MÉTROLOGIE DES PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DES MATÉRIAUX, sous la direction de J. HLADIK. *Collection Mesures physiques*. 1990, 368 pages.

UNITÉS DE MESURE. Étalons et symboles des grandeurs physiques, par J. HLADIK. *Collection Mesures physiques*. 1992, 112 pages.

DICTIONNAIRE DE PHYSIQUE, par J.-P. MATHIEU, A. KASTLER et P. FLEURY. En coédition avec Eyrolles. 1991, 3^e édition révisée et augmentée, 576 pages.

APPLICATIONS DE LA SUPRACONDUCTIVITÉ, par l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA). *Série Arago n°10*. 1990, 248 pages.

Les ouvrages de la collection « Enseignement de la physique » sont présentés en pages 2 et 3 de couverture.

Enseignement de la Physique

Initiation à la physique du solide

*Exercices commentés
avec rappels de cours*

J. CAZAUX

*Docteur ès sciences physiques
Professeur à l'université de Reims*

3^e édition revue et corrigée



SWU (m)
9174

MASSON 

Paris Milan Barcelone



Ce logo a pour objet d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, tout particulièrement dans le domaine universitaire, le développement massif du «photocopillage».

Cette pratique qui s'est généralisée, notamment dans les établissements d'enseignement, provoque une baisse brutale des achats de livres, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que la reproduction et la vente sans autorisation, ainsi que le recel, sont passibles de poursuites. Les demandes d'autorisation de photocopier doivent être adressées à l'éditeur ou au Centre français d'exploitation du droit de copie: 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél.: 43 26 95 35.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur, est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4. L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

© Masson, Paris, 1981, 1996

ISBN : 2-225-84685-5

ISSN : 0992-5538

Avant-propos

« On doit s'obliger sans cesse à tout regarder sous un angle différent »,...« dès qu'on croit savoir quelque chose, il faut prendre un autre point de vue même si cela paraît inutile, ou bête. Essayez ».

Propos de John Keating dans le film de Peter Weir « Le cercle des poètes disparus ».

Expliquer les propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques, thermiques) des solides à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, sans oublier l'étude de la structure des cristaux et les méthodes qui permettent de la révéler, tel est l'objet de la Physique du Solide. Mais l'explication fournie n'entraîne pas nécessairement la compréhension de celui qui la reçoit aussi pour s'assurer que l'on a compris et que les petites cellules grises fonctionnent correctement, rien de tel que d'essayer de résoudre des exercices pour s'apercevoir qu'il peut être utile de se tromper d'abord pour mieux comprendre ensuite. C'est le petit défi que cet ouvrage lance au lecteur. La physique du solide se prête particulièrement au jeu des exercices car elle repose en fait sur la mise en œuvre de modèles simples (Drude, Debye, ...) dont l'ambition est d'expliquer, à peu près, les propriétés immédiates (couleur, conductivités, etc.) des matériaux que nous étudions. De plus, ici, les pré-requis culturels ne sont autres que ceux de la physique générale et l'emploi de l'outil mathématique y est simplifié par la mise à disposition des formules de conversion les plus utiles.

Comme dans les précédentes éditions, le programme retenu correspond au contenu de la plupart des livres d'initiation à la physique du solide et plus particulièrement à celui de Ch. Kittel « Introduction à la physique de l'état solide » dont le découpage limité aux dix premiers chapitres, ici groupés deux à deux, est le suivant :

1. Édifice cristallin et diffraction des rayonnements ;
2. Liaison cristalline et constantes élastiques ;
3. Vibrations et chaleur spécifique du réseau ;
4. Électrons libres (métaux simples) ;
5. Théorie des bandes (autres métaux, semi-conducteurs et isolants).

Sur le fond, les thèmes de cette troisième édition incluent ceux de la première, à savoir les grands classiques dont l'étude était rénovée par le changement de perspective qu'offre le passage successif dans des espaces à une, deux et trois dimensions. Comme dans la deuxième édition, ces thèmes s'inspirent aussi de travaux ayant conduit à l'attribution de prix Nobel de physique dès lors qu'il s'agit de la physique du solide.

Ils s'enrichissent, ici, d'une étude plus approfondie des surfaces et des systèmes ayant une ou plusieurs dimensions réduites (agrégats, lames à faces parallèles) ainsi que des matériaux supraconducteurs à haute température.

La forme a été aussi améliorée de façon significative par le découpage systématique de chaque chapitre en quatre sections distinctes : résumé de cours, exercices, problèmes, questions. Ceci permet au lecteur de pouvoir fixer, à l'avance, le niveau de difficulté qu'il compte affronter (exercice ou problème) puis de vérifier qu'il a compris l'essentiel en tentant de répondre aux questions de bon sens situées à la fin de chaque chapitre.

Le recours fréquent à des énoncés courts dont les solutions ne reposent pas exclusivement sur des mises en équation mais font aussi appel à des constructions graphiques contribueront, espérons-le, à développer le bon sens et la compréhension physique des phénomènes alors que les applications numériques, quasi systématiques, doivent conduire à la maîtrise des ordres de grandeur. Enfin les commentaires qui émaillent la fin de nombreuses solutions constituent des réponses anticipées aux questions du lecteur curieux : mais encore, à quoi ça sert, comment on le voit,

Je tiens à remercier tous les collègues qui, par leurs remarques, suggestions et encouragements, ont contribué à l'amélioration de cette édition et des éditions antérieures : M. Cailler, C. Colliex, M. Gerl, B. Gruzza, F. Hennequin, R. Jullien, G. Nihoul, C. Noguera, J.-P. Perez, S. Rousset, M. Sauvage, J.M. Vigoureux et parmi eux, ceux qui m'ont permis de bénéficier de l'effet de proximité : N. Bonnet, A. Metrot, D. Mouze, G. Salace, P. Trebbia, enseignants à l'Université de Reims.

Je n'oublie pas ce que m'a apporté la fréquentation de A. Friederich, J. Chazelas, P. Etienne, J. Massies, J. Olivier, F. Van Dau et bien d'autres lors d'un séjour de recherches et reconversion thématique effectué à la Thomson Csf de Corbeville.

Enfin comment ne pas adresser un témoignage de sympathie aux centaines d'étudiants de la licence de physique de Reims sur qui, au cours des années, j'ai testé la plupart des exercices proposés et qui ont servi ainsi de cobayes bien involontaires.

Comme pour les précédentes éditions, il me reste à souhaiter au lecteur autant de jubilation mais aussi d'obstination que celles que j'ai eue et due déployer pour arriver au présent résultat. S'il en est ainsi, ce lecteur me pardonnera les erreurs et imperfections qui n'auront pas manqué d'échapper à ma vigilance.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	V
Note au lecteur	XIV
Constantes physiques	XV
Classification périodique des éléments	XVI
1. Édifice cristallin et diffraction des rayonnements	1
Résumé de cours	1
Exercices	6
1 — Description de quelques édifices cristallins	6
2 — Masse volumique des cristaux	8
3 — Construction de quelques édifices cristallins à 1, 2 et 3 dimensions	9
4 — Rangées réticulaires	10
5 — Rangées et plans réticulaires	10
5 bis — Rangées et plans réticulaires (suite)	11
6 — Intersection de deux plans réticulaires	11
7 — Nœuds, rangées et plans du réseau	11
8 — Plans atomiques et indices de Miller : Application au Li	12
9 — Taux de remplissage	13
10 — Propriétés du réseau réciproque	15
10 bis — Distances entre plans réticulaires	16
11 — Angles entre plans réticulaires	17
12 — Volumes dans l'espace réciproque	17
13 — Réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées	18
14 — Zones de Brillouin de réseaux c. c. et c. f. c.	19
15 — Diffraction des rayons X par une rangée atomique	20
16 — Largeur des taches de diffraction d'une rangée atomique de longueur finie	22
17 — Réseaux de Bravais à deux dimensions. Application au graphite	24
18 — Construction d'Ewald et facteur de structure d'une rangée	26
18 bis — Étude à incidence oblique d'une rangée triatomique	28
19 — Réseau réciproque, zone de Brillouin et construction d'Ewald d'un cristal à deux dimensions	29
20 — Diagrammes de diffraction et construction d'Ewald	32
21 — Sphère de résolution	33
22 — Coefficient de diffusion atomique ou facteur de forme	36
23 — Diffusion des rayons X par un électron. Commentaire	37

Problèmes	39
1 — Diffraction des rayons X par les cristaux cubiques	39
2 — Analyse d'un diagramme de diffraction	41
3 — Diffraction des électrons lents par une surface cristalline. Commentaires sur la diffraction et sur la cristallographie de surface	42
4 — Diffraction des électrons rapides appliquée à l'épitaxie et à la reconstruction des surfaces. Commentaires sur l'épitaxie	47
5 — Distinction entre alliage ordonné et alliage désordonné	52
6 — Étude radiocristallographie de l'alliage Au Cu	54
7 — Diffraction des neutrons par le diamant. Commentaires (Prix Nobel 1994)	55
8 — Diffraction par les structures modulées. Application aux ondes de densité de charge	57
9 — Facteur de structure de $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	59
10 — Facteur de structure des super-réseaux. Commentaire sur la caractérisation des super-réseaux	60
11 — Diffraction des rayons X et des neutrons. Probabilité de présence des électrons 3d du vanadium (Agrégation de Chimie 1976—partiel)	64
12 — Caractérisation des composés d'insertion du graphite par diffraction des rayons X Commentaire sur les composés d'insertion	69
Questions	74
2. Liaison cristalline et constantes élastiques	75
Résumé de cours	75
Exercices	81
1 — Compression d'un cristal ionique linéaire	81
2 — Constante de Madelung d'une rangée d'ions divalents	82
2 bis — Constante de Madelung d'une rangée d'ions $-2q$ et $+q$	83
3 — Énergie de cohésion d'un agrégat d'ions	84
4 — Constante de Madelung d'un réseau ionique plan	86
5 — Constante de Madelung d'ions sur une surface, une arête, un coin	88
6 — Constante de Madelung d'un ion au-dessus d'un cristal. Commentaires	90
7 — Constante de Madelung d'un ion dans une lame à faces parallèles	92
8 — Énergie de cohésion d'un cristal de Mg O	94
9 — Rayons ionique et stabilité des structures cristallines. Commentaires	95
10 — Potentiel Lennard Jones des cristaux de gaz rares	97
11 — Chimisorption atomique sur une surface métallique. Commentaires	98
12 — Anisotropie de la dilatation thermique des cristaux	101
13 — Traction et compression dans un milieu isotrope, Interrelations entre les S_{ij} , C_{ij} , E (module de Young), σ (coefficient de Poisson) λ et μ (coefficients de Lamé)	102
14 — Anisotropie élastique des cristaux hexagonaux	104
15 — Module de cisaillement et facteur d'anisotropie	106
16 — Vitesse des ondes élastiques dans les corps isotropes	108

Problèmes	110
1 — Cohésion de chlorure de sodium (d'après concours d'entrée aux ENS 1969)	110
2 — Cohésion et constantes élastiques de CsCl	114
3 — Interaction de Van der Waals-London. Énergie de cohésion des cristaux de gaz rares ..	117
4 — Vitesse de propagation des ondes élastiques dans les cristaux cubiques. Application à l'aluminium et au diamant	120
5 — Déformations liées à l'hétéro-épitaxie des semiconducteurs	123
Questions	125
3. Vibrations et chaleur spécifique du réseau	127
Résumé de cours	127
Exercices	132
1 — Dispersion des phonons longitudinaux le long d'une rangée atomique de type C—C=C—C=C	132
2 — Vibrations d'un cristal linéaire à 2 types d'atomes. Passage à la limite	134
2 bis — Vibrations d'un cristal linéaire ayant un motif triatomique	137
3 — Vibrations d'une rangée d'atomes identiques. Influence des seconds voisins	140
4 — Vibrations d'une rangée d'atomes identiques. Influence des n ^{èmes} voisins	141
5 — Modes mous (d'après Agrégation Physique 1978—partiel)	142
6 — Anomalie de Kohn (idem)	144
7 — Phonons localisés sur une impureté	145
8 — Modes acoustiques de surface	147
9 — Vibrations transversales d'un réseau plan	148
10 — Absorption optique des cristaux ioniques dans l'infrarouge	152
11 — Chaleur spécifique d'un réseau linéaire	153
12 — Chaleur spécifique d'un cristal ionique linéaire	155
13 — Vibrations des atomes d'un métal alcalin. Température d'Einstein du sodium	157
14 — Vecteur d'onde et température de Debye dans les réseaux monoatomiques à 1, 2, et 3 dimensions	158
15 — Chaleur spécifique à 2 températures différentes	159
16 — Températures de Debye du germanium	160
17 — Densité d'états et chaleur spécifique d'un réseau monoatomique unidimensionnel : évaluation à partir de la relation de dispersion	160
18 — Chaleur spécifique d'un réseau plan. Commentaires portant sur les densités d'états et les chaleurs spécifiques des réseaux à une, deux et trois dimensions : tableau comparatif	162
19 — Densités d'états des phonons à 2 et 3d évaluées à partir de l'expression générale ...	166
20 — Énergie du point zéro et évolution de la population des phonons avec la température ..	168
20 bis — Énergie de vibration à 0(K) des réseaux à 1, 2 et 3d	170
21 — Moyenne quadratique du déplacement des atomes en fonction de T.	171

Problèmes	173
1 — Absorption dans l'infrarouge — Relation de Lyddane-Sachs et Teller. Commentaires ..	173
2 — Polaritons	177
3 — Dispersion des phonons longitudinaux et transversaux dans CsCl. Commentaire sur la dynamique cristalline et les vibrations du réseau	178
4 — Perfectionnement de la théorie de Debye. Détermination de θ_D à l'aide des constantes élastiques : application au lithium	183
5 — Chaleurs spécifiques à pression et à volume constants. Évaluation de la correction $C_p - C_v$ dans les solides	186
6 — Oscillations anharmoniques : dilatation et chaleur spécifique d'une rangée d'atomes	188
7 — Phonons dans le germanium et diffusion des neutrons (Prix Nobel 1994)	191
8 — Dispersion des phonons dans les couches de CuO_2	195
Questions	198

4. Électrons libres (métaux simples)

Résumé de cours	199
Exercices	203
1 — Électrons libres dans un système unidimensionnel. Passage de l'atome à la molécule et au cristal	203
2 — Métal unidimensionnel ; conditions aux limites périodiques	205
3 — Électrons libres dans une enceinte	207
4 — Conditions aux limites périodiques dans un édifice tridimensionnel	209
5 — États électroniques dans les amas métalliques. Influence de la taille des amas Commentaires	211
6 — États électroniques dans les agrégats métalliques. Influence de la forme	215
6 bis — Centre F dans les halogénures alcalins et effet Jahn-Teller (variante des ex. n°5 et 6)	216
7 — Énergie de Fermi (et température de Debye) d'objets de dimension(s) réduite(s) : C.L.P. et C.L.F	218
8 — Gaz de fermions	223
9 — Énergie de Fermi et dilation thermique	227
10 — Chaleur spécifique électronique du cuivre	228
11 — Densité des états électroniques à 1, 2 et 3 dimensions évaluée à partir de la formule générale	229
12 — Quelques propriétés physiques du lithium	231
13 — Énergie de Fermi, chaleur spécifique électronique et conductivité électrique d'un conducteur unidimensionnel. Commentaire	233
14 — Énergie de Fermi, chaleur spécifique d'un métal plan. Tableau comparatif portant sur les densités d'états et les chaleurs spécifiques électroniques des métaux à une, deux et trois dimensions	236

14 bis — variante de l'exercice n°14). Les électrons π du graphite	241
14 ter — Vecteur d'onde et énergie de Fermi (à 0K) de gaz d'électrons à 1, 2 et 3d. Comparaison avec l'énergie de vibration du réseau	243
15 — Tension superficielle des métaux. Commentaires	244
16 — Influence des impuretés et de la température sur la résistivité électrique des métaux. Règle de Matthiessen. Commentaires	247
17 — Influence de la densité des lacunes sur la résistivité des métaux	250
18 — Influence de la nature des impuretés sur la résistivité	251
19 — Une autre expression pour σ	252
20 — Effet de taille : Conductivité électrique des films métalliques. Commentaire	254
21 — Effet de peau anormal. Commentaires	256
22 — Paramagnétisme des électrons libres à 1, 2 et 3 dimensions Tableau comparatif précisant l'évolution de $g(E)$, $\chi(0)$, $\chi(T)$ et $E_F(T)$ dans les 3 cas	258
23 — Effet Hall quantique. Commentaire (Prix Nobel 1985)	262
24 — Calcul simplifié de la distance interatomique du module de rigidité et de l'énergie de Fermi d'un métal alcalin	264
25 — Pression et module de compression d'un gaz d'électrons. Application au sodium	266
26 — Effet d'écran	267
27 — Émission thermoélectronique : Formule de Dushman. Commentaires	270
28 — Émission thermoélectronique : largeur énergétique des faisceaux émis	273
28 bis — Émission thermoélectronique à deux dimensions	275
29 — Pouvoir réflecteur des alcalins dans l'U.V.(variante simplifiée du problème n°5)	276
30 — Indice de réfraction des rayons X et réflexion totale à incidence rasante. Commentaire sur la focalisation des rayons X	279
31 — Réflectivité des métaux dans l'infrarouge. Relation de Hagen-Rübens	280
Problèmes	281
1 — Énergie superficielle des métaux normaux : Modèle de Breger et Zukovitski	281
2 — Conductivité électrique en continu. Influence d'un champ magnétique	284
3 — Microscope tunnel. Commentaire (prix Nobel 1986)	289
4 — Émission de photoélectrons X ; structures fines d'absorption X (EXAFS) ; émission Auger et émission X. Commentaires (prix Nobel 1981)	293
5 — Pertes d'énergie caractéristiques et pouvoir réflecteur des alcalins dans l'ultraviolet modèle de Drude. Commentaires sur les relations de Kramers et Kronig, le pouvoir réflecteur et la constante diélectrique, les pertes d'énergies caractéristiques et les plasmons	299
6 — Dispersion des plasmons de surface	307
7 — Supraconducteurs. Équation de London et effet Meissner. Commentaire sur les supraconducteurs (Prix Nobel 1987)	312
8 — Densité des paires de Cooper dans les supraconducteurs métalliques	315
9 — Relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans les supraconducteurs métalliques à 2 fluides	316
Questions	318

5. Théorie des bandes (autres métaux, semiconducteurs, isolants)

Résumé de cours	319
Exercices	325
1 — Électrons « s » liés dans une rangée d'atomes identiques	325
2 — Électrons « s » liés dans un réseau plan	327
2 bis — Structure de bande des supraconducteurs à haute température. Influence des seconds voisins. Commentaires	330
3 — Liaisons fortes dans un réseau cubique simple	334
3 bis — Liaisons fortes dans les réseaux c.c. et c.f.c.	338
4 — Dimérisation d'une chaîne linéaire	340
5 — Conducteurs et isolants	343
5 bis — Électrons presque libres dans un réseau rectangulaire	345
6 — Changements de phase dans les alliages de substitution. Application au CuZn	347
7 — Pourquoi le nickel est ferromagnétique et le cuivre ne l'est pas	350
8 — Énergie de cohésion des métaux de transition. Commentaires	352
9 — Semi-métaux. Commentaires	354
10 — Étude élémentaire d'un semiconducteur intrinsèque	357
11 — Densité des porteurs et bande interdite	359
12 — Conductivité des s.c. a la limite de la dégénérescence	360
13 — Densité des porteurs dans un semiconducteur dégénéré	361
14 — L'arséniure de gallium semi-isolant	361
15 — Conductivité électrique intrinsèque et extrinsèque de quelques semiconducteurs ..	363
16 — Orbites d'impuretés	364
17 — Ionisation des donneurs	365
18 — Effet Hall dans un semiconducteur ayant deux types de porteurs	365
19 — Magnétorésistance transversale d'un semiconducteur ayant deux types de porteurs	367
20 — Exciton	370
21 — Structure de bande et propriétés électriques des composés III-V à bande interdite directe. Trous légers et trous lourds. Commentaire sur la structure de bande des semiconducteurs	371
22 — Chaleur spécifique électronique des semiconducteurs intrinsèques	374
23 — Chaleur spécifique et bande interdite des supraconducteurs métalliques	376
24 — Effet Burnstein-Moss	377
25 — Bande interdite, transparence et constante diélectrique de cristaux ioniques Commentaires	378
26 — Dispersion de la lumière : formule de Sellmeier	382
27 — Retour sur l'indice optique des rayons X et leur coefficient d'absorption	383
28 — Absorption optique et couleurs des semiconducteurs et des isolants Commentaire	385
29 — Propriétés optoélectroniques des semiconducteurs III-V. Commentaire	387
30 — Diode Gunn. Commentaire sur l'effet Gunn	388

Problèmes	392
1 — Modèle de Krönig et Penney. Potentiel en créneaux dans un réseau unidimensionnel	392
2 — Électrons presque libres dans un réseau unidimensionnel	396
3 — Semiconducteur unidimensionnel : chaleur spécifique électronique	401
4 — Conductivité électrique du germanium et du silicium intrinsèques et dopés (Concours Agrégation Physique 1962)	404
5 — Semiconducteurs dégénérés et non dégénérés	410
6 — Propriétés optiques des semiconducteurs et des isolants. Commentaires	413
7 — La jonction p.n	420
8 — Le transistor à jonctions (concours d'entrée aux ENS 1975 -partiel)	426
9 — États électroniques dans les puits quantiques et les super-réseaux semiconducteurs Commentaires	430
9 bis — États électroniques dans les puits quantiques à deux dimensions	434
10 — Structure de bande et propriétés optiques du graphite dans l'ultra- violet	436
Questions	442
Réponses aux questions	445
Bibliographie	453
Index alphabétique	455

NOTE AU LECTEUR

(Mode d'emploi)

Le système d'unités international est le système utilisé dans le présent ouvrage : seules certaines longueurs sont exprimées en Angströms et les énergies en eV.

En principe les énoncés ne rappellent pas la valeur des constantes physiques intervenant dans les applications numériques. Toutefois, à la fin d'énoncés on trouvera, entre parenthèses, les indications du type (e, m, h, k_B , etc.) qui précisent que la charge et la masse de l'électron, les constantes de Planck et de Boltzmann interviennent dans ces applications et leur valeur numérique est indiquée une fois pour toutes au début du manuel. Dans les chapitres III et IV on peut aussi trouver, en fin d'énoncés, des indications du type (F1), (F2) : il s'agit de signaler que l'emploi de certaines formules facilite la résolution mathématique de l'exercice concerné et ces formules utiles sont développées à la fin des résumés de cours correspondants.

Les références internes qui renvoient d'un exercice à un autre comportent, outre le numéro de l'exercice un numéro en chiffre romain qui désigne le chapitre concerné et qui est omis s'il s'agit du même chapitre.

Enfin certains exercices ont des prolongements naturels développés dans des exercices ultérieurs. Il s'agit par exemple d'un même objet (un cristal de graphite, un réseau plan, etc.) étudié sous différents aspects (cristallographique, vibrations atomiques, propriétés électroniques etc.). Une mention du type (... Ex. X n° y) située à la fin de la solution d'un exercice donné précise la référence de l'exercice qui s'insère dans ce prolongement.

TABLEAU I : CONSTANTES PHYSIQUES GÉNÉRALES

• Charge de l'électron	e	$1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$
• Masse de l'électron	m	$9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
• Constante de Planck	h	$6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$
	\hbar	$1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$
• Constante de Boltzmann	k_B	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J./}^\circ\text{K}$
• Nombre d'Avogadro	\mathcal{N}	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
• Constante diélectrique du vide	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
• Perméabilité magnétique du vide	μ_0	$1,257 \cdot 10^{-6} \text{ N/A}^2 \text{ (H/m)}$
• Energie d'ionisation de l'hydrogène	R_H	$13,6 \text{ e.V.}$
• Rayon de Bohr	$\hbar^2 4\pi\epsilon_0 / me^2 = r_B$	$0,53 \text{ \AA}$
• Magnéton de Bohr	μ_B	$0,93 \cdot 10^{-23} \text{ A.m}^2$
	$\mu_0 \mu_B$	$1,165 \cdot 10^{-29} \text{ (MKSA)}$
• Constante des gaz parfaits	$R = \mathcal{N} \cdot k_B$	$8,314 \text{ J./}^\circ\text{K.mole}$

TABLEAU II : QUELQUES VALEURS NUMÉRIQUES UTILES

- $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 9 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2 \text{ (F/m)}$
- 1 e.V. : Température : $\approx 12\,000 \text{ }^\circ\text{K}$; Fréquence : $\approx 2,4 \times 10^{14} \text{ Hz}$;
Energie molaire : $\approx 23 \text{ Kcal/mole}$; Nombre d'onde : $\approx 8\,000 \text{ cm}^{-1}$;
Longueur d'onde : $\approx 12\,400 \text{ \AA}$;
- $h/k_B = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ sec.}^\circ\text{K}$; • $e^2/h = 3,874 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$; • $h/e^2 = 25\,812 \Omega$
- $hc/e\lambda = 12\,400 \text{ e.V.}$ pour $\lambda = 1 \text{ \AA}$; • $h/(2meV)^{1/2} = 12,26 \text{ \AA}$ pour $V = 1 \text{ Volt}$
- $k_B T = 1/40 \text{ eV} = 25 \text{ me.V.}$ pour $T \text{ (ambiante)} = 290 \text{ }^\circ\text{K}$
- $\hbar^2/2m = 3,8 \text{ e.V. \AA}^2$; • $h^3(2\pi mk_B)^{-3/2} = 4,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ (deg)}^{3/2}$;
- $e/4\pi\epsilon_0 r_0 = 14,4 \text{ volts}$ pour $r_0 = 1 \text{ \AA}$.

TABLEAU III : CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Légende : Nombre atomique
Symbole
Poids atomique
Élément

Période	Groupes																															
	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII	IX	X	XI	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	O														
1	1 H 1,00797 hydrogène																	2 He 4,0026 hélium														
2	3 Li 6,939 lithium	4 Be 9,0122 béryllium											5 B 10,811 bore	6 C 12,01115 carbone	7 N 14,0067 azote	8 O 15,9994 oxygène	9 F 18,9984 fluor	10 Ne 20,179 néon														
3	11 Na 22,9898 sodium	12 Mg 24,305 magnésium											13 Al 26,9815 aluminium	14 Si 28,086 silicium	15 P 30,9738 phosphore	16 S 32,064 soufre	17 Cl 35,453 chlore	18 Ar 39,948 argon														
4	19 K 39,102 potassium	20 Ca 40,08 calcium	21 Sc 44,956 scandium	22 Ti 47,90 titane	23 V 50,942 vanadium	24 Cr 51,996 chrome	25 Mn 54,9380 manganèse	26 Fe 55,847 fer	27 Co 58,9332 cobalt	28 Ni 58,71 nickel	29 Cu 63,546 cuivre	30 Zn 65,37 zinc	31 Ga 72,59 gallium	32 Ge 72,59 germanium	33 As 74,9216 arsenic	34 Se 78,96 sélénium	35 Br 79,904 brome	36 Kr 83,80 krypton														
5	37 Rb 85,47 rubidium	38 Sr 87,62 strontium	39 Y 88,905 yttrium	40 Zr 91,22 zirconium	41 Nb 92,906 niobium	42 Mo 95,94 molybdène	43 Tc technétium	44 Ru 101,07 ruthénium	45 Rh 102,905 rhodium	46 Pd 106,4 palladium	47 Ag 107,868 argent	48 Cd 112,40 cadmium	49 In 114,82 indium	50 Sn 118,69 étain	51 Sb 121,75 antimoine	52 Te 127,60 tellure	53 I 126,9044 iode	54 Xe 131,30 xénon														
6	55 Cs 132,905 césium	56 Ba 137,34 baryum	57 La 138,91 lanthane	58 Ce 140,12 cerium	59 Pr 140,91 praseodyme	60 Nd 144,24 néodyme	61 Pm 146,92 prométhée	62 Sm 150,35 samarium	63 Eu 151,96 europium	64 Gd 157,25 gadolinium	65 Tb 158,92 terbium	66 Dy 162,50 dysprosium	67 Ho 164,93 holmium	68 Er 167,26 erbium	69 Tm 168,93 thulium	70 Yb 173,04 ytterbium	71 Lu 174,967 lutécium	72 Hf 178,49 hafnium	73 Ta 180,948 tantalum	74 W 183,85 tungstène	75 Re 186,2 rhenium	76 Os 190,2 osmium	77 Ir 192,2 iridium	78 Pt 195,09 platine	79 Au 196,967 or	80 Hg 200,59 mercure	81 Tl 204,37 thallium	82 Pb 207,19 plomb	83 Bi 208,980 bismuth	84 Po astatoïde	85 At astate	86 Rn radon
7	87 Fr 223 francium	88 Ra 226 radium	89 Ac 227 actinium	90 Th 232,038 thorium	91 Pa 231 protactinium	92 U 238,02891 uranium	93 Np 237,048 neptunium	94 Pu 239,05223 plutonium	95 Am 241,06422 américium	96 Cm 247,07035 curium	97 Bk 247,07035 berkélium	98 Cf 251,08328 californium	99 Es 254,08877 einsteinium	100 Fm 257,10 fermium	101 Md 258,10 mendelevium	102 No 259 nobélium	103 Lr 260 lawrencium															

Éléments de transition

Poids atomiques relatifs, rapportés à ¹²C = 12.

Lanthanides	
57 La 138,91	58 Ce 140,12
59 Pr 140,91	60 Nd 144,24
61 Pm 146,92	62 Sm 150,35
63 Eu 151,96	64 Gd 157,25
65 Tb 158,92	66 Dy 162,50
67 Ho 164,93	68 Er 167,26
69 Tm 168,93	70 Yb 173,04
71 Lu 174,967	72 Hf 178,49
73 Ta 180,948	74 W 183,85
75 Re 186,2	76 Os 190,2
77 Ir 192,2	78 Pt 195,09
79 Au 196,967	80 Hg 200,59
81 Tl 204,37	82 Pb 207,19
83 Bi 208,980	84 Po astatoïde
85 At astate	86 Rn radon
87 Fr 223	88 Ra 226
89 Ac 227	90 Th 232,038
91 Pa 231	92 U 238,02891
93 Np 237,048	94 Pu 239,05223
95 Am 241,06422	96 Cm 247,07035
97 Bk 247,07035	98 Cf 251,08328
99 Es 254,08877	100 Fm 257,10
101 Md 258,10	102 No 259
103 Lr 260	

CHAPITRE I

Édifice cristallin et diffraction des rayonnements

RÉSUMÉ DE COURS

I. L'ÉDIFICE CRISTALLIN

1. Définitions

Cristal : un cristal idéal est constitué par la répétition régulière, dans tout l'espace, d'atomes ou de groupements d'atomes.

Réseau : c'est l'ensemble des points (ou nœuds) à partir desquels l'environnement atomique observé est le même qu'à l'origine. Cette identité d'observation concerne à la fois la nature chimique des atomes et leur orientation.

Motif (ou base) : c'est l'atome ou le groupement d'atomes constituant l'unité structurale affectée à chaque nœud du réseau (Ex. 1 et 3).

Vecteurs de base du réseau : pour passer d'un point du cristal à un point équivalent (même paysage vu avec la même orientation), il suffit d'effectuer une translation $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ dans laquelle \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , seront les vecteurs de base du réseau et m , n , p des entiers.

$$\text{EDIFICE CRISTALLIN} = \text{RESEAU} + \text{MOTIF.}$$

2. Maille simple, maille multiple

Le choix des vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , n'est pas unique ; les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , seront fondamentaux si les translations permettent de décrire tous les nœuds du réseau cristallin : le parallélépipède $\vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})$ correspondant constituera la maille simple (ou primitive ou élémentaire).

Par opposition une maille multiple sera constituée à partir de vecteurs \vec{a}' , \vec{b}' , \vec{c}' non fondamentaux si le parallélépipède contient n points équivalents ($n > 1$) : le motif sera donc constitué par n motifs élémentaires et l'ordre de la maille sera n , avec $n = 2$ ou $n = 4$.

3. Indices de Miller

Pour décrire l'édifice cristallin il suffit de préciser le choix des vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , la nature et la position des atomes qui en constituent le motif ; cette position est exprimée à l'aide du repère formé par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} considérés comme des vecteurs unitaires : $\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$.

- La droite qui relie l'origine au nœud du réseau m, n, p représente la rangée $[m, n, p]$:

$$\vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} .$$

- Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans réticulaires. Une famille de plans parallèles entre eux sera représentée par les indices de Miller (h, k, l) si, rapportée au repère \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} l'équation du plan le plus proche de l'origine a la forme $hx + ky + lz = 1$ (voir Ex. 8).

4. Opérations de symétrie

Dans la quasi-totalité des cristaux une ou plusieurs directions sont équivalentes à une direction donnée : la symétrie *d'orientation* d'un cristal sera représentée par la symétrie de la figure formée par l'ensemble des demi-droites qui, issues d'un même point 0, sont parallèles aux directions suivant lesquelles toutes les propriétés du milieu cristallin envisagé sont identiques. Les opérations de symétrie ponctuelles que l'on rencontre sont les rotations d'ordre n autour d'un axe (l'angle de rotation sera de $2\pi/n$ avec $n = 1, 2, 3, 4, 6$) et les rotations-inversion notées \bar{n} ($\bar{1} \equiv$ inversion par rapport à 0, $\bar{2} \equiv$ miroir, $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$). Plusieurs éléments de symétrie peuvent être associés autour d'un point mais le nombre de combinaisons distinctes et possibles est limité à 32 : il existe 32 groupes ponctuels de symétrie qui permettent de ranger les cristaux en 32 classes.

Si à l'échelle microscopique on cherche à étudier la nature et les groupements possibles des opérations de symétrie qui, outre les translations du réseau, laissent invariant l'ensemble des atomes d'un cristal on retrouve les rotations d'ordre n et les rotations-inversion \bar{n} auxquelles s'ajoutent les rotations suivies d'une translation \vec{t} parallèle à l'axe de rotation (axes hélicoïdaux tels que \vec{t} est de la forme \vec{a}/n) et les miroirs avec glissement. Le nombre de possibilités qui sont offertes par les symétries de *position* s'élèvent à 230; il y a 230 combinaisons possibles appelées groupes spatiaux.

5. Les 7 systèmes cristallographiques et les 14 réseaux de Bravais

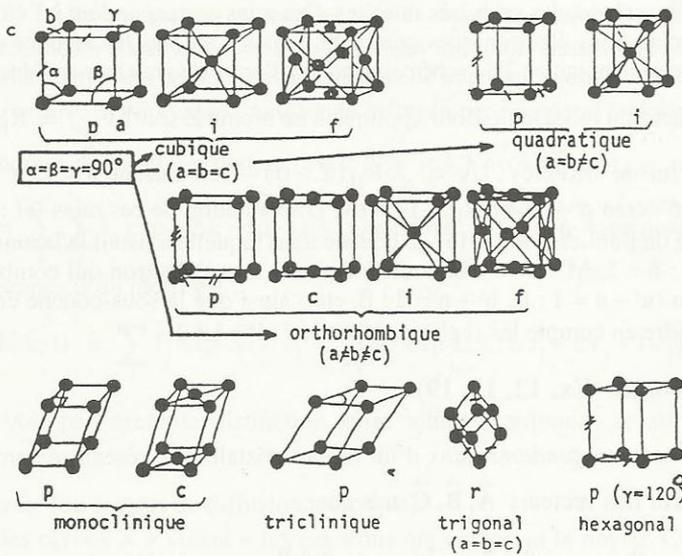
Si on se limite à la symétrie du réseau (et non à celle du cristal = réseau + motif) il n'existe que 7 possibilités correspondant aux 7 systèmes cristallographiques énumérés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1. — Les quatorze réseaux de Bravais et leurs mailles conventionnelles

Système	Nombre de réseaux	Nature de la maille (axes et angles)	Longueurs et angles à définir	Symétrie du système
Triclinique	1 P.	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a, b, c α, β, γ	$\bar{1}$
Monoclinique	2 P, C.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β	$2/m$
Orthorhombique	4 P, C, I, F.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	mmm

TABLEAU 1. — Les quatorze réseaux de Bravais et leurs mailles conventionnelles (suite)

Quadratique ou tétragonal	2 P,I.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a,c	4/mmm
Cubique	3 P,I,F.	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	m3m
Trigonal ou Rhomboédrique	1 R.	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 120^\circ,$ $\neq 90^\circ$	a α	$\bar{3}m$
Hexagonal	1 P.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a,c	6/mmm



Si dans ce classement on inclut certains réseaux multiples parce qu'ils font apparaître plus nettement la symétrie du réseau, on obtient les 14 réseaux de Bravais à 3d (et 5 pour les réseaux à 2d : cf. Ex. 17 : tableau).

II. DIFFRACTION DES RAYONNEMENTS ET RESEAU RECIPROQUE

1. Approche élémentaire. Loi de Bragg

Pour mettre en évidence la stratification du réseau cristallin, il suffit de faire interférer des rayonnements diffusés par ce réseau. Pour que la loi de Bragg, $2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = \lambda$, puisse être satisfaite, il faut que la longueur d'onde de ces rayonnements soit inférieure à la distance interatomique. Il peut s'agir :

α) De photons (ou ondes électromagnétiques) de courte longueur d'onde ($5 \text{ \AA} > \lambda > 0,1 \text{ \AA}$) c'est-à-dire des rayons X ; $\lambda = hc/E$ soit pratiquement $\lambda(\text{\AA}) = 12,4/E(\text{keV})$ (Ex. 15 ; Pb 1, 5, 6)

β) D'électrons (lents ou rapides) (Pb 3, 4) :

$$\lambda = h/(mv) = h \left[2m_0 e V_0 \left(1 + \frac{e V_0}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2} \quad \text{soit pratiquement dans le cas non}$$

relativiste : $\lambda(\text{\AA}) = 12,26/\sqrt{V}$ (volts).

γ) De neutrons (Pb 7, 11)

$$\lambda = h/Mv \quad \text{soit pratiquement} \quad \lambda(\text{\AA}) = 0,286/\sqrt{E}(\text{eV}).$$

2. Les rayons X

A des fins radiocristallographiques, on les produit le plus souvent en bombardant une anticathode métallique à l'aide d'un faisceau d'électrons d'énergie eV_0 (quelques dizaines de keV). Le rayonnement obtenu est composé d'un spectre continu dû au freinage des électrons dans l'anticathode sur lequel s'inscrivent des raies très intenses. Ces raies correspondent à l'émission de photons X créés lors des transitions électroniques comblant dans les atomes les lacunes électroniques produites par le bombardement initial. Très schématiquement, l'ordre de grandeur de l'énergie des photons X

peut s'évaluer à partir du modèle de Bohr appliqué à un atome Z soit $h\nu_{n,n'} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$, ce

qui conduit à la loi de Moseley $\sqrt{\nu} = \sqrt{cR_H} (Z - \sigma)$ — en faisant $n = 1$, $n' = \infty$ et en tenant compte de l'effet d'écran σ — avec $R_H = 13,6 \text{ eV}$. L'appellation de ces raies (cf : Mo $K\alpha_1$) résume la nature chimique de l'anticathode (Mo), la couche dans laquelle existait la lacune électronique initiale (K : $n = 1$, L : $n = 2$, M : $n = 3$), la couche dont est issu l'électron qui comble cette lacune en émettant le photon ($n' - n = 1$: α , $n' - n = 2$: β , etc.) ainsi que la sous-couche concernée (α_1 , α_2). On doit aussi prendre en compte les règles de sélection : $l' = l \pm 1$.

3. Réseau réciproque (Ex. 12, 13, 19)

Soit \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} les vecteurs fondamentaux d'un réseau cristallin, le réseau réciproque de ce réseau sera construit à partir des vecteurs \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} tels que :

$$\vec{A} = \sigma^2 \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}, \quad \vec{B} = \sigma^2 \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a})}, \quad \vec{C} = \sigma^2 \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})}$$

$$\text{d'où : } \vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{c} = \vec{B} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{c} = \vec{C} \cdot \vec{a} = \vec{C} \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{c} = \sigma^2$$

Les valeurs les plus souvent retenues pour la constante de définition du réseau réciproque σ^2 sont $\sigma^2 = 1$ ou $\sigma^2 = 2\pi$; dans le présent ouvrage nous adopterons ce dernier choix qui permet d'utiliser la même métrique pour représenter l'espace réciproque et l'espace des vecteurs d'onde ($2\pi/\lambda$), ce qui s'avère commode pour la construction d'Ewald.

Propriété (Ex. 10 et 10 bis)

Le vecteur $\vec{G}(h, k, l) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ de l'espace réciproque est perpendiculaire aux plans de mêmes indices (h, k, l) du réseau direct et est tel que $|\vec{G}(h, k, l)| \cdot d_{hkl} = 2\pi$.

EXERCICES

• Exercice 1 : Description de quelques édifices cristallins

Décrire les édifices cristallins représentés sur la figure 1 en précisant, dans chaque cas, le réseau de Bravais et la position des atomes qui constituent le motif (les cristaux a à f appartiennent au système cubique). Dans le cas de mailles multiples, on aura intérêt à faire le bilan des atomes et fractions d'atomes contenus à l'intérieur de ces mailles pour en déduire la formule chimique à affecter au motif. Toujours dans le cas de mailles multiples, représenter la maille fondamentale (ordre 1).

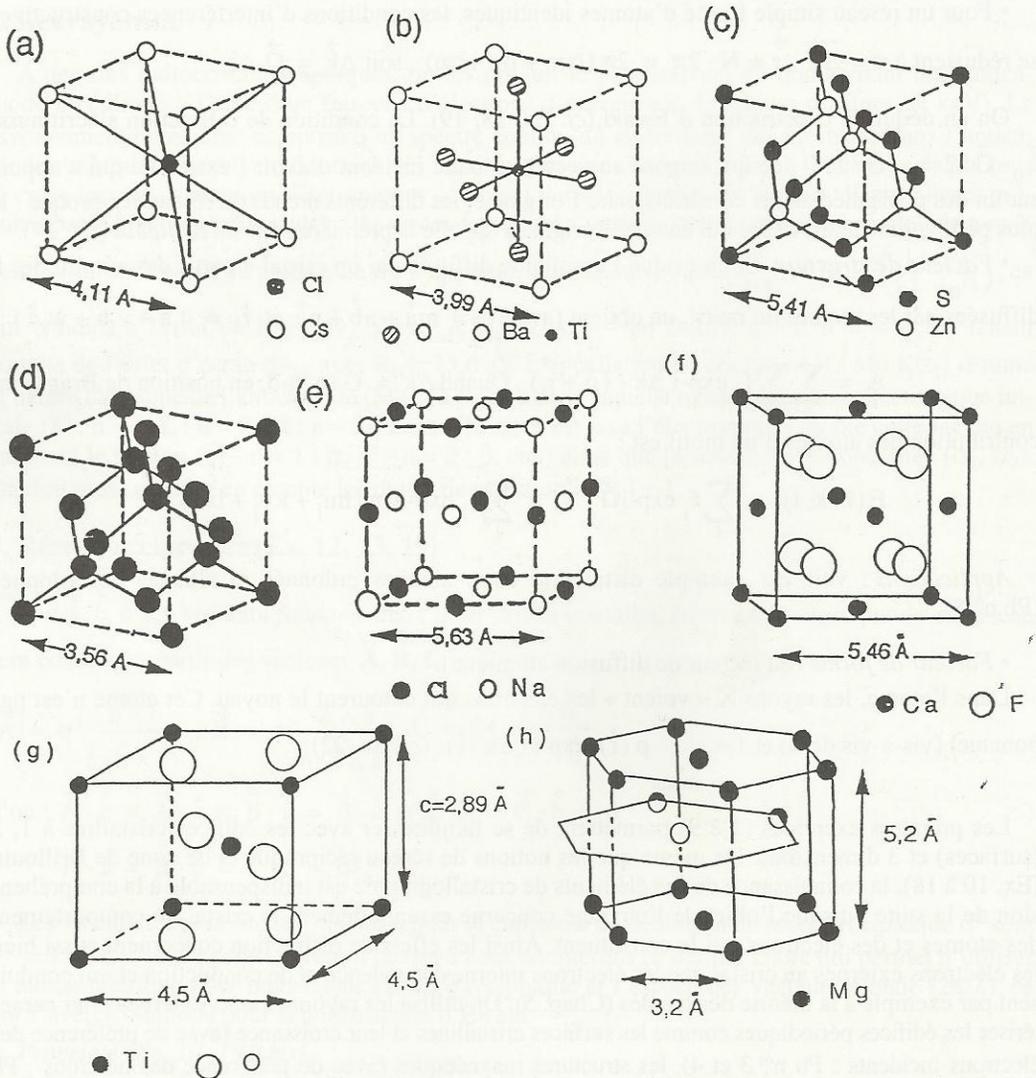


Fig. 1

◦ **Solution :**

On doit d'abord caractériser le réseau cristallin en recherchant le lieu des points d'où l'on voit (1°) le même environnement chimique qu'à l'origine avec (2°) la même orientation (définition des nœuds du réseau : voir résumé de cours).

Si un atome de l'espèce A est pris pour origine, la condition 1 exclut tous les atomes d'espèces $B \neq A$.

Parmi les atomes de l'espèce A, la condition 2 peut en exclure certains autres : sur la figure d, il s'agira des atomes homologues des atomes blancs de la figure c ; sur la figure g, il s'agira de l'atome central ; sur la figure h, il s'agira des atomes situés dans le plan intermédiaire.

Les nœuds du réseau étant ainsi déterminés, on cherche ensuite à les relier entre eux par des translations du type $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$. Les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} constitueront les vecteurs de base de la maille élémentaire (ou primitive) si par de telles translations on arrive à décrire tous les nœuds du réseau (m , n , p , entiers).

Dans le cas des cristaux représentés sur les figures a et b il s'agira de 3 vecteurs de longueur a et orthogonaux entre eux qui sont matérialisés par les arêtes du cube.

Dans le cas g, la maille est quadratique.

Dans le cas h, l'édifice représenté contient en fait 3 mailles d'ordre 1 juxtaposées. Les vecteurs du réseau contenus dans le plan de base sont représentés en traits renforcés sur la figure 2 (avec la projection sur ce plan des atomes situés dans le plan intermédiaire).

Les mailles relatives aux cristaux c, d, e, f, sont multiples d'ordre 4 (cubiques à faces centrées). Les vecteurs de la maille fondamentale (ordre 1) sont représentés sur la figure 3. Il est clair que le choix de cette maille (et de ces vecteurs) masque les symétries évidentes du réseau et il est préférable d'opter pour des mailles multiples mieux à même de représenter ces symétries (réseaux de Bravais).

Pour caractériser le motif, il faut au préalable (surtout dans les cas complexes) déterminer le nombre et la nature des atomes qui le constituent. Il suffit pour cela d'évaluer le nombre total d'atomes (et de fractions d'atomes) de chaque espèce situés à l'intérieur de la maille d'ordre n et de diviser ce nombre par n . On repérera ensuite la position des atomes du motif en se servant des vecteurs de base de la maille d'ordre n et de leur métrique.

Ces principes appliqués aux édifices représentés conduisent donc à :

a) R. de B. : c.s.. $a = 4,11 \text{ \AA}$. Motif : 1 Cs en 0, 0, 0 ; 1 Cl en 1/2, 1/2, 1/2.

b) R. de B. : c.s.. $a = 3,99 \text{ \AA}$. Motif : 1 Ba en 0, 0, 0 ; 1 Ti en 1/2, 1/2, 1/2 ; 3 « O » en 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 et en 0, 1/2, 1/2.

La structure de BaTiO_3 est appelée perovskite.

c) R. de B. : c.f.c.. $a = 5,41 \text{ \AA}$. Motif : 1 S en 0, 0, 0 ; 1 Zn en 1/4, 1/4, 1/4.

Il s'agit du prototype de structure dite « blende » ou sphalerite.

d) R. de B. : c.f.c.. $a = 3,56 \text{ \AA}$. Motif : 1 C en 0, 0, 0 ; 1 C en 1/4, 1/4, 1/4. Il s'agit du prototype de structure dite diamant.

e) R. de B. : c.f.c.. $a = 5,63 \text{ \AA}$. Motif : 1 Na en 0, 0, 0 ; 1 Cl en 1/2, 0, 0. C'est la structure de type NaCl.

f) R. de B. : c.f.c.. $a = 5,46 \text{ \AA}$. Motif : 1 Ca en 0, 0, 0 ; 2 F en 1/4, 1/4, 1/4 et en 3/4, 1/4, 1/4 (ou en -1/4, 1/4, 1/4). Il s'agit de la structure dite fluorine, CaF_2 .

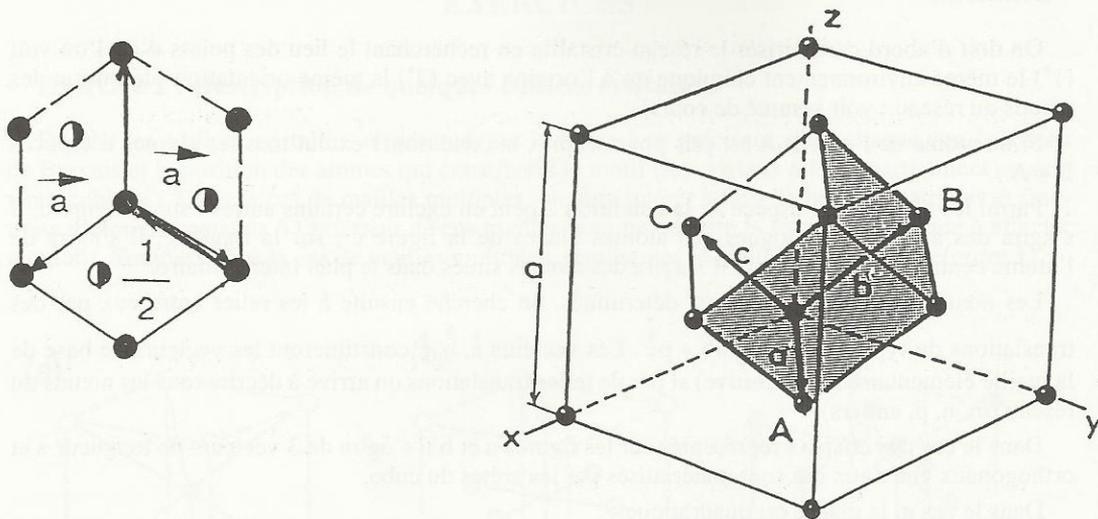


Fig. 2 et 3

g) R. de B. : quadratique $a = 4,5 \text{ \AA}$; $c = 2,89 \text{ \AA}$. 2 Ti en $0, 0, 0$ et $1/2, 1/2, 1/2$; 4 O en $\approx 1/3, 1/3, 0$; $2/3, 2/3, 0$; $2/3, 1/3, 1/2$ et $1/3, 2/3, 1/2$. Il s'agit de la structure dite rutile.

h) R. de B. : hexagonal. $a = 3,2 \text{ \AA}$; $c = 5,2 \text{ \AA}$. Motif : 2 Mg en $0, 0, 0$ et $2/3, 1/3, 1/2$. On notera que la structure hexagonale compacte n'est pas un réseau de Bravais.

On peut vérifier ensuite que les descriptions ci-dessus sont suffisantes pour reconstituer intégralement les différents édifices. L'exercice 3 procède de cette démarche, à savoir obtenir la restitution de l'édifice à partir de sa description.

• Exercice 2 : Masse volumique des cristaux

A l'aide du tableau III (classification périodique), donner la valeur de la masse volumique de quelques-uns des cristaux représentés sur la figure 1.

• Solution :

On établit aisément : $M.V. = \sum_1 p_i A_i / \mathcal{N} V$ dans laquelle V est volume de la maille qui contient l'équivalent de p atomes de l'espèce de masse atomique A et \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro.

$$M.V. (\text{CsCl}) = (132,9 + 35,45) / \mathcal{N} a^3 = 4 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$M.V. (\text{diamant}) = 8,12 / \mathcal{N} a^3 = 3,53 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$M.V. (\text{CaF}_2) = 4(40 + 2 \cdot 19) / \mathcal{N} a^3 = 3,18 \text{ g. cm}^{-3}$$

• Exercice 3 : Construction de quelques édifices cristallins

A partir des réseaux de Bravais et des motifs définis ci-dessous, représenter les édifices cristallins correspondants.

1°) *Une dimension*. Réseau de Bravais : segment de longueur « a ». Motif : 2 atomes de l'espèce A respectivement en 0 et 1/4.

2°) *Deux dimensions*. a) Réseau de Bravais : rectangle simple, $a = 4 \text{ \AA}$, $b = 3 \text{ \AA}$. Motif : 1 atome de l'espèce A en 0, 0 ; 1 atome de l'espèce B en 1/2, 1/2.

b) Mêmes paramètres qu'en a) mais les atomes A et B sont chimiquement identiques : $A = B$. Outre l'édifice cristallin, représenter les vecteurs de base de la maille primitive et préciser la nature du nouveau réseau de Bravais.

c) Réseau de Bravais : hexagonal ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$). Motif : 2 atomes de carbone, l'un en 0, 0, l'autre en 1/3, 2/3.

3°) *Trois dimensions*. Le réseau de Bravais du α) silicium ; β) de l'arséniure de gallium et γ) de Mg_2Si est cubique à faces centrées.

Leur motif respectif est :

α : 2 atomes de Si l'un en 0, 0, 0 et l'autre en 1/4, 1/4, 1/4.

β : 1 atome d'As en 0, 0, 0 ; 1 atome de Ga en 1/4, 1/4, 1/4.

γ : 1 atome de Si en 0, 0, 0 ; 2 atomes de Mg en 1/4, 1/4, 1/4 et 3/4, 1/4, 1/4.

Pour des raisons de simplicité, on pourra limiter la représentation à la projection des atomes sur le plan de base (en précisant leur cote).

• Solution :

Il s'agit de l'exercice complémentaire de l'exercice I. 1.

1°) Voir Fig. 11, Ex. I. 15.

2°) a) Voir Fig. 4a.

b) Voir Fig. 4b. Les nœuds du réseau sont désormais localisés sur chaque atome. Les vecteurs de base de la maille primitive sont caractérisés par : $a' = b' = 2,5 \text{ \AA}$; $\gamma = 73^\circ 6'$. Par des translations de type $m\vec{a}' + n\vec{b}'$, ils permettent bien de restituer le cristal mais la maille représente mal la symétrie rectangulaire du réseau. Le réseau de Bravais, plus adapté à la représentation de cette symétrie, est rectangle centré. C'est le seul des 5 réseaux bidimensionnels qui ne soit pas d'ordre 1 (voir Ex. I. 17). c) Il s'agit du graphite ; voir Fig. 14, Ex. I. 17.

3°) Après substitution des atomes de C par des atomes de Si, l'édifice cristallin du silicium est représenté sur la Fig. 1d. Après substitution des atomes de S par des atomes de As et des atomes de Zn par des atomes Ga, l'édifice cristallin de GaAs est représenté sur la Fig. 1c (Ex. I. 1).

L'édifice cristallin de Mg_2Si est l'homologue de celui de la fluorine par substitution de F par Mg et de Ca par Si (Fig. 1f).

Pour éluder la difficulté d'une représentation tridimensionnelle, on peut se limiter à la projection des atomes sur le plan de base en précisant leur cote. La figure 5 illustre cette représentation dans le cas du silicium (ou du diamant).

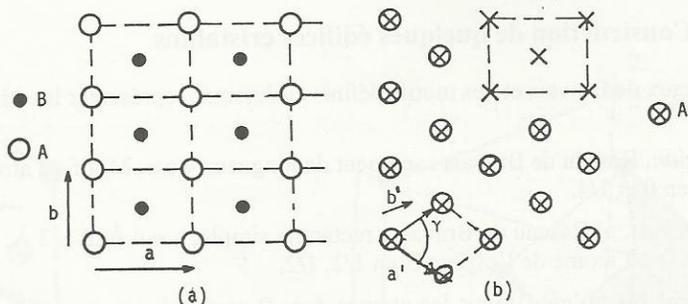


Fig. 4

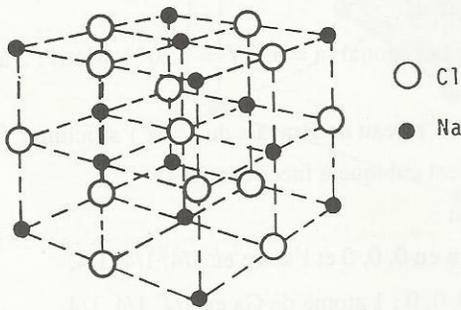


Fig. 5

• Exercice 4 : Rangées réticulaires

Déterminer les indices $[m, n, p]$ de la rangée qui passe par les 2 nœuds du réseau m_1, n_1, p_1 et m_2, n_2, p_2 .

Application : a) 321 et $2\bar{4}0$; b) 321 et $33\bar{1}$; c) $\bar{1}21$ et 111 ; d) $\bar{1}21$ et $\bar{2}12$.

• Solution :

Il suffit de faire subir une translation à la rangée considérée pour la faire passer par l'origine et retenir les indices m, n, p qui sont premiers entre eux (voir définition R. de C.). On peut aussi remarquer que la rangée $[m, n, p]$ est confondue avec la rangée $[\bar{m}, \bar{n}, \bar{p}]$.

D'où $[m_2 - m_1, n_2 - n_1, p_2 - p_1]$

Applications :

a) $[1\bar{2}1]$; b) $[0, 1, \bar{2}]$; c) $[\bar{2}10]$; d) $[11\bar{1}]$

• Exercice 5 : Rangées et plans réticulaires

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, établir la condition qui permet à une rangée $[m, n, p]$ d'être contenue dans un plan (h, k, l) ?

Application : La rangée $[\bar{2}, 1, 0]$ est-elle contenue dans le plan $(1, 2, 3)$?

◦ **Solution :**

$\vec{G}(h, k, l)$ est perpendiculaire au plan (h, k, l) . Pour que la rangée $[m, n, p]$ soit contenue dans le plan (h, k, l) il faut et il suffit que le produit scalaire : $\vec{G}(h, k, l) \cdot (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c})$ soit nul.

D'où la condition : $hm + kn + lp = 0$

La rangée $[\bar{2}, 1, 0]$ est effectivement contenue dans le plan $(1, 2, 3)$.

• **Exercice 5 bis : Rangées et plans réticulaires (suite)**

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, déterminer les indices du plan (h, k, l) qui contient les rangées $[m_1, n_1, p_1]$ et $[m_2, n_2, p_2]$.

Application : $[1, 1, 1]$ et $[3, 2, 1]$.

◦ **Solution :**

Le produit vectoriel de 2 vecteurs du plan est un vecteur perpendiculaire au plan ; il sera donc parallèle et proportionnel à $G(h, k, l)$.

$$h = \alpha(n_1 p_2 - p_1 n_2) ; \quad k = \alpha(p_1 m_2 - m_1 p_2) ; \quad l = \alpha(m_1 n_2 - m_2 n_1)$$

On choisit le coefficient α pour que h, k et l soient premiers entre eux en observant ensuite que les plans (h, k, l) et $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ sont identiques.

Application : $(\bar{1}, 2, \bar{1})$ ou $(1, \bar{2}, 1)$.

• **Exercice 6 : Intersection de 2 plans réticulaires**

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, déterminer les indices $[m, n, p]$ de la rangée définie par l'intersection des plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2) .

Application : $(3, 2, 1)$ et $(1, 2, 3)$.

◦ **Solution :**

Le produit vectoriel de $\vec{G}(h_1, k_1, l_1)$ par $\vec{G}(h_2, k_2, l_2)$ définit un vecteur qui est simultanément parallèle aux plans $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$ et est donc parallèle à leur intersection $[m, n, p]$.

La démarche à suivre est analogue à celle suivie dans les exercices qui précèdent.

$$m = \alpha(k_1 l_2 - k_2 l_1) ; \quad n = \alpha(l_1 h_2 - l_2 h_1) ; \quad p = \alpha(h_1 k_2 - h_2 k_1)$$

Application : $[1, \bar{2}, 1]$

• **Exercice 7 : Nœuds, rangées et plans du réseau**

Déterminer l'indice $[m, n, p]$ de la rangée qui résulte de l'intersection de 2 plans l'un passant par les nœuds $321, 2\bar{4}0$ et $33\bar{1}$ l'autre par les nœuds $\bar{1}21, 111, \bar{2}12$.

• **Solution :**

Il s'agit de la synthèse des exercices 4, 5 bis et 6 avec les applications numériques correspondantes. La solution est $[1\bar{2}1]$.

On observera que la démarche suivie dans les exercices 4 à 7 est applicable à tous les systèmes y compris au système triclinique.

• **Exercice 8 : Plans atomiques et indices de Miller : application au lithium**

Le réseau de Bravais du lithium est cubique centré, de maille « a » = 3,48 Å.

a) En supposant que les atomes (assimilés à des sphères) sont en contact le long des rangées $[111]$, représenter la distribution de ces atomes suivant respectivement les faces (100), (110), (111) et (201).

b) Pour chacun des édifices à 2 dimensions ainsi représentés, préciser la direction et le module des vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} de la maille élémentaire ainsi que la valeur de l'angle γ .

c) Donner la valeur numérique de la concentration atomique et de la densité massique du lithium ($A(\text{Li}) \cong 7$).

• **Solution :**

a) Par définition, les intersections P, Q et R du plan (hkl) avec les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} du réseau direct sont telles que : $\vec{OP} = \frac{\vec{a}}{h}$; $\vec{OQ} = \frac{\vec{b}}{k}$; $\vec{OR} = \frac{\vec{c}}{l}$ (voir aussi Fig. 9 ex. 10). Quand un indice est nul, l'intersection avec l'axe correspondant est rejetée à l'infini. Les plans concernés par cet exercice sont représentés en haut de la Fig. 6.

Les atomes étant en contact le long de la rangée $[111]$, leur rayon est $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. On en déduit aisément la distribution (représentée en bas de la Fig. 6) des atomes selon les différentes faces.

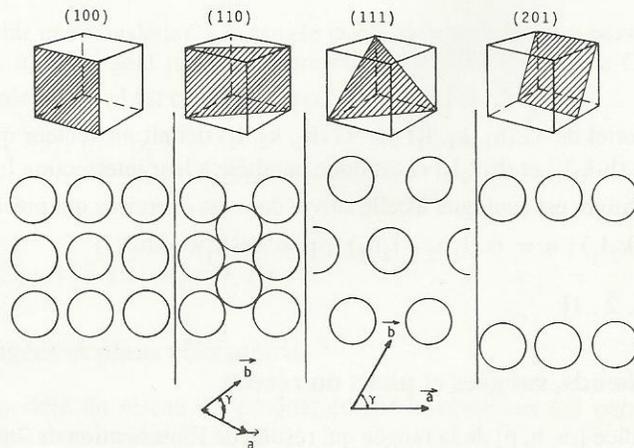


Fig. 6

b) Les vecteurs de base de la maille élémentaire relative aux différentes faces sont, respectivement :

$$(100) : |\vec{a}| = |\vec{b}| = a; \hat{\gamma} = 90^\circ. (110) : |\vec{a}| = |\vec{b}| = a\sqrt{3}/2; \hat{\gamma} \approx 70^\circ;$$

$$(111) : |\vec{a}| = |\vec{b}| = a\sqrt{2}; \hat{\gamma} = 60^\circ \text{ ou } 120^\circ.$$

$$(201) : |\vec{a}| = a; |\vec{b}| = a\sqrt{5}; \hat{\gamma} = 90^\circ.$$

On observera que la densité atomique superficielle décroît quand les indices h, k, l croissent (voir aussi Ex. IV 15).

Le taux de remplissage ($t = 0,68$) est évalué dans l'exercice suivant (Ex. n°9b).

c) Il y a 2 atomes (c.c) de lithium par cube (a^3).

$$N(\text{Li}) \approx 4,7 \cdot 10^{28} \text{ At/m}^3.$$

La densité massique obéit à $\rho = \frac{NA}{\mathcal{N}}$ d'où $\rho \approx 546 \text{ kg/m}^3$.

• Exercice 9 : Taux de remplissage

En assimilant les atomes d'un élément à des sphères dures de rayon r, calculer le taux maximal de remplissage « t » atteint quand cet élément cristallise dans une structure :

a) cubique simple; b) cubique centré; c) cubique à faces centrées; d) diamant; e) hexagonale compacte (on calculera au préalable le rapport c/a optimal).

Application numérique :

Les distances « d » entre proches voisins dans le magnésium (hexagonal compact), l'aluminium (cubique à faces centrées) et le silicium (structure diamant) sont respectivement égales à 3,2 Å, 2,86 Å et 2,35 Å. En déduire la (les) dimension(s) du (des) paramètre(s) cristallin(s) a (et c).

Solution :

Soit r le rayon des sphères dures et « a » l'arête des cubes :

a) Le cube est occupé par $8 \times \frac{1}{8} = 1$ sphère et $a = 2r$ d'où

$$t = \pi/6 = 0,524 \quad t = 0,524.$$

b) Les sphères sont au contact le long des diagonales principales du cube donc $a\sqrt{3} = 4r$, en outre le cube contient 2 sphères d'où

$$t = \pi\sqrt{3}/8 = 0,68 \quad t = 0,68.$$

c) Les sphères sont au contact le long des diagonales des faces du cube donc $a\sqrt{2} = 4r$ et le cube contient $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8}$ sphères soit 4 sphères d'où

$$t = \pi\sqrt{2}/6 = 0,74 \quad t = 0,74.$$

d) La distance des 2 atomes constituant le motif (en 000 et $1/4 \ 1/4 \ 1/4$) est donc $a\sqrt{3}/4 = 2r$ et 8 atomes sont contenus dans le volume a^3 (ordre 4 avec 2 atomes par motif) d'où

$$t = \pi\sqrt{3}/16 = 0,34 \qquad t = 0,34.$$

e) Dans la maille élémentaire (fig. 7) les atomes en 000(O), 100(A), 110(B) et $2/3 \ 1/3 \ 1/2$ (C) sont distribués aux sommets d'un tétraèdre, de côté « a » qui est régulier quand le rapport c/a est optimal.

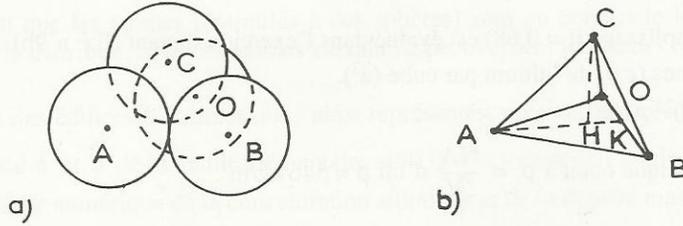


Fig. 7

Dans ce cas $AH = \frac{2}{3}AK = \frac{2}{3}a \sin 60^\circ = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ et la hauteur $CH = \frac{a\sqrt{2}}{3}$.

Or $h = \frac{c}{2}$, d'où la valeur optimale du rapport $\frac{c}{a}$ dans l'empilement hexagonal compact :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63; \quad c/a = 1,63.$$

La maille de la Fig. 1h contient $\frac{12}{6} + 3 + \frac{2}{2} = 6$ atomes et $a = 2r$, le taux de remplissage est donc :

$$t = \pi/3\sqrt{2} = 0,74 \qquad t = 0,74.$$

On vérifie ainsi qu'il y a deux manières de minimiser le volume occupé par des sphères dures : la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte; elle conduisent toutes les deux au même taux de remplissage optimal ($t = 0,74$) car elles ne diffèrent en réalité (voir figure 8) que par la façon de disposer les sphères de la 3ème couche.

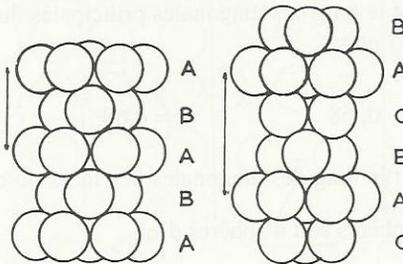


Fig. 8 – Empilement hexagonal compact (à gauche) et cubique à faces centrées (à droite).

Application numérique :

$$\text{Mg} : d = 2r = a = 3,2 \text{ \AA}, \quad c = 3, 2\sqrt{8/3} = 5,23 \text{ \AA}$$

$$\text{Al} : d = 2r = a\sqrt{2}/2 \text{ d'où } a = 4,04 \text{ \AA}$$

$$\text{Si} : d = 2r = a\sqrt{3}/4 \text{ d'où } a = 5,43 \text{ \AA}$$

• Exercice 10 : Propriétés du réseau réciproque

a) Montrer que tout vecteur du réseau réciproque $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ est perpendiculaire aux plans de mêmes indices (h, k, l) de l'espace direct.

b) Montrer que la distance d_{hkl} entre 2 plans (h, k, l) consécutifs est inversement proportionnelle à $|\vec{G}_{hkl}|$.

c) En déduire l'expression de d_{hkl} :

- pour un réseau cubique simple,

- pour un réseau orthorhombique ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

• Solution :

a) Par définition, les intersections du plan (h, k, l) avec les vecteurs de base du réseau direct sont (voir fig. 9) : $P(\frac{a}{h}, 0, 0), Q(0, \frac{b}{k}, 0), R(0, 0, \frac{c}{l})$.

Le vecteur \vec{PQ} contenu dans le plan (hkl) obéit à la relation $\vec{PQ} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$ et le produit

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{PQ} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) \text{ est nul car (définitions de } \vec{G} \text{) :}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi \text{ et } \vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{c} = \vec{B} \cdot \vec{a} = 0.$$

\vec{G}_{hkl} est donc perpendiculaire à \vec{PQ} et on démontrerait de même que \vec{G}_{hkl} est perpendiculaire à \vec{PR} : il est perpendiculaire au plan (h, k, l).

b) La distance interréculaire d_{hkl} est représentée par la longueur OH sur la figure 9.

\vec{OH} est perpendiculaire au plan (h, k, l) et est donc parallèle à \vec{G}_{hkl} ; en considérant \vec{OH} comme la projection de \vec{OP} sur \vec{G}_{hkl} , on obtient

$$|\vec{G}_{hkl}| \cdot d_{hkl} = \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{OP} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot \left(\frac{\vec{a}}{h} \right) = 2\pi$$

$$\text{d'où } d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}_{hkl}|.$$

c) A partir de la définition du réseau réciproque

$$\left(\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}, \quad \vec{C} = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} \right)$$

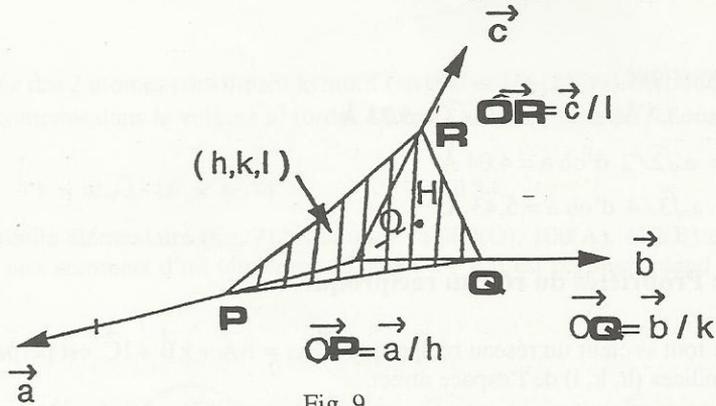


Fig. 9

on obtient, dans un système de coordonnées rectangulaires, les relations suivantes :

$$\vec{A} = \frac{2\pi\vec{a}}{a^2}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi\vec{b}}{b^2}, \quad \vec{C} = \frac{2\pi\vec{c}}{c^2}$$

d'où $G_{hkl}^2 = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})^2 = 4\pi^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$

Si le réseau est orthorhombique $\rightarrow d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|} = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}}$

Si le réseau est cubique ($a^2 = b^2 = c^2$) $\rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$

• Exercice 10 bis : Distances entre plans réticulaires

1°) A partir

a) de la définition puis

b) d'une propriété du réseau réciproque, donner l'expression de la distance $d(h, k, l)$ entre les plans réticulaires (hkl) d'un réseau cubique d'arête a , puis d'un réseau orthorhombique ($a \neq b \neq c$).

2°) Classer dans chacun des deux cas les 8 premières distances par ordre décroissant en ne considérant pour le réseau cubique que les plans non équivalents.

On prendra $a = 3 \text{ \AA}$, $b = 4 \text{ \AA}$; $c = 5 \text{ \AA}$ pour le réseau orthorhombique.

• Solution :

1°) a) Dans un repère orthonormé, la distance entre 2 plans parallèles d'équation $Ax + By + Cz + D_1 = 0$ et $Ax + By + Cz + D_2 = 0$ est $\delta = |D_1 - D_2| / \sqrt{A^2 + B^2 + C^2}$.

L'équation du plan (hkl) le plus proche de l'origine dans le réseau orthorhombique est (voir résumé de cours I n°3) :

$$(h/a)x + (k/b)y + (l/c)z - 1 = 0 \text{ d'où}$$

$$d(h, k, l) = 1 / [(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)]^{1/2} \text{ soit}$$

$$d(h, k, l) = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \text{ pour le réseau cubique.}$$

b) On retrouve aisément les résultats ci-dessus en utilisant la relation

$$d(h, k, l) \cdot G(h, k, l) = 2\pi \quad \text{avec} \quad \vec{G}(h, k, l) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}.$$

- Voir Ex. I. 10 pour les détails.

2°) Pour le réseau cubique, il suffit de classer la quantité $h^2 + k^2 + l^2$ par ordre croissant.

D'où (100); (110); (111); (200); (210); (211); (220); (300) et (221).

Pour le réseau orthorhombique : (001); (010); (011); (100); (101); (002); (110); (111);

séquence qui se déduit des valeurs de $|\vec{G}|$ croissantes.

• Exercice 11 : Angles entre plans réticulaires

Dans un réseau cubique, donner l'expression de l'angle Φ entre les plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2) . Vérifier le résultat pour les plans (100) et (110).

• Solution :

L'angle entre les plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2) n'est autre que, dans l'espace réciproque, l'angle Φ entre $G(h_1, k_1, l_1)$ et $G(h_2, k_2, l_2)$ (voir R de C II n°3).

Il suffit donc d'évaluer le produit scalaire $\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2 = G_1 \cdot G_2 \cos \Phi$. En explicitant

$$\vec{G}_1 = h_1\vec{A} + k_1\vec{B} + l_1\vec{C} \quad \text{et} \quad \vec{G}_2 = h_2\vec{A} + k_2\vec{B} + l_2\vec{C},$$

on obtient :

$$\cos \Phi = \frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}}$$

Appliqué aux plans (100) et (110), on trouve effectivement $\cos \Phi = \sqrt{2}/2$ soit $\Phi = 45^\circ$.

• Exercice 12 : Volumes dans l'espace réciproque

On considère successivement les réseaux directs (cubiques) suivants : c.s.; c.c.; c.f.c. (tous d'arête « a ») et les réseaux réciproques associés. Dans cet espace réciproque, évaluer le volume des mailles élémentaires (ordre 1) correspondantes.

• Solution :

$$\alpha) \text{ c.s. Réseau réciproque } V = (2\pi/a)^3.$$

β) c.c. Dans l'espace direct, la maille cubique est d'ordre 2. Son volume est donc (résumé de cours) $v = a^3/2$

Le réseau réciproque d'un c.c est c.f.c (ordre 4) avec une maille d'arête $2 \cdot (2\pi/a)$ d'où $V = (1/4) (4\pi/a)^3 = 2 \cdot (2\pi/a)^3$.

γ) c.f.c. Dans l'espace direct, la maille cubique est d'ordre 4 : $v = a^3/4$. Dans l'espace réciproque la maille d'ordre 2 (c.c) a pour arête $2(2\pi/a)$ d'où $V = 4(2\pi/a)^3$.

Note : Sur ces cas particuliers, on vérifie la relation générale $v \cdot V = (2\pi)^3$.

• Exercice 13 : Réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées

Construire le réseau réciproque du réseau cubique à faces centrées

- à partir des définitions,
- en utilisant le facteur de structure

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)]$$

• Solution :

a) A partir des définitions, *il faut* considérer la maille fondamentale rhomboédrique dont les vecteurs de base a' , b' , et c' obéissent aux relations suivantes (voir figure 3 - exercice n°I - 1) :

$$\vec{a}' = (\vec{x} + \vec{y}) (a/2) ; \vec{b}' = (\vec{y} + \vec{z}) (a/2) ; \vec{c}' = (\vec{z} + \vec{x}) (a/2).$$

Le volume de cette maille élémentaire est tel que $V = a^3/4$ (puisque la maille c.f.c. est d'ordre 4) et les vecteurs de translation du réseau réciproque sont donnés par $(\vec{A} = 2\pi\vec{b}' \wedge \vec{c}' / V)$:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}), \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a} (-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}), \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a} (\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}).$$

Ce sont les vecteurs fondamentaux d'un réseau cubique centré.

b) Les conditions de diffraction par le réseau direct imposent au vecteur de diffusion $\vec{\Delta k}$ d'être égal à un vecteur du réseau réciproque $\vec{G}(h, k, l)$ et la présence d'atomes identiques à l'intérieur de la maille (par l'intermédiaire du facteur de structure) « efface » certaines de ces réflexions.

Pour construire le réseau réciproque d'un réseau de Bravais donné, on pourra donc considérer le réseau réciproque de la maille multiple choisie en effaçant dans l'espace réciproque les nœuds correspondant aux réflexions interdites (liées à la présence de nœuds supplémentaires dans l'espace direct). Ainsi dans le cas du réseau c.f.c., $F(hkl)$ est tel que :

$$F(h, k, l) = f \{ 1 + \exp -i\pi(k+l) + \exp -i\pi(k+h) + \exp -i\pi(h+l) \},$$

il est nul quand h, k et l n'ont pas la même parité ; les réflexions du type 100 et 110 sont interdites et en effaçant dans l'espace réciproque les points correspondants il ne subsiste qu'un réseau cubique centré de côté $4\pi/a$.

Remarque :

Il s'agit d'effacer les réflexions liées à l'existence de nœuds du réseau primitif contenus dans la maille multiple considérée et non d'effacer toutes les réflexions interdites. Par exemple le réseau

réciproque du diamant reste cubique centré (réseau direct cfc) bien que la position d'un atome en position $1/4, 1/4, 1/4$ chimiquement identique mais non équivalent à celui qui se trouve en $0, 0, 0$, interdit les réflexions pour lesquelles $h + k + l = 4n + 2$ (telles que la réflexion 200 : voir Pb 1).

• Exercice 14 : Zones de Brillouin des réseaux c.c. et c.f.c.

Construire les zones de Brillouin de ces deux réseaux.

• Solution :

- Le réseau réciproque d'un réseau c.c. est un réseau c.f.c. qui aura pour maille $2 \cdot 2\pi/a$ avec des nœuds au centre des faces, ce qui revient à considérer les seules réflexions du c.s. telles que $h + k + l$ pair : 110, 200, etc. Les plans médiateurs entre le centre Γ (000) et les nœuds du type 110 (nœuds représentés par un point noir sur la Fig. 10 a) suffisent à définir la première zone de Brillouin et ces plans passent par les points de type N de coordonnées $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0$. Ces mêmes plans passent par les points de type H et P. En H, passent aussi les plans médiateurs entre Γ et les nœuds du type 200, plans qui délimitent le cube représenté Fig. 10 a. Les points P, eux, sont à mi-distance entre Γ et les nœuds 111 qui n'appartiennent pas au réseau réciproque. La première zone de Brillouin ainsi construite est un dodécaèdre régulier.

- Le réseau réciproque du réseau c.f.c. est c.c. de maille $2 \cdot 2\pi/a$ (les seules réflexions autorisées sont telles que h, k, l de même parités 111, 200, etc.). Les nœuds de type 111 permettent de construire le cube (en tirets la Fig. 10b) qui, avec le point Γ au centre, constituent un réseau cubique centré de maille $2 \cdot 2\pi/a$. Les intersections des huit plans médiateurs entre l'origine et les nœuds de type 111 conduisent à la constitution de huit hexagones réguliers centrés sur des points de type L car ces plans médiateurs sont tronqués par les six plans médiateurs entre Γ et les nœuds de type 200, d'où l'apparition de carrés centrés en X. La première zone de Brillouin est un cuboctaèdre régulier.

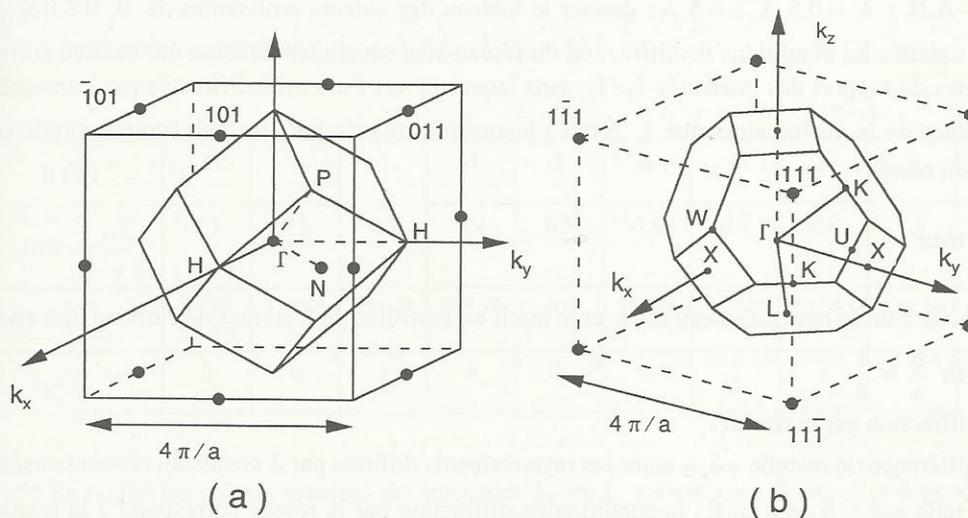


Fig. 10

• Exercice 15 : Diffraction des rayons X par une rangée atomique

On considère la chaîne linéaire d'atomes de carbone représentée sur la figure 11 et dont la structure pourrait être celle d'une chaîne d'hydrocarbures possédant des liaisons simples et doubles alternées $-C=C-C=C-C=C-C=$.

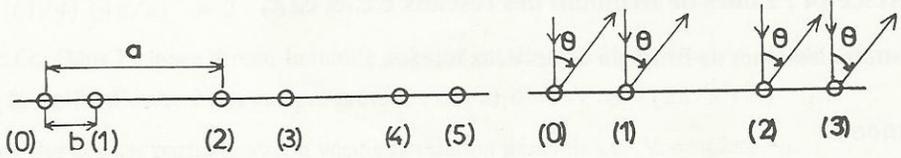


Fig. 11 et Fig. 12

- a) Quel est le vecteur de base du réseau ?
Quelle est la composition du motif ?

Préciser avec les notations habituelles la position des atomes du motif quand $b = \frac{a}{4}$.

- b) On éclaire cette chaîne à incidence normale avec une radiation X monochromatique λ .

α) - Après avoir évalué la différence de marche entre les rayonnements diffusés dans l'angle θ par l'atome situé à l'origine (O) et l'atome placé en position (2), indiquer pour quelles valeurs particulières de θ (ou d'une de ses fonctions trigonométriques) on observerait des taches de diffraction dans l'hypothèse où la chaîne ne comporterait que des atomes pairs (diffraction par le réseau).

- Montrer que l'addition des atomes impairs accentue l'intensité diffractée dans certaines directions tandis qu'elle la fait disparaître dans d'autres directions (toujours dans l'hypothèse où $b = \frac{a}{4}$).

Retrouver ce résultat à l'aide du facteur de structure.

β) - A.N. : $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$, $a = 5 \text{ \AA}$; dresser le tableau des valeurs croissantes de θ ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$) pour lesquelles les conditions de diffraction du réseau sont satisfaites. Préciser les valeurs correspondantes du rapport des intensités I_T/I_r dans lequel I_T est l'intensité diffractée par l'ensemble des atomes de la chaîne alors que I_r serait l'intensité diffractée par les seuls atomes situés aux nœuds du réseau.

• Solution :

- a) Le vecteur de base du réseau est \vec{a} et le motif est constitué de 2 atomes de carbone l'un en O, l'autre en $\frac{b}{a} = \frac{1}{4}$.

- b) Diffraction par le réseau :

La différence de marche « δ_r » entre les rayonnements diffusés par 2 nœuds du réseau consécutifs est telle que : $\delta_r = a \sin \theta$; la condition de diffraction par le réseau correspond à la relation $\delta_r = a \sin \theta = n\lambda$ (on se méfiera des automatismes qui consisteraient à écrire, sans réfléchir, la relation de Bragg sous la forme habituelle $2d \sin \theta = n\lambda$).

Les raies de diffraction par le réseau sont donc données par $\theta = \text{Arc sin} (n\lambda/a)$.

• Diffraction par le motif :

La différence de marche « δ_m » entre les rayonnements diffusés par les 2 atomes du motif dans une même maille est telle que $\delta_m = b \sin \theta = \frac{a}{4} \sin \theta$.

α) Le second système d'interférences se combine avec le premier de telle manière que, quand $\delta_m = n'\lambda$ ($\sin \theta = \frac{4n'\lambda}{a}$), les taches de diffraction du réseau sont renforcées (leur intensité quadruple) par la diffraction du motif alors que le système d'interférences résultant est détruit quand les valeurs de θ sont telles que $\delta_m = \left(\frac{2n'+1}{2}\right)\lambda$. Dans les autres cas (n impair) l'intensité résultante sera doublée car le déphasage entre les systèmes interférentiels est de $\pm \frac{\pi}{2}$.

On peut obtenir ce résultat à partir de l'expression générale du facteur de structure

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

expression qui se réduit ici (une dimension et avec $x_j = 0, 1/4$) à :

$$F(h) = f_0 + f_{1/4} \exp-i\left(\frac{\pi}{2}h\right) \quad \text{avec } f_0 = f_{1/4} \text{ (atomes identiques).}$$

Pour $h(n) = 4k$: $F(h) = 2f_0$, $I_T = 4I_r$.

Pour $h(n) = (2k+1) \cdot 2$: $F(h) = 0$, $I_T = 0$.

Pour $h(n) = \text{impair}$: $F(h) = f_0(1 \pm i)$, $I_T = 2I_r$.

β) Application numérique : $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$, $\lambda/a = 0,1$.

n (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
θ	5°,74	11°,53	17°,45	25°,50	30°	36°,86	44°,42	53°,13	64°,16	90°
I_T/I_r **	2	0	2	4	2	0	2	4	2	0

** En réalité les valeurs absolues des intensités I_T et I_r varient avec θ car elles dépendent des facteurs de polarisation et de Lorentz ainsi que du facteur de forme (Ex. 22) mais l'évaluation de leur rapport se référant au même angle de diffusion, est correct.

(...Ex. III. 1)

• **Exercice 16 : Largeur des taches de diffraction d'une rangée atomique de longueur finie**

On reprend l'exercice précédent en considérant désormais que la chaîne linéaire d'atomes a une longueur finie comportant N motifs.

a) Quelle est l'expression de l'intensité diffusée par le réseau seul en fonction de θ ?

b) Même question mais en prenant en compte l'ensemble de l'édifice cristallin (réseau + motif) et dans l'hypothèse où $b = a/4$.

c) A. N. : $\lambda = 0,5\text{\AA}$ $a = 5\text{\AA}$ $N = 10$.

Quelle est la largeur angulaire de la première réflexion ($n = 1$) ?

• **Solution :**

a) Si on néglige, comme précédemment, la variation en fonction de θ des facteurs de polarisation, de diffusion de Lorentz (voir [15a] p. 134 et 242) et du facteur de diffusion atomique (cf. Ex. 22), on se trouve confronté au problème, classique en optique, de la composition de N ondes de même amplitude. En prenant l'origine des phases sur l'atome initial, on obtient donc pour l'amplitude résultante :

$$A = \sum_0^{N-1} f \exp -i \frac{2\pi n \delta_r}{\lambda} \quad \text{avec } \delta_r = a \sin \theta$$

Ceci conduit à l'évaluation de la somme d'une série géométrique de progression $\exp -i \frac{2\pi \delta_r}{\lambda}$ soit $\exp -i\varphi$ avec $\varphi = 2\pi a \sin \frac{\theta}{\lambda}$

$$I_R = AA^* = ff^* \cdot \frac{\sin^2 \frac{N\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} = ff^* \frac{\sin^2 \left(\pi Na \sin \frac{\theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right)}$$

Les maxima principaux correspondent aux valeurs de θ qui annulent simultanément le numérateur et le dénominateur soit

$$\frac{\pi Na \sin \theta}{\lambda} = n\pi \quad \text{et} \quad \frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} = n\pi ;$$

Cette dernière condition, qui est la plus restrictive, n'est autre que la condition de diffraction ($n\lambda = a \sin \theta$) et les intensités correspondantes seront données par $I_r = ff^* N^2$ (et donc proportionnelles au carré du nombre de motifs diffusants).

Par contre les intensités diffusées sont strictement nulles lorsque $\sin \theta = \frac{n'\lambda}{Na} \neq \frac{n\lambda}{a}$; l'allure de la variation de l'intensité diffusée par le réseau en fonction de $\sin \theta$ est indiquée sur la figure 13a.

On constate qu'une réflexion d'ordre « n » s'inscrit principalement dans un intervalle angulaire tel que : $\left(\frac{nN-1}{N} \right) \frac{\lambda}{a} < \sin \theta_n < \left(\frac{nN+1}{N} \right) \frac{\lambda}{a}$ et que la largeur angulaire de la tache de diffraction correspondante est inversement proportionnelle au nombre N de motifs éclairés.

b) Si on considère les ondes diffusées par tous les atomes du cristal (réseau + motif), on obtient pour l'amplitude résultante (en prenant toujours l'origine des phases sur l'atome initial) :

$$A = f \exp - i \left(2\pi \cdot 0 \frac{\delta_r}{\lambda} \right) + f \exp - i \left(2\pi \frac{\delta_m}{\lambda} \right) + f \exp - i \left(2\pi \cdot 1 \frac{\delta_r}{\lambda} \right) + f \exp - i \left[\frac{2\pi (\delta_r + \delta_m)}{\lambda} \right] \\ + \dots \exp - i \left[\frac{2\pi (N-1) \delta_r}{\lambda} \right] + f \exp - i \left[\frac{2\pi (N-1) (\delta_r + \delta_m)}{\lambda} \right] .$$

D'où l'expression $A = f \left[1 + \exp \left(-i \frac{2\pi \delta_m}{\lambda} \right) \right] \sum_0^N \exp \left(-i \frac{2\pi n \delta_r}{\lambda} \right)$, dans laquelle le terme entre crochets n'est autre que celui qui conduit au facteur de structure $[F(h) = f + f \exp - i \frac{\pi}{2} h]$ quand on se trouve en position sélective de Bragg pour le réseau : $\delta_m = \frac{a}{4} \sin \theta$ et $a \sin \theta = h \lambda$.

L'intensité résultante I sera donc donnée par :

$$I = AA^* = ff^* \cdot 4 \cos^2 \left(\frac{\pi a \sin \theta}{4\lambda} \right) \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi N a \sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right)} .$$

L'intensité diffusée par le réseau se trouve modulée par la composition du motif ; l'évolution du terme modulateur $4 \cos^2 \left(\frac{\pi a \sin \theta}{4\lambda} \right)$ est représentée sur la figure 13b et le résultat final est indiqué sur la figure 13c.

c) Pour la réflexion $n = 1$ et en négligeant les variations lentes introduites par la modulation du motif, on constate que la largeur à mi-hauteur de la réflexion correspondante est de l'ordre $\frac{\lambda}{Na}$ soit $\Delta(\sin \theta) \cong \Delta \theta = 10^{-2}$ radian.

La largeur angulaire des taches de diffraction est inversement proportionnelle au nombre de motifs composant le cristal linéaire.

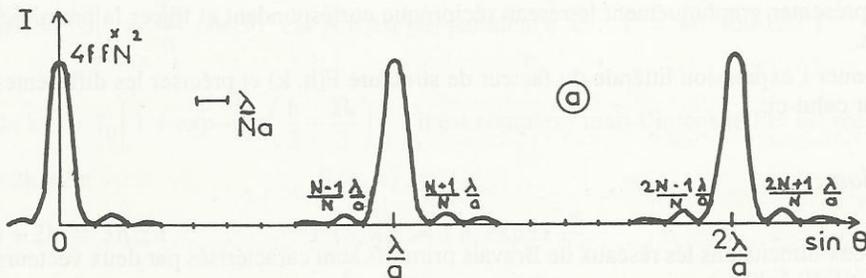


Fig. 13a – Intensité diffusée par le réseau.

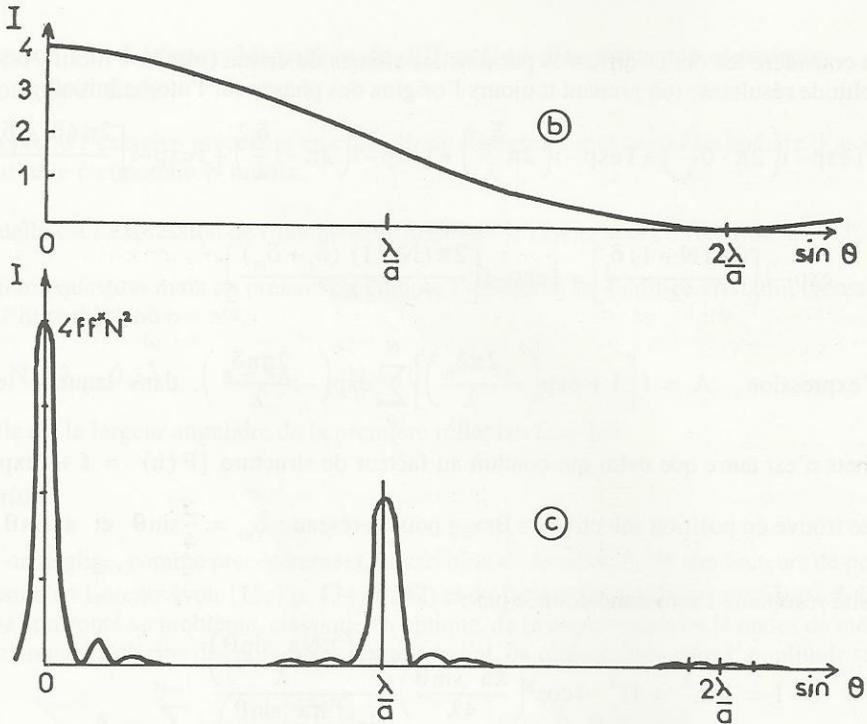


Fig:13b : Modulation introduite par le motif : $4 \cos\left(\frac{\pi a \sin \theta}{4\lambda}\right)^2$

Fig. 13c : Intensité résultante (réseau + motif)

• Exercice 17 : Réseaux de Bravais à deux dimensions: application au graphite

a) A partir de considérations géométriques élémentaires, dresser la liste des 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions.

b) Le graphite est un cristal lamellaire dans lequel les atomes de carbone sont, pour une couche donnée, distribués aux sommets d'hexagones réguliers (de côté d) s'emboîtant les uns dans les autres pour former une structure en nid d'abeille. Caractériser cet édifice par son réseau de Bravais et son motif (voir aussi la définition donnée Ex. n°3 Q. n° 2c).

c) Représenter graphiquement le réseau réciproque correspondant et tracer la première zone de Brillouin.

d) Donner l'expression littérale du facteur de structure $F(h, k)$ et préciser les différentes valeurs prises par celui-ci.

◦ Solution :

a) A deux dimensions les réseaux de Bravais primitifs sont caractérisés par deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} et l'angle γ que font ces deux vecteurs, les différentes situations possibles sont donc :

$$a \neq b \quad \gamma \neq 90^\circ \quad \text{ystème oblique.}$$

$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$	système rectangulaire.
$a = b$	$\gamma = 120^\circ$	système hexagonal.
$a = b$	$\gamma = 90^\circ$	système carré

Les réseaux de Bravais multiples des précédents ne peuvent être que centrés et donc d'ordre 2 ; or un réseau hexagonal centré peut être décrit par un réseau hexagonal simple et un réseau carré centré peut être décrit sans réduction de symétrie par, un réseau « carré simple ». A deux dimensions, le seul réseau multiple est donc le *réseau rectangle centré* (voir note finale).

b) La distribution des atomes de carbone dans le plan d'une couche est représentée sur la figure 14.

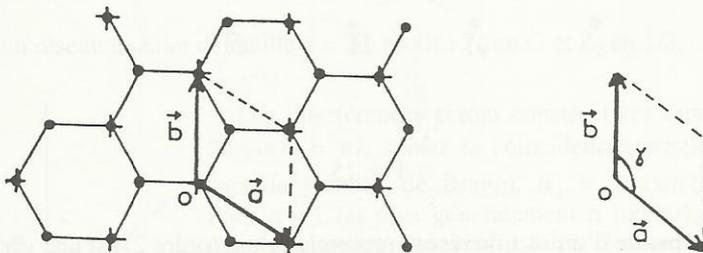


Fig. 14

Après avoir choisi arbitrairement l'origine sur un atome (O), on constate que les autres nœuds du réseau (lieu des points d'où l'on voit le même environnement chimique qu'à l'origine *avec la même orientation*) ne sont pas confondus avec la position géométrique de tous les atomes mais seulement avec la position d'un atome sur deux pris en alternance (repérés par + sur la figure). La maille élémentaire a la forme d'un losange ($a = b = d\sqrt{3}$, $\gamma = 120^\circ$) qui appartient au système hexagonal et le motif est constitué de 2 atomes de carbone l'un en 0, 0 et l'autre en $1/3, 2/3$ (ou $2/3, 1/3$).

c) Le réseau réciproque est défini par les relations données au R. de C. § II.3 soit :

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{B} = 2\pi ; \quad \vec{a} \cdot \vec{B} = \vec{b} \cdot \vec{A} = 0$$

$$\text{soit } |\vec{A}| = |\vec{B}| = \frac{2\pi}{a} \cos 30^\circ \text{ car } \vec{A} \text{ n'est pas parallèle à } \vec{a} ; \quad \hat{\Gamma} = 60^\circ \text{ (ou } 120^\circ)$$

$$\text{d) } F(h, k) = f_0 \left[1 + \exp -i2\pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} \right) \right] ; \text{ il est complexe mais l'intensité } FF^* \text{ est réelle.}$$

$$\text{Si } h + 2k = 3n \quad , \quad F(h, k) = 2.$$

$$\text{Si } h + 2k = 3n \pm 1 \quad , \quad F(h, k) = 1 + \exp \pm i \frac{2\pi}{3}$$

(... Pb I 12, Ex. IV 14b)

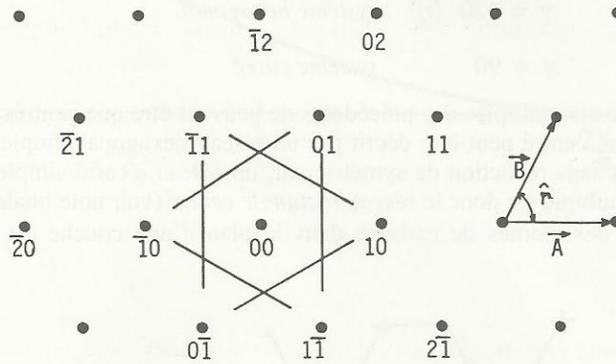
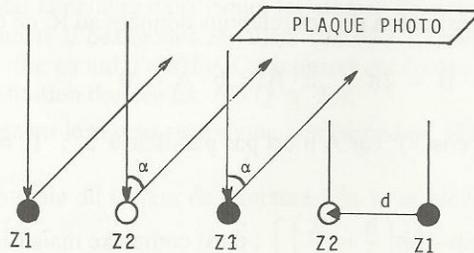


Fig. 15

Note finale : La maille d'ordre 1 du réseau rectangle centré (ordre 2) est une variante du système oblique ($a \neq b$; $\gamma \neq 90^\circ$) appelée losange ($a = b$; $\gamma \neq 90^\circ$ et 120°). Elle est représentée Fig. 5b (Ex . I. 3) et Fig. 6, face (110) (Ex . I. 8).

• Exercice 18 : Construction d'Ewald et facteur de structure d'une rangée

On considère une rangée infinie d'atomes équidistants, d , alternativement de l'espèce Z_1 et de l'espèce Z_2 . On éclaire cette rangée à incidence normale à l'aide d'une radiation de longueur d'onde λ et l'on détecte les rayons diffusés par réflexion à l'aide d'une plaque photo (percée d'un trou) perpendiculaire au faisceau incident (voir Fig. ci-après).



1°) A partir de considérations géométriques simples, évaluer numériquement les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$, qui correspondent à des interférences constructives (évaluation de α croissant et limitée au plan d'incidence). Donner les expressions des amplitudes correspondantes A_1, A_2, A_3 .

On prendra $\lambda = 2d/3$.

2°) Retrouver les résultats ci-dessus à l'aide de la construction (graphique) d'Ewald. On raisonne donc dans l'espace réciproque et on signale que le réseau réciproque d'un réseau à une dimen-

sion se réduit à un réseau de plans (et non de nœuds) d'abscisses $n\vec{A}$ (n entier $\gg 0$). Il s'agit donc de représenter la trace de ces plans et par leur intersection avec la sphère d'Ewald ($\lambda = 2d/3$), on déterminera la direction des rayons diffusés (et ainsi $\alpha_1, \alpha_2, \dots$) dont l'amplitude sera évaluée à l'aide du facteur de structure.

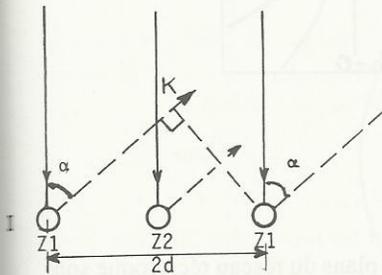
Sur la même construction, on mettra en évidence les angles θ de Bragg et les vecteurs $\vec{\Delta k}$.

3° Donner l'allure du diagramme observé sur la plaque photographique.

4° Reprendre l'ensemble des questions ci-dessus dans l'hypothèse où tous les atomes sont identiques (et équidistants de d).

Solution :

1° Il s'agit d'un réseau linéaire de maille $a = 2d$, motif : Z_1 en O et Z_2 en $1/2$.



Les interférences seront constructives quand $IK = n\lambda$ soit $2d \sin \alpha = n\lambda$ (noter la coïncidence purement *accidentelle* avec la formule de Bragg). $\alpha_1 = \text{Arcsin}(\lambda/2d) = 19^\circ 5'$. Pour $n = 1$ (et plus généralement n impair), la différence de marche entre les rayons diffusés par 2 atomes Z_1 et Z_2 consécutifs est $(2n + 1)\lambda/2$ (déphasage $(2n + 1)\pi$) et l'amplitude $A_1 \propto Z_1 - Z_2$.

Les autres valeurs numériques sont : $\alpha_2 = 41^\circ 8'$ ($A_2 \propto Z_1 + Z_2$) ; $\alpha_3 = 90^\circ$ ($A_3 \propto Z_1 - Z_2$).

2° La sphère d'Ewald est définie par son rayon k_0 ($k_0 = 2\pi/\lambda = 3\pi/d$) et la position de son centre C (que l'on déduit de l'origine de l'espace réciproque en sachant que \vec{k}_0 est // à la direction des rayons incidents). Les nœuds de l'espace réciproque (à $3d$) se réduisent ici ($1d$) à des plans caractérisés par des translations $\vec{T} = n\vec{A}$ avec $\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\vec{u}_a$ (Pour démontrer ce résultat, il suffit de considérer les définitions données dans le résumé de cours et faire tendre \vec{b} et \vec{c} vers l'infini pour constater que \vec{B} et \vec{C} tendent vers zéro ; les nœuds du réseau réciproque se resserrant en plans \perp à \vec{A}).

Après avoir noté qu'ici $|\vec{A}| = 2\pi/2d$, il est aisé d'obtenir la construction représentée sur la Fig. 16a. On observera que, parce que le réseau réciproque est formé de plans, l'intersection de la sphère d'Ewald avec ces plans est obligatoire (dès lors que $\lambda < 2d$) et les conditions de diffraction sont toujours remplies alors que cette situation est improbable quand il s'agit d'un réseau réciproque formé de points (à $3d$ pour une radiation monochromatique et une incidence quelconque). On notera aussi l'existence de réflexions symétriques ($\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$) et des diffractions observables par transmission (quand \vec{k} est dirigé vers le bas).

L'amplitude des interférences se déduit du facteur de structure qui se réduit ici à :

$$F(n) = f_{Z_1} + f_{Z_2} e^{-i\pi n}$$

Les plans « n » impair correspondent à des oppositions de phase et des intensités réduites.

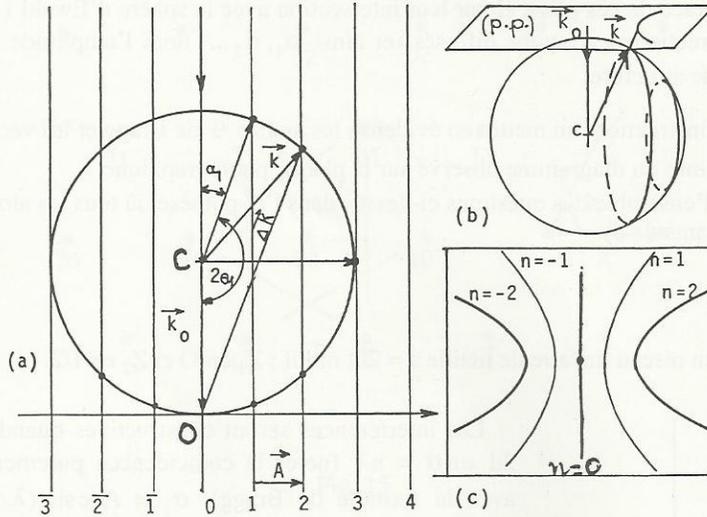


Fig. 16

3°) Dans l'espace, les intersections de la sphère d'Ewald avec les plans du réseau réciproque sont des circonférences. Les vecteurs \vec{k} (origine C) dont l'extrémité décrit ces circonférences satisfont aux conditions de Bragg. Le diagramme observé sur la plaque photographique (voir Fig. 16b) matérialise l'intersection des différents cônes (décrits par \vec{k}) avec le plan de la plaque.

Le diagramme est donc constitué de coniques qui sont ici des paraboles, l'intensité des paraboles paires ($n = \pm 2$) étant supérieure à celle des paraboles impaires ($n = \pm 1$). Noter aussi la droite de réflexion spéculaire correspondant à $n = 0$ sur la fig. 16c.

4°) Si on imagine que les atomes d'espèce Z_2 deviennent progressivement identiques aux atomes de l'espèce Z_1 , on doit s'attendre à ce que les réflexions impaires ci-dessus s'éteignent pour ne laisser la place qu'à la réflexion 2 des questions précédentes. Ce résultat intuitif est cohérent avec la construction d'Ewald puisque le réseau direct a désormais pour maille d (et non $2d$), et les seuls plans du réseau réciproque qui subsistent sont équidistants de $2\pi/d$ (et non π/d). Voir les plans d'indice pair sur la Fig. 16a.

Seules les paraboles $n = 2$ et $n = -2$ apparaîtront sur le cliché de diffraction avec la droite $n = 0$.

• **Exercice 18 bis : Facteur de structure d'une rangée au motif triatomique ; construction d'Ewald à incidence oblique (variante de l'ex. n° 18)**

On considère un cristal linéaire de maille « a » dont le motif est constitué d'un atome de l'espèce A en 0 et de 2 atomes de l'espèce B en $1/3$ et $2/3$. Expliciter le facteur de structure d'un tel cristal.

Ce cristal est éclairé à incidence oblique ($i = 45^\circ$) par une radiation de longueur d'onde $\lambda (= a/4)$. A l'aide de la construction d'Ewald, représenter graphiquement et dans le plan d'incidence les directions de diffraction et indiquer le poids relatif des différentes intensités diffusées. Préciser la signifi-

cation physique du vecteur diffusé \vec{k} dont l'extrémité s'appuie sur le plan du réseau réciproque passant par l'origine 0.

• **Solution :**

L'édifice est représenté sur la figure de l'ex. II 2bis.

$$F(h) = f_A + f_B e^{-i2\pi h/3} + f_B e^{i2\pi h/3} \text{ car } e^{-i4\pi h/3} = e^{i2\pi h/3}$$

$$F(h) = f_A + 2f_B \cos(2\pi h/3)$$

$$F(h) = f_A + 2f_B \text{ pour les réflexions telles que } h = 3n$$

$$F(h) = f_A - f_B \text{ pour les autres.}$$

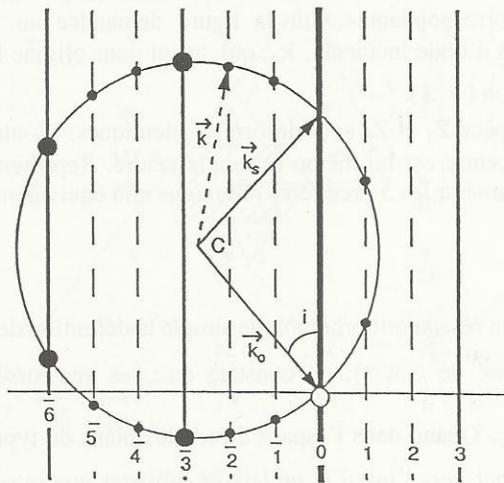


Fig. 17

Dans l'espace réciproque, voir figure 17, les traces des plans correspondants sont représentées en traits forts pour les réflexions fortes ($h = 3n$) et en tirets pour les réflexions faibles ($h \neq 3n$) sachant que $I(h) = F(h) \times F^*(h)$.

Les vecteurs \vec{k} qui s'appuient sur le plan du réseau réciproque passant par l'origine (0) correspondent dans l'espace direct à une différence de marche nulle entre les ondes diffusées par les différents atomes de la rangée. Les interférences constructives existeraient même si les atomes étaient distribués de façon aléatoire (non périodique) le long de la rangée. Dans le plan incidence le faisceau correspondant est symétrique du faisceau incident. Il s'agit de la réflexion dite « spéculaire ». De plus les vecteurs \vec{k} diffusés vers le haut correspondent à des expériences « par réflexion », ceux dirigés vers le bas à des expériences « par transmission ».

(... Ex. II 2 bis, III 2 bis)

• **Exercice 19 : Réseau réciproque, zone de Brillouin et construction d'Ewald d'un cristal à 2 dimensions**

On considère un édifice cristallin à 2 dimensions caractérisé par un réseau direct rectangulaire simple ($a = 3 \text{ \AA}$, $b = 4 \text{ \AA}$) et un motif composé d'un atome Z_1 en (0, 0) et un atome Z_2 en $1/2 \ 1/2$ (cf. Exercice n° I, 3 q. 2).

1°) En partant d'un édifice cristallin orthorhombique simple ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), montrer que le réseau réciproque du réseau direct à deux dimensions est un faisceau de droites parallèles dont on représentera la trace dans le plan \vec{A}, \vec{B} , (dans la suite du problème, on raisonnera uniquement dans ce plan). Indexer les différents nœuds de l'espace réciproque et construire la 1ère zone de Brillouin.

2°) On éclaire cet édifice à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde λ dirigé suivant la rangée $[\bar{1}, 0]$ de l'espace direct. En utilisant la construction d'Ewald, préciser les indices des réflexions susceptibles d'être observées et indiquer la valeur numérique du 1er angle de Bragg. On prendra $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$.

3°) Dans le cas général d'un rayonnement de longueur d'onde et de direction quelconque, énumérer les 6 premières réflexions non équivalentes possibles (angles de Bragg croissants) en précisant les amplitudes correspondantes. Sur la figure demandée au 2°, représenter la trace de l'extrémité des vecteurs d'onde incidents, k_0 , qui, ayant pour origine le nœud $(0, 0)$ sont susceptibles d'exciter la réflexion $(\bar{1}, 1)$.

4°) Les atomes d'espèce Z_1 et Z_2 sont désormais identiques. Montrer que le réseau réciproque d'un réseau rectangle centré est lui-même rectangle centré. Représenter dans ce cas la première zone de Brillouin et énumérer les 5 premières réflexions non équivalentes autorisées.

Solution :

1°) En appliquant à un réseau orthorhombique simple la définition des vecteurs de base du réseau réciproque (voir Résumé de Cours), on constate que ces vecteurs sont tels que $\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\vec{u}_a$; $\vec{B} = \frac{2\pi}{b}\vec{u}_b$; $\vec{C} = \frac{2\pi}{c}\vec{u}_c$. Quand dans l'espace direct, les plans du type $(0, 0, n)$ s'écartent les uns des autres pour s'éloigner vers l'infini et ne laisser subsister que le réseau bidimensionnel considéré, $c \rightarrow \infty$, le module de \vec{C} tend vers 0 et les nœuds de l'espace réciproque du type $(0, 0, n)$ vont se resserrer. A la limite ces nœuds constitueront des droites normales au plan \vec{A}, \vec{B} . Dans ce plan, la trace de ces droites seront des points que l'on déduira de l'origine $(0, 0)$ par des translations du type $h\vec{A} + k\vec{B}$, chaque point étant indexé à l'aide des valeurs particulières prises par h et k . Le résultat d'une telle opération conduit à la représentation indiquée sur la Fig. 18.

La plus petite surface construite à l'aide des plans médiateurs tracés entre l'origine et les différents nœuds du réseau réciproque est aussi représentée (aire du rectangle aux bords hâchurés). C'est la première zone de Brillouin.

2°) Les nœuds interceptés par la sphère d'Ewald sont les nœuds relatifs aux réflexions $(1, 2)$; $(1, \bar{2})$; $(3, 1)$ et $(3, \bar{1})$, en ne considérant ici que les rayons diffusés dans le plan (\vec{A}, \vec{B}) . En fait, la sphère d'Ewald intercepte toutes les droites (normales à \vec{A}, \vec{B}) et dont la trace est située à l'intérieur de la circonférence représentée sur la Fig. 18.

L'angle $(\vec{k}_0, \vec{k}) = 2\theta$ est tel que :

$$\sin \theta_{12} = \frac{OA}{2k_0} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} \right)^{1/2} = 32^\circ 7'$$

3° La séquence des angles θ croissants correspond (loi de Bragg) à la séquence croissante de $\frac{1}{d(h, k)}$. Elle peut être déduite soit du calcul :

$$\frac{1}{d(h, k)} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)^{1/2},$$

soit directement des mesures effectuées sur la figure 18 puisque $|G(h, k)| = \frac{2\pi}{d(h, k)}$ — cf. Ex.

I 10 bis—.

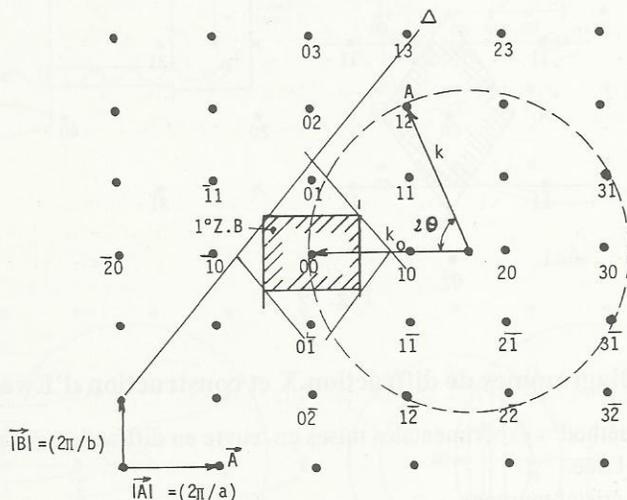


Fig. 18

A l'aide de l'une ou l'autre des 2 méthodes, on obtient la séquence : (0, 1); (1, 0); (1, 1); (0, 2); (1, 2); (2, 0); (2, 1); (0, 3) ... L'amplitude des réflexions est donnée par le facteur de structure qui ici est :

$$F(h, k) = f_{Z_1} + f_{Z_2} e^{-i\pi(h+k)}$$

Quand $h + k$ est pair, $F(h, k) = f_{Z_1} + f_{Z_2}$; Ex. : (3, 1)

Quand $h + k$ est impair, $F(h, k) = f_{Z_1} - f_{Z_2}$; Ex. : (1, 2).

Enfin la droite Δ (Fig. 18), trace du plan médiateur entre l'origine et le nœud $\bar{1}1$, représente le lieu de l'extrémité de tous les vecteurs incidents \vec{k}_0 qui sont susceptibles d'exciter la réflexion ($\bar{1}1$). En effet, un tel vecteur (d'origine 00) obéit à $\vec{k}_0 \cdot \frac{\vec{G}}{2}(\bar{1}1) = \frac{|G(\bar{1}1)|^2}{4}$ ou à $\vec{k}_0 - \vec{k} = \Delta\vec{k} = \vec{G}(\bar{1}1)$.

4° Quand $Z_1 = Z_2$ le réseau direct est rectangle centré (voir solution de l'Ex. I. 3 quest. 2) et le réseau réciproque doit être construit à l'aide de la définition et en employant les vecteurs \vec{a}' , \vec{b}' de la maille d'ordre 1 (de forme losange). Il est plus simple de décrire l'édifice rectangle centré comme

étant rectangle simple avec 2 atomes identiques en 00 et $1/2 \ 1/2$. La présence de ce motif induit le fait que les réflexions $h + k = \text{impair}$ sont interdites. En effaçant les points correspondants sur la figure 18, on obtient la Fig. 19 (dans laquelle les réflexions interdites sont symbolisées par des X).

Le réseau réciproque obtenu est bien aussi rectangle centré (avec $\vec{A}' = 2\vec{A}$ et $\vec{B}' = 2\vec{B}$).

Les 5 premières réflexions autorisées (et non équivalentes) sont : $(1, 1)$; $(0, 2)$; $(2, 0)$; $(1, 3)$; $(2, 2)$.

Sur la Fig. 19, la partie hâchurée limite le contour de la 1ère zone de Brillouin quand $Z_1 = Z_2$.

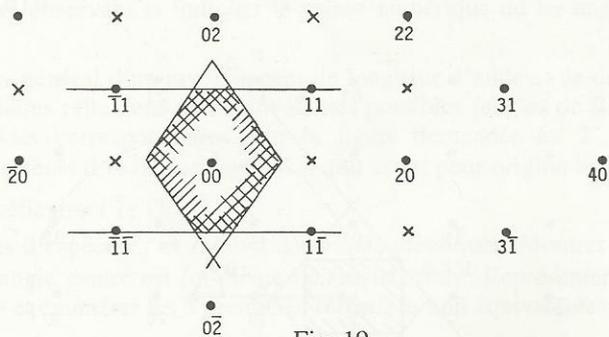


Fig. 19

• Exercice 20 : Diagrammes de diffraction X et construction d'Ewald

Les principales méthodes expérimentales mises en œuvre en diffraction des rayons X sont :

- la méthode de Laüé,
- la méthode du cristal tournant,
- la méthode des poudres (ou de Debye-Scherrer).

Rappeler le principe des 3 montages correspondants et, à l'aide de la construction d'Ewald dans l'espace réciproque, en déduire l'allure des diagrammes de diffraction observés dans chaque cas.

◦ Solution :

La figure 20a représente schématiquement le montage expérimental.

Dans la méthode de Laüé, le cristal est fixe et la radiation X incidente est spectralement étendue entre λ_m et λ_M . A ces 2 radiations extrêmes correspondent respectivement des sphères d'Ewald de rayon $k_M = 2\pi/\lambda_m$ (de centre C_M) et de rayon $k_m = 2\pi/\lambda_M$ (de centre C_m).

Tous les nœuds de réseau réciproque inclus entre ces 2 sphères extrêmes pourront être coupés par une sphère de rayon intermédiaire k (de centre C) et les conditions de Bragg, $\vec{\Delta k} = \vec{G}$, seront satisfaites pour chacun de ces nœuds.

Le diagramme de diffraction observé sur une plaque photographique sera formé de taches plus ou moins ponctuelles aussi bien par transmission (si l'angle 2θ entre \vec{k}_0 et \vec{k} est tel que $|2\theta| \leq \pi/2$) que par réflexion ($|2\theta| > \pi/2$).

Dans la méthode du cristal tournant, la radiation incidente est monochromatique. La rotation du cristal autour d'un axe entraîne la rotation du réseau réciproque autour du même axe. Chaque nœud du réseau réciproque va donc décrire une circonférence qui coupera la sphère d'Ewald en 2 points