

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE

Cours et problèmes

Charles Kittel

Professeur émérite à l'université de Berkeley

*Le chapitre 18, Nanostructures, a été écrit
par le professeur Paul McEuen de l'université Cornell*

Traduit par

Julie Dion

Ingénieur, Docteur en physique

Maud Gicquel

Maître de conférences à l'INSA de Rennes

Bertrand Vilquin

Maître de conférences à l'École centrale de Lyon

Nathalie Bardou

Docteur ès sciences physiques

Évelyne Kolb

Maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

8^e édition

DUNOD

L'auteur

Charles Kittel a fait ses études de physique au MIT et au Laboratoire Cavendish de l'université de Cambridge. Il a reçu son diplôme de doctorat par l'université de Wisconsin. Il a travaillé dans le groupe de l'état solide des laboratoires Bell, aux côtés de Bardeen et Shockley, puis a fondé le groupe de physique théorique de l'état solide à Berkeley en 1951. Ses recherches ont porté essentiellement sur le magnétisme et les semi-conducteurs. Dans le domaine du magnétisme, il a développé la théorie de résonances ferromagnétique et antiferromagnétique et la théorie des domaines ferromagnétiques uniques, et il a étendu la théorie de Bloch aux magnons. En physique des semi-conducteurs, il a participé au premier cyclotron et aux expériences de résonance plasma. Trois Prix Guggenheim lui ont été attribués, le Prix Oliver Buckley de physique de l'état solide, et pour ses contributions à l'enseignement, la médaille Oersted de l'association américaine des professeurs de physique. Il est membre de l'Académie des sciences des États-Unis et de l'Académie américaine des arts et des sciences.

Traduction autorisée de la huitième édition de l'ouvrage
publié en langue anglaise sous le titre :
INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS
par John Wiley & Sons, Inc.
© 2005, by John Wiley & Sons, Inc.

Illustration de couverture : îlots quantiques InAs sur substrat InP dont la croissance par épitaxie a été réalisée dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses de laboratoire. Cette image a été obtenue en microscopie AFM. Cette caractérisation a permis d'évaluer la densité d'îlots ainsi visible à $7.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, paramètre important pour les performances du composant final. Ces nanostructures ont un diamètre moyen de 25,4 nm et une hauteur moyenne de 7,7 nm. L'organisation spatiale des îlots quantiques est créée par ingénierie de champs de contrainte grâce à plusieurs plans d'îlots enterrés sous cette couche. Avec l'aimable autorisation du Laboratoire d'Étude des Nanostructures à Semiconducteurs, INSA de Rennes.

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, 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 toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2007, 2019 pour la nouvelle présentation
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-080664-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

PRÉFACE

Cet ouvrage est la huitième édition d'un traité élémentaire de physique de la matière condensée et de l'état solide. Il est destiné aux étudiants de Licence 3 et Master en physique et en chimie, ainsi qu'aux élèves-ingénieurs. Depuis la publication de la première édition, le domaine de la physique du solide s'est considérablement développé et de nombreuses applications ont vu le jour. Le défi relevé par l'auteur a été d'introduire ces champs novateurs, tout en conservant un niveau d'introduction à l'ouvrage. Il aurait été malvenu de présenter un tel domaine de la physique, si expérimental, comme un exercice, avec le formalisme correspondant.

Lors de la première édition en 1953, la supraconductivité était encore mal comprise. Les surfaces de Fermi dans les métaux commençaient à être explorées et la résonance cyclotron dans les semi-conducteurs venait tout juste d'être observée. On commençait également à comprendre les ferrites et les aimants permanents. Seul un faible nombre de physiciens croyait en la réalité des ondes de spin. La nanophysique était éteinte pour 40 ans. Dans les autres domaines, la structure de l'ADN était déterminée et la dérive des continents sur Terre était démontrée. J'ai essayé, avec les éditions successives de cet ouvrage, d'introduire les nouvelles émergences avec le même enthousiasme.

Un certain nombre de modifications ont été apportées par rapport à la 7^e édition, en particulier :

- un important chapitre concernant la nanophysique a été ajouté. Ce chapitre fut le fruit du travail d'un des acteurs de ce domaine, le professeur PAUL. L. McEUEEN, de l'université Cornell. La nanophysique est la science des matériaux qui ont une, deux ou trois « petites » dimensions. Ici « petit » signifie nanomètre (10^{-9} m). Au cours des dix dernières années, la nanophysique a été le domaine nouveau des sciences de l'état solide des plus dynamiques et passionnants ;
- l'ordre des chapitres a été modifié : supraconductivité et magnétisme apparaissent plus rapidement, permettant de préparer sur un semestre un cycle intéressant de cours.

Les notations cristallographiques sont conformes à l'usage courant en physique. Les équations importantes dans le corps du texte sont exprimées en unités SI et CGS, sauf quand une seule substitution, indiquée, permet le passage des unités CGS aux unités SI. Dans ce livre, ce double usage a été estimé utile et bienvenu. Les tableaux sont en unités conventionnelles. Le symbole e indique la charge du proton et est positif. La notation (18) se réfère à l'Équation 18 du chapitre courant, alors que (3.18) se réfère à l'équation 18 du Chapitre 3. Un accent circonflexe (\wedge) au-dessus d'un vecteur indique un vecteur unité.

Peu de problèmes ont une résolution directe : la plupart ont été imaginés pour approfondir le sujet du chapitre. La notation *QTS* fait référence à mon *Quantum Theory of Solids, with solutions* by C. Y. FONG ; *TP* fait quant à elle référence à *Thermal Physics, with H. KROEMER*.

Cette édition doit beaucoup aux relectures minutieuses de la totalité du texte par le professeur PAUL L. MCEUEN de l'université de Cornell et par le professeur ROGER LEWIS de l'université de Wollongong en Australie. Leur aide permet au livre une lecture facilitée et plus facile à comprendre. Je dois cependant prendre sur moi la responsabilité de la relation étroite entre ce texte et celui des éditions précédentes. J'ai une grande dette envers STUART JOHNSON, responsable de la publication de l'ouvrage à Wiley ; SUZANNE INGRAO, mon éditrice ; et BARBARA BELL, mon assistante personnelle.

Corrections et suggestions seront accueillis avec reconnaissance et peuvent être adressées à l'auteur par courriel à kittel@berkeley.edu.

Le manuel de l'enseignant peut être téléchargé à l'adresse suivante :

<http://www.wiley.com/college/kittel>.

La bibliographie et les références n'ont pas été actualisées car une simple recherche sur Google en utilisant des mots clés génère des références plus utiles et très récentes. Le site <http://www.physicsweb.org/bestof/cond-mat> est un bon exemple de ce que l'on peut trouver sur Internet.

CHARLES KITTEL

NOTES DES TRADUCTEURS

La présente édition a bénéficié, pour un certain nombre de chapitres, des travaux des éditions antérieures. Pour cette raison nous tenons particulièrement à remercier les traducteurs des éditions précédentes, notamment ROBERT MÉGY, MICHÈLE POUHELLEC et CLAIRE DUPAS, ainsi que NATHALIE BARDOU et EVELYNE KOLB sur la 7^{ème} édition.

L'originalité de cette version tient à l'insertion d'un nouveau chapitre sur les nanostructures 1D et 0D qui sont au cœur des recherches actuelles en nanosciences et nanotechnologies.

Dans cette 8^{ème} édition, nous avons respecté autant que possible la démarche pédagogique de Charles KITTEL. Il nous est parfois arrivé de modifier ou de compléter le texte anglais. En particulier, nous avons rajouté certaines notes essentiellement lorsque le terme anglais n'avait pas d'équivalent français. C'est notamment le cas des sigles techniques pour lesquels la dénomination anglaise est la plus couramment utilisée.

Dans le texte, il est parfois fait référence à d'autres ouvrages de Charles KITTEL, notamment TP pour Thermal Physics et TQS ou QTS pour Quantum Thermal Physics.

Cet ouvrage constitue une synthèse très complète des nombreux domaines abordés en physique des solides et des surfaces et en science des matériaux.

Nous espérons que la présente édition apportera au lecteur une vue globale des différentes évolutions de la physique actuelle.

JULIE DION
MAUD GICQUEL
BERTRAND VILQUIN

SOMMAIRE

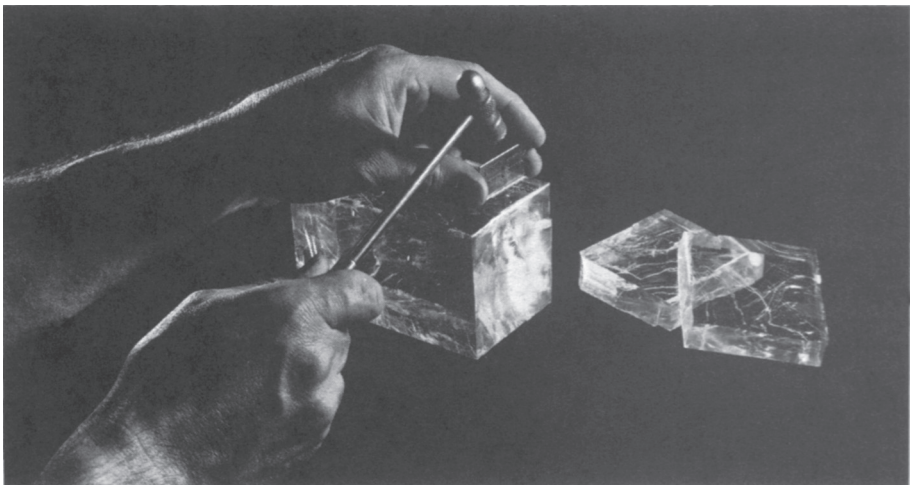
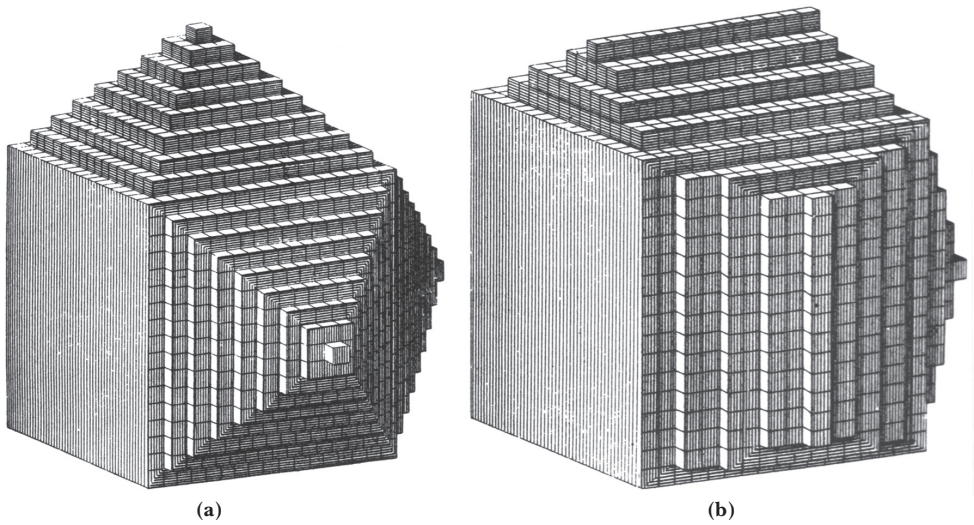
| | |
|--|-----|
| 1. Structure cristalline | 1 |
| 2. Réseau réciproque | 25 |
| 3. Liaison cristalline et constantes élastiques | 47 |
| 4. Phonons I. Vibrations du réseau | 87 |
| 5. Phonons II. Propriétés thermiques | 103 |
| 6. Gaz des électrons libres de Fermi | 125 |
| 7. Bandes d'énergie | 151 |
| 8. Cristaux semi-conducteurs | 171 |
| 9. Surfaces de Fermi et métaux | 203 |
| 10. Supraconductivité | 235 |
| 11. Diamagnétisme et paramagnétisme | 269 |
| 12. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme | 291 |
| 13. Résonance magnétique | 325 |
| 14. Plasmons, polaritons et polarons | 353 |
| 15. Processus optiques et excitons | 385 |
| 16. Diélectriques et ferroélectriques | 411 |
| 17. Physique des surfaces et des interfaces | 441 |
| 18. Nanostructures | 467 |
| 19. Solides non cristallins | 513 |
| 20. Défauts ponctuels | 529 |
| 21. Dislocations | 541 |
| 22. Alliages | 561 |
| <i>Appendices</i> | |
| A. Influence de la température sur les raies de diffraction | 581 |
| B. Méthode d'Ewald de sommations dans un réseau | 584 |
| C. Quantification des ondes élastiques : phonons | 588 |
| D. Fonction de distribution de Fermi-Dirac | 593 |
| E. Démonstration de l'équation en dk/dt | 596 |
| F. Équation de transport de Boltzmann | 598 |
| G. Potentiel-vecteur, moment cinétique du champ et transformation de jauge | 603 |
| H. Paires de Cooper | 607 |
| I. Équation de Landau-Ginzburg | 609 |
| J. Collisions électron-phonon | 613 |
| <i>Tableau des éléments</i> | 616 |
| <i>Tableau périodique des éléments</i> | 617 |
| <i>Tableau des constantes physiques</i> | 618 |
| <i>Tableau des préfixes du système SI</i> | 619 |
| <i>Quelques références de base</i> | 620 |
| <i>Bibliographie</i> | 621 |
| <i>Index</i> | 623 |

CHAPITRE 1

STRUCTURE CRISTALLINE

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | RÉSEAUX PÉRIODIQUES D'ATOMES | 4 |
| | Vecteurs de translation et réseau | 4 |
| | La base et la structure cristalline | 4 |
| | Maille élémentaire du réseau | 5 |
| 1.2 | TYPES RÉTICULAIRES FONDAMENTAUX | 6 |
| | Systèmes cristallins à deux dimensions | 8 |
| | Systèmes cristallins à trois dimensions | 8 |
| 1.3 | SYSTÈME D'INDICES DES PLANS CRISTALLINS | 11 |
| 1.4 | STRUCTURES CRISTALLINES SIMPLES | 13 |
| | Structure du chlorure de sodium | 13 |
| | Structure du chlorure de césium | 15 |
| | Structure hexagonale compacte | 16 |
| | Structure du diamant | 17 |
| | Structure cubique du sulfure de zinc | 18 |
| 1.5 | VISUALISATION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE | 19 |
| 1.6 | STRUCTURES CRISTALLINES NON IDÉALES | 19 |
| | Empilement aléatoire et polytypisme | 19 |
| 1.7 | DONNÉES SUR LES STRUCTURES CRISTALLINES | 20 |
| | RÉSUMÉ | 20 |
| | PROBLÈMES | 21 |
| | 1. Angles entre les liaisons tétraédriques | 21 |
| | 2. Indices des plans | 21 |
| | 3. Structure hc | 21 |

UNITÉS : $1\text{Å} = 1 \text{ angström} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$.



(c)

Figure 1 Relation entre la forme extérieure des cristaux et la forme des éléments constitutifs. Ces éléments sont identiques en **(a)** et **(b)** mais des faces différentes sont engendrées. **(c)** Clivage d'un cristal de sel gemme.

L'étude sérieuse de la physique de l'état solide a commencé avec la découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux et la publication de séries de calculs simples sur les propriétés des cristaux et celles des électrons dans les cristaux. Pourquoi étudier les solides cristallins plutôt que les solides non cristallins ? Les propriétés importantes des solides peuvent mieux se décrire dans les cristaux. Ainsi les propriétés des semi-conducteurs les plus importants dépendent de leur structure cristalline, essentiellement parce que les électrons de ces composés ont une petite longueur d'onde qui correspond à l'ordre atomique périodique du composé. Les matériaux non cristallins, notamment les verres, sont importants pour la propagation optique parce que les ondes lumineuses ont une longueur d'onde plus longue que celle des électrons et voit un ordre moyen qui n'est pas l'ordre local le moins régulier.

Nous débutons cet ouvrage par les cristaux. Un cristal est formé par l'addition d'atomes dans un environnement constant, habituellement dans une solution liquide. Le premier cristal que vous avez certainement rencontré est le quartz naturel qui croît par un lent processus géologique dans une solution de silicate chaude à laquelle on applique une pression extérieure. La forme du cristal reste inchangée tout au long de la croissance comme si des éléments identiques étaient ajoutés de façon continue au cristal. La figure 1 montre une image idéalisée du processus de croissance, telle qu'imaginé il y a deux siècles. Les éléments constitutants sont des atomes ou des groupes d'atomes : le cristal forme alors un réseau tridimensionnel d'éléments constitutants identiques, mis à part les imperfections ou les impuretés qui pourraient avoir été incorporées accidentellement dans la structure.

La première preuve expérimentale de la périodicité de la structure fut la découverte par les minéralogistes que les directions de toutes les faces d'un cristal peuvent être indexées par des nombres entiers. Cela fut confirmé par la découverte en 1912 de la diffraction des rayons X par un cristal, quand Laue développa la théorie de la diffraction des rayons X par un réseau périodique et, quand ses collègues décrivent la première observation expérimentale de la diffraction des rayons X par des cristaux. L'importance des rayons X pour ces études réside dans le fait que les ondes ont une longueur d'onde comparable à la taille des éléments constitutants de la structure. Une telle analyse peut aussi être réalisée en utilisant la diffraction de neutrons ou la diffraction des électrons, mais les rayons X sont le moyen de caractérisation le plus utilisé.

Les travaux de diffraction ont prouvé définitivement que les cristaux sont constitués de réseaux périodiques d'atomes ou de groupes d'atomes. Partant d'un modèle atomique bien établi, les physiciens ont pu pousser plus loin leurs investigations et, le développement de la mécanique quantique a été d'une très grande importance dans la naissance de la physique de l'état solide. Ces études ont été étendues aux solides non cristallins et aux fluides quantiques. De manière générale, l'ensemble de ces études est connu sous le nom de physique de la matière condensée et constitue un des domaines de la physique le plus étudié et le plus dynamique.

1.1 RÉSEAUX PÉRIODIQUES D'ATOMES

Vecteurs de translation et réseau

Un cristal idéal peut être construit par une répétition régulière, dans tout l'espace, d'unités structurales identiques (figure 2).

On décrit la structure de tous les cristaux par un réseau périodique ; à chaque nœud de réseau est attaché un groupe d'atomes. Ce groupe est appelé la **base** ; elle est répétée dans l'espace pour former le cristal.

Le réseau est défini par trois vecteurs de translation fondamentaux \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{c}_3 , de telle manière que l'arrangement atomique soit identique autour d'un point \mathbf{r} ou autour de tout point :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad [1]$$

où u_1 , u_2 , u_3 sont des entiers arbitraires. L'ensemble des points \mathbf{r}' définis par [1] pour toutes les valeurs des entiers u_1 , u_2 , u_3 , définit **un réseau**. Un réseau est un arrangement périodique régulier de points dans l'espace.

Le réseau et les vecteurs de translation \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , sont dits **primitifs** si un couple quelconque de points \mathbf{r} , \mathbf{r}' autour desquels l'arrangement atomique est identique satisfait la relation [1] pour un choix convenable des entiers u_1 , u_2 , u_3 .

Cette définition des vecteurs de translation primitifs garantit qu'il n'y a pas de maille de plus petit volume pouvant servir à construire la structure. Nous utilisons souvent les vecteurs de translation primitifs pour définir les axes cristallins, bien que des vecteurs non primitifs puissent cependant être utilisés lorsqu'ils sont plus simples. Les axes cristallins \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , forment les trois arêtes adjacentes d'un parallélépipède.

Il y a toujours plus d'un réseau possible pour une structure donnée et plus d'un système d'axes cristallins possible pour un réseau donné. Nous ne pouvons pas déterminer la base avant d'avoir choisi le réseau et les axes que nous désirons utiliser. Quel que soit le choix des axes cristallins, si la base a été correctement déterminée en fonction de ces axes on obtient les mêmes résultats (ainsi pour les diagrammes de diffraction de rayons X).

Les opérations de symétrie laissent la structure cristalline invariante.

La base et la structure cristalline

À tous les nœuds du réseau, on attache une base d'atomes ; chacune d'elles doit être identique en composition, orientation et position des atomes. Une structure cristalline est formée de l'addition d'une base à chaque nœud du réseau, comme dans la figure 2. Il peut y avoir seulement un atome dans la base comme il peut y avoir plusieurs atomes dans la structure de base. La position du centre de l'atome j dans la base est repérée par :

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad [2]$$

par rapport à un point du réseau. Nous pouvons nous arranger pour que $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

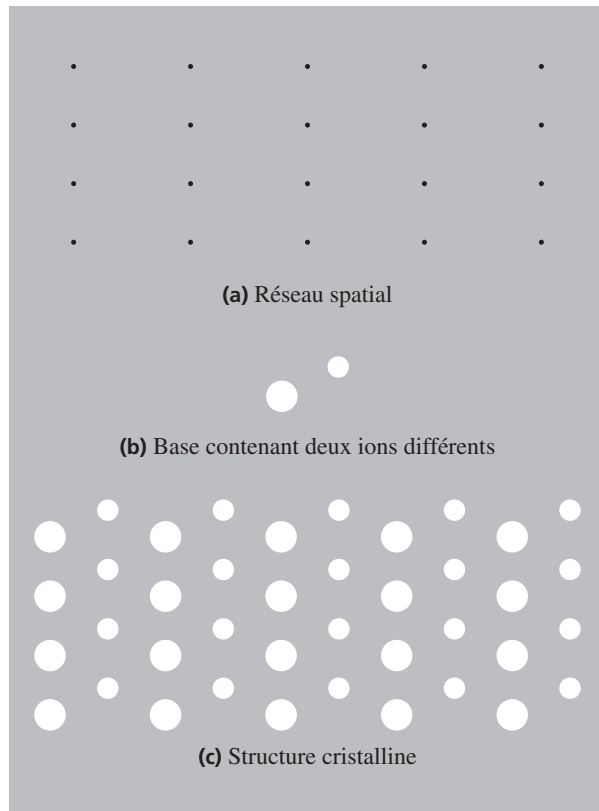


Figure 2 La structure cristalline est formée de l'addition de la base **(b)** à chaque nœud du réseau **(a)**. En regardant **(c)** on peut reconnaître la base, et donc construire par la pensée le réseau. Les positions relatives de la base et du réseau importent peu.

Maille élémentaire du réseau

Le parallélépipède (fig. 3b) défini par les axes primitifs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ est appelé maille primitive. Une maille primitive est un cas particulier de maille, ou maille élémentaire. Une maille permet de remplir tout l'espace si on lui applique les opérations de translation cristallines convenables ; une maille primitive est une maille de volume minimal.

Il y a diverses façons de choisir les axes primitifs et la maille primitive d'un réseau donné. Pour chacun de ces choix, le nombre d'atomes contenus dans la base primitive est le même. Une maille primitive ne contient qu'un seul nœud. Si la maille primitive est un parallélépipède avec un nœud à chacun des huit sommets du parallélépipède, chaque sommet est commun à huit mailles : $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

Le volume d'une maille définie par les axes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, est :

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3|, \quad [3]$$

la base associée au nœud d'une maille primitive peut être appelée base primitive. Aucune autre base ne peut contenir moins d'atomes. Une autre façon de choisir une maille de volume égal à V_c est montrée sur la figure 6. Maille ainsi formée est connue des physiciens sous le nom de **maille primitive de WIGNER-SEITZ**.

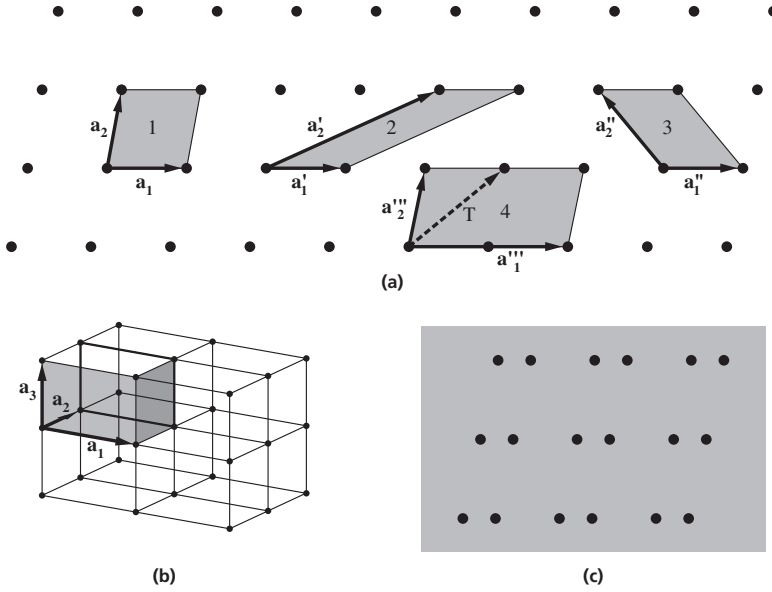


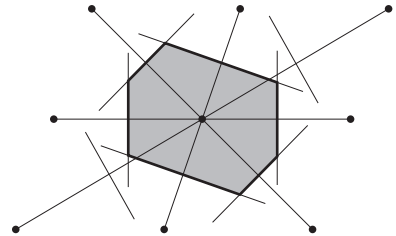
Figure 3

3(a) Nœud d'un réseau à deux dimensions. Toutes les paires de vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont des vecteurs de translation du réseau. Mais \mathbf{a}'_1 et \mathbf{a}'_2 ne sont pas des vecteurs de translation primitifs car on ne peut former le vecteur de translation \mathbf{T} par une combinaison linéaire entière de \mathbf{a}'_1 et \mathbf{a}'_2 . Toutes les autres paires de \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 qui ont été dessinées, peuvent être prises comme vecteurs fondamentaux du réseau. Les parallélogrammes 1, 2, 3, ont des aires égales et chacun d'eux peut être pris comme maille élémentaire. Le parallélogramme 4 a une aire double de celle d'une maille primitive.

3(b) Maille élémentaire d'un réseau à trois dimensions.

3(c) Supposons que ces points représentent des atomes identiques : tracez sur la figure une famille de nœuds du réseau, un choix d'axes primitifs, une maille élémentaire, et la base (motif atomique) associée à un nœud.

Figure 4 Une maille élémentaire peut être obtenue aussi de la manière suivante : (1) on trace les lignes qui relient un nœud donné à tous ses voisins ; (2) on trace les plans médiateurs de ces segments (ou les médiatrices dans un espace à deux dimensions). Le plus petit volume enclos de cette façon est la maille élémentaire de WIGNER-SEITZ. Tout l'espace peut être rempli par ces mailles, de la même façon que pour les mailles de la figure 3.



1.2 TYPES RÉTICULAIRES FONDAMENTAUX

Les réseaux cristallins sont invariants par les translations \mathbf{T} ou par les diverses autres opérations de symétrie. Un exemple typique est la rotation autour d'un axe passant par un nœud du réseau. On peut trouver des réseaux qui possèdent des axes de rotation

d'ordre un, deux, trois, quatre ou six qui laissent ces réseaux invariants, ce qui correspond à des rotations de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ radians ou de multiples de ces angles de rotation. Ces axes de rotation sont désignés par les symboles 1, 2, 3, 4 et 6.

On ne peut pas trouver un réseau invariant par d'autres rotations que celles qui viennent d'être citées (ainsi, par exemple, $2\pi/7$ radians et $2\pi/5$ radians sont exclues). Une molécule unique peut avoir une symétrie de rotation de n'importe quel ordre, mais cela n'est pas possible pour un réseau périodique infini. On peut bâtir un cristal avec des molécules possédant individuellement un axe de rotation d'ordre 5 mais le réseau ne pourra pas posséder cet axe d'ordre 5. La figure 5 montre ce qui se passe lorsqu'on essaie de construire un réseau périodique d'ordre 5 : il est impossible de rendre jointifs tous les pentagones ; ceci prouve que les symétries d'ordre 5 ne sont pas compatibles avec les translations du réseau.

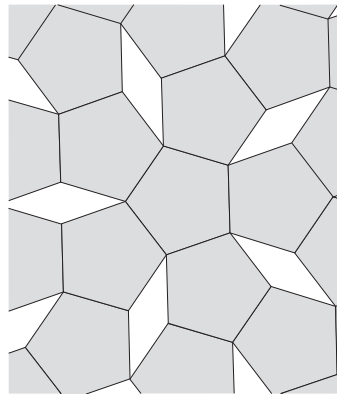


Figure 5 Un axe de rotation d'ordre cinq ne peut exister dans un réseau, car il n'est pas possible de remplir l'espace avec un pavage continu de pentagones. On peut cependant remplir l'espace avec deux types distincts de « carreaux de pavage » ou polygones élémentaires.

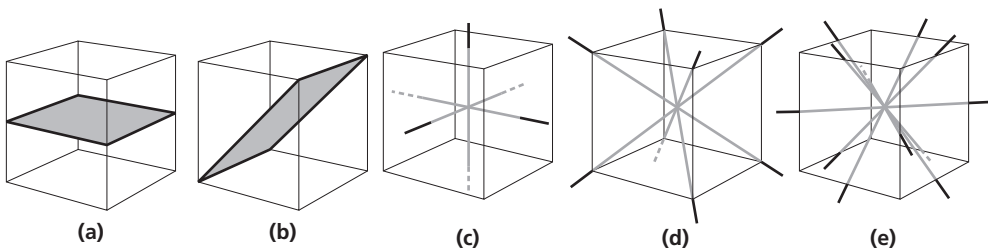


Figure 6 (a) Un plan de symétrie parallèle aux faces du cube. (b) Un plan diagonal de symétrie d'un cube. (c) Les trois axes quaternaires d'un cube. (d) Les quatre axes ternaires d'un cube. (e) Les six axes binaires d'un cube.

On appelle groupe ponctuel l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent le réseau invariant lorsqu'on les applique autour d'un nœud du réseau. Les rotations possibles ont été énumérées précédemment. Nous pouvons aussi avoir des symétries par rapport à un plan passant par le nœud, notées m . La symétrie inverse est formée d'une rotation de π et d'une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation ; l'effet résultant est de transformer : \mathbf{r} en $-\mathbf{r}$. Les axes et plans de symétrie d'un cube sont donnés à la figure 6.

Systèmes cristallins à deux dimensions

On peut imaginer un nombre illimité de réseaux possibles car les longueurs des vecteurs de translation \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ou l'angle φ entre eux peuvent être quelconques. Le réseau de la figure 3(a) a été tracé pour \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 quelconques. Un réseau quelconque de ce type est appelé **réseau oblique** et n'est invariant que par des rotations de π ou 2π autour d'un nœud quelconque.

Mais certains réseaux obliques peuvent être invariants par des rotations de $2\pi/3$, $2\pi/4$ ou $2\pi/6$ ou des symétries par rapport à un plan. Nous devons imposer des conditions sur \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 si l'on veut que le réseau possède une de ces symétries. Elles sont au nombre de quatre et chacune conduit à ce que l'on peut appeler **un système cristallin particulier**. Dans un espace à deux dimensions, il y a donc cinq systèmes réticulaires différents, le système oblique et les quatre systèmes particuliers présentés figure 7. Ces différents systèmes sont appelés **réseaux de Bravais** ; nous dirons qu'il y a cinq réseaux de Bravais à deux dimensions.

Systèmes cristallins à trois dimensions

Dans l'espace à trois dimensions il y a quatorze réseaux de Bravais classés dans le tableau 1. Le système le plus général est le réseau triclinique les treize autres réseaux sont particuliers. Les quatorze types de réseaux peuvent être groupés en sept systèmes

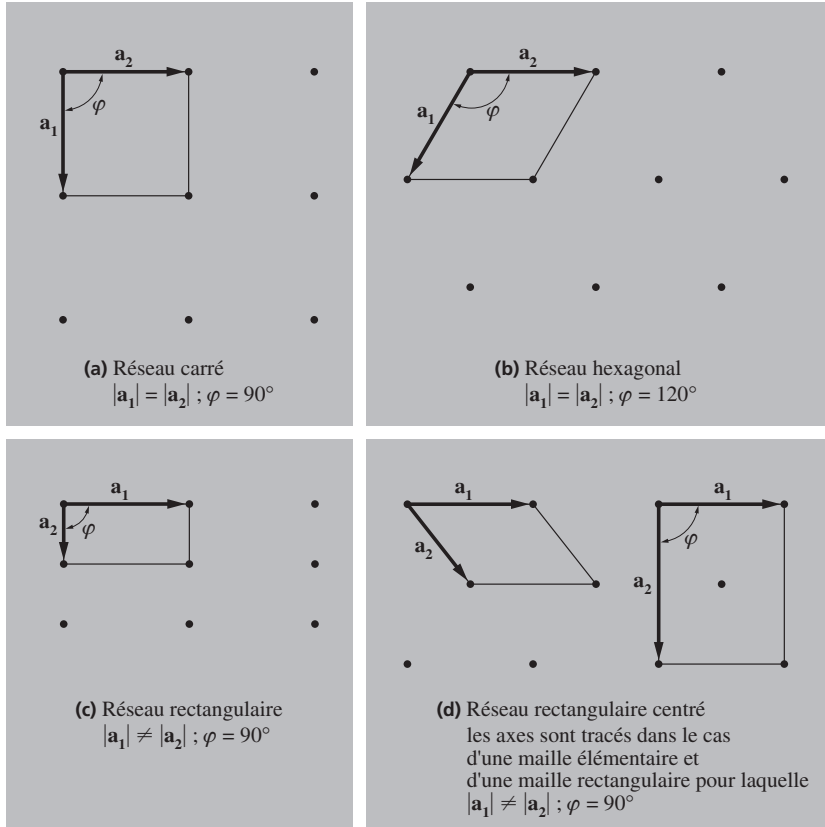


Figure 7
 Quatre mailles élémentaires particulières en deux dimensions.

d'après les sept types conventionnels de mailles : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal *, cubique, trigonal et hexagonal. La distinction entre les systèmes se fait en donnant les relations axiales qui décrivent la maille. Les mailles représentées figure 8 sont les mailles conventionnelles. Parmi ces mailles, seule la maille du réseau cubique simple est primitive. Une maille non primitive montre parfois mieux les relations de symétrie du cristal que la maille primitive.

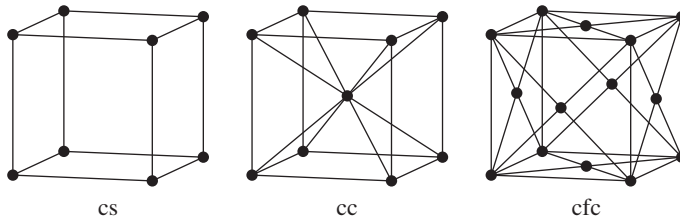


Figure 8 Les réseaux cubiques. Les mailles figurées sont les mailles conventionnelles.

Dans le **système cubique** on trouve trois réseaux : le réseau cubique simple (cs), le réseau cubique centré (cc) et le réseau cubique à faces centrées (cfc). Les caractéristiques de ce réseau sont résumées dans le tableau 2. La maille primitive du réseau cubique centré est dessinée sur la figure 9 ; les vecteurs de translation fondamentaux de ce réseau sont représentés sur la figure 10. Ceux du réseau cubique à faces centrées sont montrés figure 11. Une maille élémentaire contient seulement un nœud alors que la maille cubique conventionnelle en contient deux (dans le cas du cc) ou quatre (dans le cas du cfc). Les positions d'un point de la maille sont données par [2] avec les coordonnées atomiques x, y, z , l'origine étant prise sur un sommet de la maille : chaque coordonnée est une fraction des paramètres a, b, c de la maille.

Ainsi les coordonnées du centre de la maille sont $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, et les centres des faces sont $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.

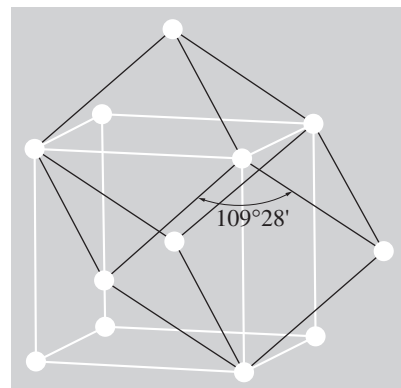


Figure 9 Réseau cubique centré, montrant une maille élémentaire. Celle-ci est un rhomboèdre de côté $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$ et d'angle $109^{\circ}28'$.

* Il est à noter que le terme approprié en français est plutôt « réseau quadratique ».

Tableau 1 Les 14 types de réseaux tridimensionnels

| Système | Nombre de réseaux | Conditions sur les axes et les angles des mailles conventionnelles |
|----------------|-------------------|---|
| Triclinique | 1 | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoclinique | 2 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Orthorhombique | 4 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tétragonal | 2 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Cubique | 3 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Trigonal | 1 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | 1 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |

Tableau 2 Caractéristiques des réseaux cubiques

| | cs | cc | cfc |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Volume de la maille conventionnelle | a^3 | a^3 | a^3 |
| Nombre de nœuds par maille | 1 | 2 | 4 |
| Volume de la maille élémentaire | a^3 | $\frac{1}{2}a^3$ | $\frac{1}{4}a^3$ |
| Nombre de nœuds par unité de volume | $1/a^3$ | $2/a^3$ | $4a^3$ |
| Nombre de plus proches voisins | 6 | 8 | 12 |
| Distance entre plus proches voisins | a | $3^{1/2} = 0,866 a$ | $a/2^{1/2} = 0,707 a$ |
| Nombre de seconds voisins | 12 | 6 | 6 |
| Distance aux seconds voisins | $2^{1/2} a$ | a | a |
| Coefficient de remplissage * | $\frac{1}{6}\pi$ $= 0,524$ | $\frac{1}{8}\pi\sqrt{3}$ $= 0,680$ | $\frac{1}{6}\pi\sqrt{2}$ $0,740$ |

* Le coefficient de remplissage est la fraction maximale du volume disponible pouvant être occupée par des sphères dures.

Figure 10 Vecteurs de translation fondamentaux du réseau cubique centré ; ces vecteurs relient un sommet aux centres des cubes adjacents. La maille élémentaire est obtenue en complétant le rhomboèdre. Par rapport à a côté du cube, les vecteurs de translation fondamentaux sont :

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

Ici $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ sont les vecteurs unitaires des coordonnées cartésiennes.

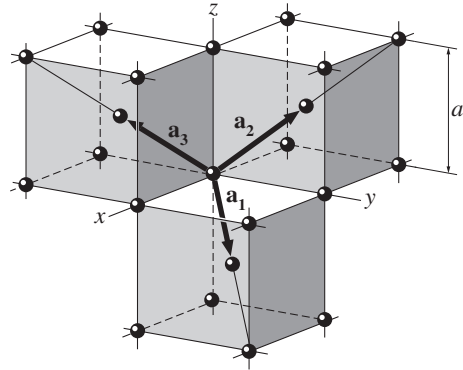
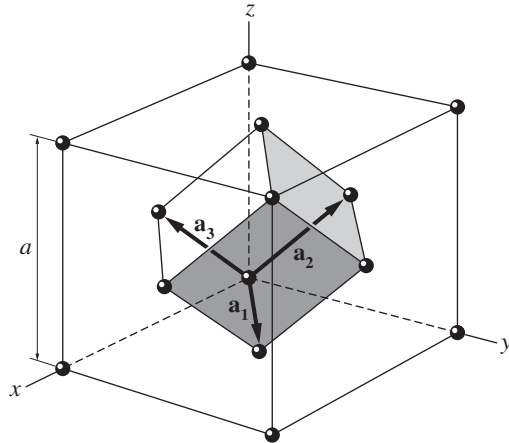


Figure 11 Maille élémentaire rhomboédrique d'un cristal cubique à faces centrées. Les vecteurs de translation fondamentaux \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 relient un sommet aux centres des faces.

Ces vecteurs sont :

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

Il sont séparés par des angles de 60° .



Dans le **système hexagonal**, la maille primitive est un prisme droit dont la base est un losange d'angle 120° . La relation entre la maille rhombique et le prisme de symétrie hexagonale est montrée sur la figure 12.

1.3 SYSTÈME D'INDICES DES PLANS CRISTALLINS

La position et l'orientation d'un plan réticulaire sont déterminées par trois points quelconques non alignés de ce plan. Si chacun de ces points est situé sur un axe cristallographique, le plan peut être déterminé en donnant les abscisses de ces points sur les axes, l'unité sur chacun de ces axes étant la mesure du paramètre de la maille correspondant. Mais il est plus utile, en analyse de structure de définir le plan par les indices déterminés par les règles suivantes (se référer à l'exemple de la figure 13).

- Trouver les coordonnées des intersections du plan avec les trois axes \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Ces axes peuvent être primitifs ou non primitifs.

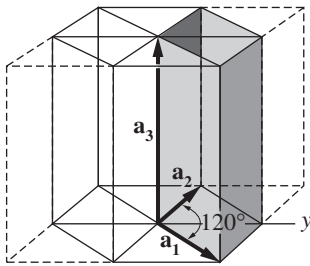


Figure 12 Relation entre la maille élémentaire du système hexagonal (en traits forts) et le prisme de symétrie hexagonale.

Ici $a_1 = a_2 \neq a_3$.

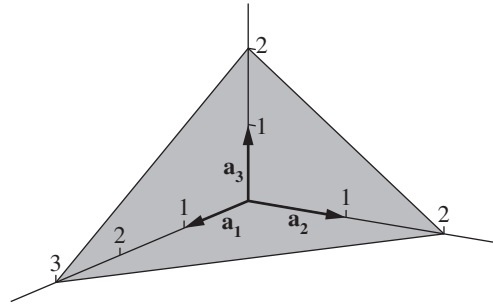


Figure 13 Ce plan coupe les axes a_1 , a_2 , a_3 en $3a_1$, $2a_2$, $2a_3$. Les inverses de ces nombres sont $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Les trois plus petits entiers de même rapport sont 2, 3, 3, donc les indices du plan sont (233).

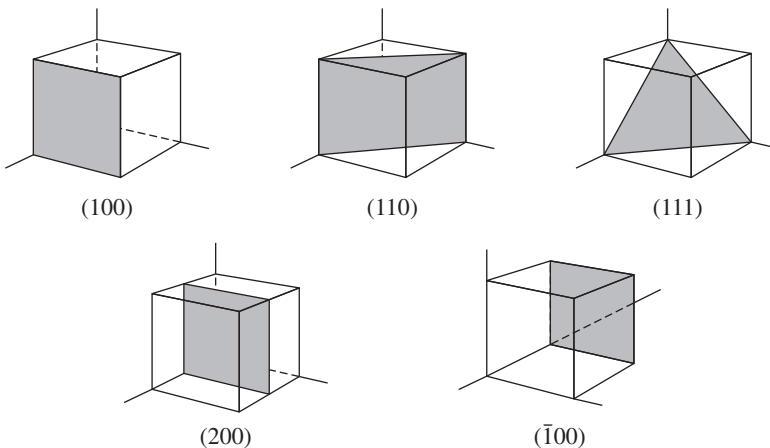


Figure 14 Indices de quelques plans importants d'un cristal cubique. Le plan (200) est parallèle à (100) et à $(\bar{1}00)$.

- Prendre l'inverse des nombres trouvés et se ramener à trois entiers, habituellement les plus petits possibles, dans le même rapport entre eux que ces inverses. Le résultat est placé entre parenthèse : (hkl) ce sont les indices du plan.

Pour le plan dont les coordonnées d'intersection sont 4, 1, 2, les inverses sont $\frac{1}{4}$, 1 et $\frac{1}{2}$; les plus petits entiers étant dans le même rapport sont (142). Si l'une des intersections est rejetée à l'infini, l'indice correspondant est nul. Les indices de quelques plans importants d'un réseau cubique sont donnés figure 14. Les indices (hkl) peuvent désigner un seul plan ou une famille de plans parallèles. Si un plan coupe la partie négative d'un axe, l'indice correspondant est négatif, le signe moins est placé au-dessus de l'indice : $(h\bar{k}l)$. Les faces du cube dans un réseau cubique sont (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ et $(00\bar{1})$.

Les familles de plans équivalents par symétrie peuvent être désignées par des accolades autour des indices ; ainsi l'ensemble des plans des faces du cube est $\{100\}$. Quand on parle du plan (200) il s'agit du plan parallèle à (100) coupant l'axe \mathbf{a} en $\frac{1}{2}a$.

Les indices $[uvw]$ d'une direction dans un cristal sont exprimés par l'ensemble des plus petits entiers ayant le même rapport entre eux que les composantes d'un vecteur colinéaire à la direction indiquée. L'axe \mathbf{a}_1 a la direction $[100]$; l'axe $-\mathbf{a}_2$ a la direction $[0\bar{1}0]$. Dans les cristaux cubiques la direction $[hkl]$ est perpendiculaire au plan (hkl) ayant les mêmes indices mais il n'en est, en général, pas de même pour tout autre système cristallin.

1.4 STRUCTURES CRISTALLINES SIMPLES

Nous décrivons ci-dessous brièvement quelques structures cristallines simples d'un intérêt général ; nous verrons ainsi les structures du chlorure de sodium du chlorure de césium, la structure hexagonale compacte, et les structures du diamant et du sulfure de zinc cubique.

Structure du chlorure de sodium

La structure du chlorure de sodium, NaCl est illustrée par les figures 15 et 16. Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées ; la base comporte un ion de Na^+ et un ion de Cl^- séparés par une demi-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions :

$$\begin{array}{l} \text{Cl} : 000; \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}. \\ \text{Na} : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \quad 00\frac{1}{2}; \quad 0\frac{1}{2}0; \quad \frac{1}{2}00. \end{array}$$

chaque atome est entouré de six atomes de l'autre espèce. La table suivante donne quelques exemples de cristaux possédant la structure de NaCl. La valeur a du côté du cube est donnée en angströms $1 \text{ \AA} \equiv 10^{-8} \text{ cm} \equiv 10^{-10} \text{ m} \equiv 0.1 \text{ nm}$.

| Crystal | a | Crystal | a |
|---------|--------|---------|--------|
| LiH | 4.08 Å | AgBr | 5.77 Å |
| MgO | 4.20 | PbS | 5.92 |
| MnO | 4.43 | KCl | 6.29 |
| NaCl | 5.63 | KBr | 6.59 |

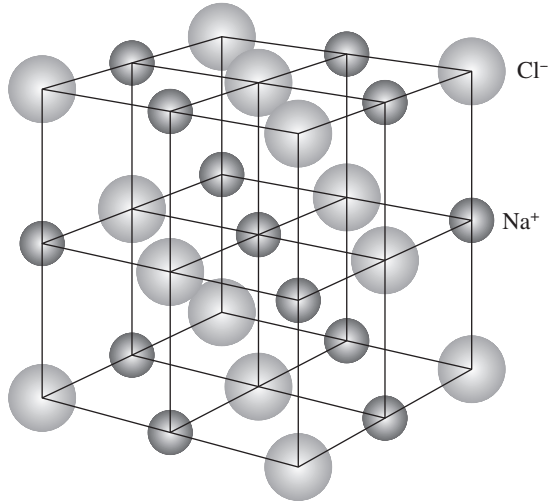


Figure 15 Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na⁺ et Cl⁻ alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial est fcc et la base comprend un ion Cl⁻ en 000 et un ion Na⁺ en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. La figure montre une maille cubique conventionnelle. Le diamètre des ions a été réduit par rapport à la maille afin de montrer plus clairement l'arrangement des ions dans l'espace.

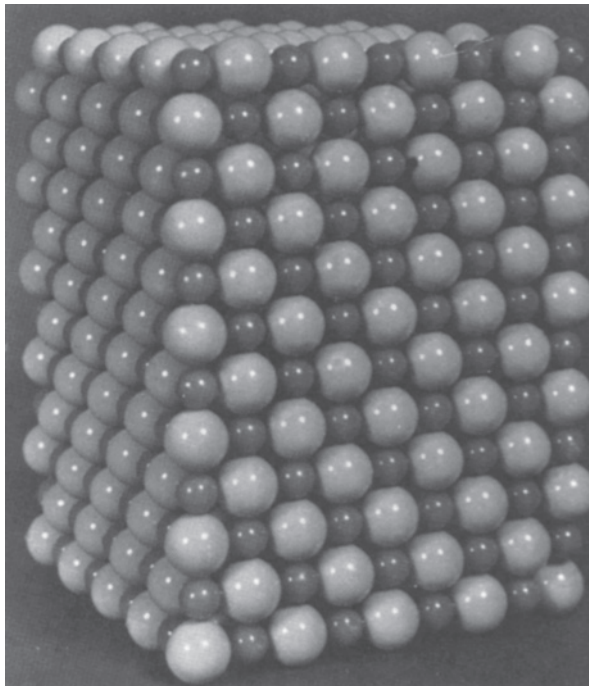


Figure 16 Modèle du chlorure de sodium. Les ions sodium sont plus petits que les ions chlorure (d'après A. N. HOLDEN et R SINGER).

La figure 17 est une photographie d'un cristal de galène (PbS) provenant de Joplin, Missouri. Ces spécimens forment de magnifiques cubes.



Figure 17 Cristaux naturels de sulfure de plomb, PbS, qui possède la structure cristalline de NaCl (photographie de B. BURLISON).

Structure du chlorure de césium

La structure du chlorure de césium est représentée sur la figure 18. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions 000 et $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit. Le tableau suivant donne des exemples de cristaux ayant la structure de CsCl.

| Crystal | a | Crystal | a |
|------------------------|--------|--------------------|--------|
| BeCu | 2.70 Å | LiHg | 3.29 Å |
| AlNi | 2.88 | NH ₄ Cl | 3.87 |
| CuZn(β – brass) | 2.94 | TlBr | 3.97 |
| CuPd | 2.99 | CsCl | 4.11 |
| AgMg | 3.28 | TlI | 4.20 |

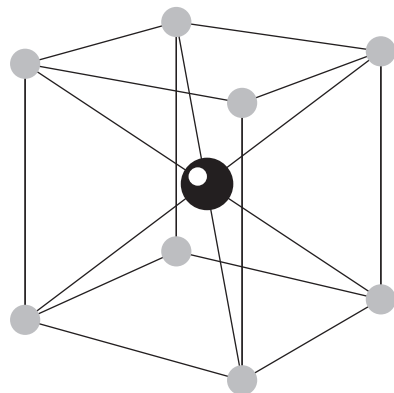


Figure 18 Structure cristalline du chlorure de césium. Le réseau est cubique simple, et la base comporte un ion Cs⁺ en 000 et un ion Cl⁻ en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Structure hexagonale compacte

Il existe deux manières (fig. 19) d'empiler des sphères identiques en un arrangement régulier et de volume interstitiel minimal. L'une conduit à la structure cubique à faces centrées (cubique compacte), l'autre à une symétrie hexagonale appelée structure hexagonale compacte (fig. 20). Le taux de remplissage de la maille est 0,74 pour chacune de ces deux structures (cfc et hc). Aucune structure, régulière ou non, n'est plus dense.

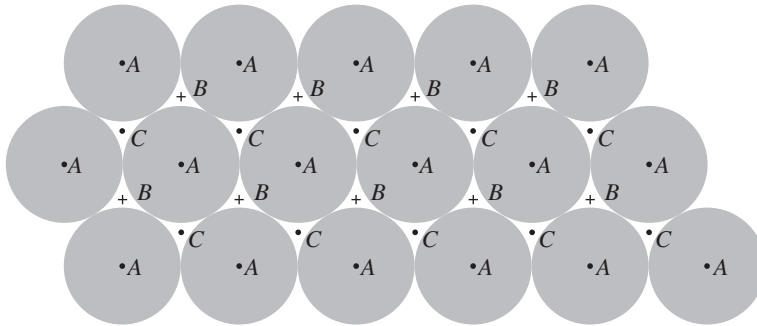


Figure 19 Couche compacte de sphères dont les centres sont marqués A . Une couche identique peut être superposée, les centres étant à l'à-pic des B (ou des points C). Si la deuxième couche est en position B , il y a deux solutions différentes pour la troisième couche. Elle peut être placée en A ou en C . Si elle vient en A , l'empilement est $ABABAB\dots$, et la structure est hexagonale compacte. Si la troisième couche vient en C , l'empilement est $ABCABCABC\dots$, et la structure est cubique à faces centrées.

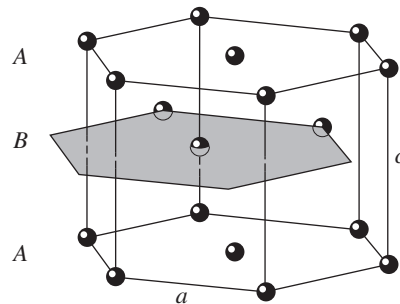


Figure 20 Structure hexagonale compacte. Les positions des atomes dans cette structure ne constituent pas un réseau. Le réseau est hexagonal simple avec une base formée de deux atomes identiques associés à chaque nœud. Les paramètres de maille a et c sont indiqués. a est dans le plan de base et c est le module du vecteur \mathbf{a}_3 de la figure 12.

Les sphères peuvent être disposées en couche compacte en plaçant chacune d'elles au contact de six autres. Cette couche A peut être aussi bien le plan basal de la structure hexagonale compacte que le plan (111) de la structure cfc. Une seconde couche B identique à la précédente, est empilée sur la première de telle manière que chaque sphère de la couche B soit au contact de trois sphères de la couche inférieure (fig. 19-21). Une troisième couche peut être ajoutée de deux façons : dans la structure cfc les sphères de la troisième couche sont à l'aplomb des trous de la première couche non occupés par les sphères de la deuxième couche ; dans la structure hexagonale, les sphères de la troisième couche sont à l'aplomb des sphères de la première couche.

Le **nombre de coordination**, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins est 12 pour les deux structures. Si l'énergie de liaison ne dépendait que du nombre des liaisons aux plus proches voisins, il n'y aurait pas de différence entre les énergies des deux structures *fcc* et *hc*.

Exemple de structures hexagonales compactes :

| Cristal | c/a | Cristal | c/a | Cristal | c/a |
|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| He | 1,633 | Zn | 1,861 | Zr | 1,594 |
| Be | 1,581 | Cd | 1,886 | Gd | 1,592 |
| Mg | 1,623 | Co | 1,622 | Lu | 1,586 |
| Ti | 1,586 | Y | 1,570 | | |

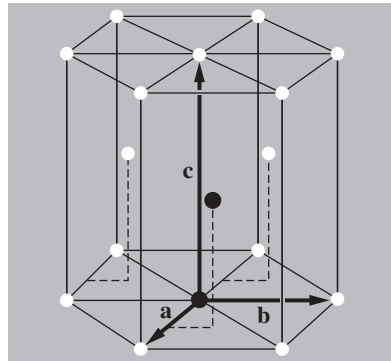


Figure 21 La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan de a et b . Pour une structure *hc* idéale, $c = 1,633a$. Les deux atomes de la base sont en noir sur la figure. L'un a pour coordonnées, 000 ; l'autre $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$, c'est-à-dire à l'extrémité du vecteur $\mathbf{r} = \frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$.

Structure du diamant

La structure diamant est la structure de nombreux et importants semi-conducteurs. Le réseau du diamant est cubique à faces centrées. Une base primitive de deux atomes identiques placés en 000 et $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ est associée à chaque nœud, comme on peut le voir sur la figure 22. La maille élémentaire conventionnelle contient huit atomes. Il n'y a pas de moyen de choisir une maille primitive telle que la base du diamant ne contienne qu'un atome.

La liaison de type tétraédrique de cette structure est représentée figure 23. Chaque atome a quatre plus proches voisins et douze seconds plus proches voisins. Le réseau du diamant est relativement vide ; la proportion maximale de l'espace qui puisse être remplie par des sphères dures est seulement de 0,34 soit environ 46 % du taux de remplissage d'une structure compacte. La structure du diamant résulte des liaisons covalentes directionnelles que l'on trouve dans la colonne IV du tableau périodique des éléments. Le carbone, le silicium, le germanium et l'étain gris cristallisent dans cette structure, leurs paramètres cristallins étant respectivement $a = 3,56$; $5,43$; et $6,46 \text{ \AA}$. a est ici le paramètre de la maille cubique conventionnelle.

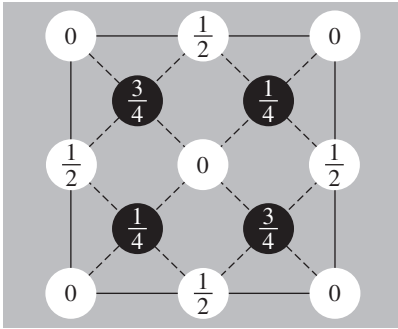


Figure 22 Positions atomiques dans la maille cubique du diamant en projection sur une face ; les fractions indiquent les côtes des atomes par rapport au plan de base, en unités d'arête. Les points en 0 et $\frac{1}{2}$ sont sur le réseau cfc ; ceux en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de diagonale. Quand le réseau est cfc, la base est formée de deux atomes identiques en 000 et $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

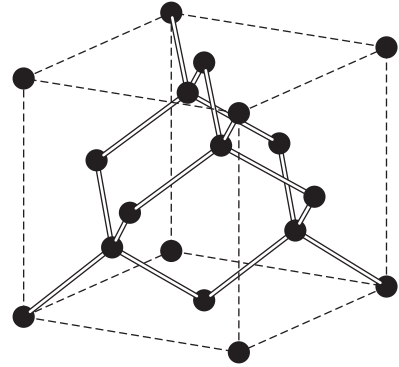


Figure 23 Structure cristalline du diamant montrant les liaisons tétraédriques.

Structure cubique du sulfure de zinc

La structure du diamant peut être vue comme deux structures cfc décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La structure du sulfure de zinc cubique (blende) est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre, comme le montre la figure 24. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de Zn sont 000 ; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; les coordonnées des atomes de S sont $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. Le réseau est cfc avec quatre molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

La structure du diamant a un centre de symétrie inverse au milieu du segment joignant deux plus proches voisins la structure de ZnS ne possède pas cette symétrie inverse.

Exemples de corps possédant cette structure :

| Cristal | a | Cristal | a |
|---------|------|---------|--------|
| SiC | 4.35 | ZnSe | 5.65 Å |
| ZnS | 5.41 | GaAs | 5.65 |
| AlP | 5.45 | AlAs | 5.66 |
| GaP | 5.45 | InSb | 6.46 |

La proche égalité entre les paramètres de maille de composés, comme (Al, Ga)P ou (Al, Ga)As rend possible la construction d'hétérostructures semiconductrices (chap. 19).

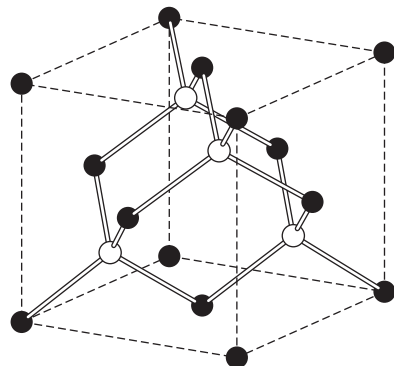


Figure 24 Structure cristalline du sulfure de zinc cubique.

1.5 VISUALISATION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE

La microscopie électronique en transmission a permis d'obtenir directement l'image de la structure cristalline. C'est peut-être par la technique STM* (Microscopie électronique à balayage à effet tunnel) que les plus belles images ont été réalisées. Le STM (chapitre 18) exploite la variation importante du courant tunnel en fonction de la hauteur d'une fine pointe de métal au-dessus de la surface du cristal. L'image de la figure 25 est issue de cette technique.

1.6 STRUCTURES CRISTALLINES NON IDÉALES

Le cristal idéal des cristallographes classiques est formé par la répétition périodique dans l'espace d'éléments identiques. Mais il n'existe pas de preuve générale du fait que le cristal idéal constitue l'état d'énergie minimale des atomes au zéro absolu. Il est peu probable que cela soit vrai à des températures finies.

Nous donnons ici quelques exemples qui complètent ceux des chapitres précédemment cités.

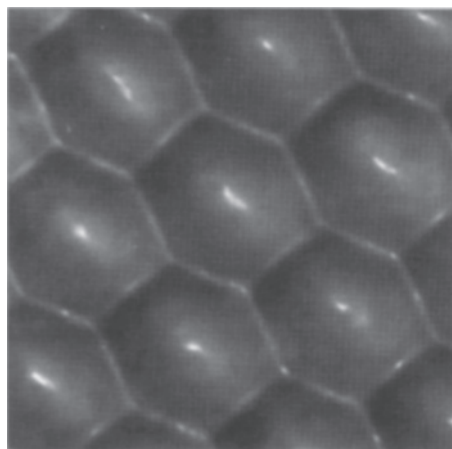


Figure 25 Image prise au STM, à 4 K, des atomes de la surface (111) du platine. Les plus proches voisins sont espacés de 2,78,Å (Photo de D.M. EIGLER, IBM).

Empilement aléatoire et polytypisme

Les structures cfc et hc sont formées toutes les deux de plans denses d'atomes et ne diffèrent que dans la séquence d'empilement des plans, la séquence du cfc étant $ABCABC\dots$ et celle du hc $ABABAB\dots$. On connaît également des structures pour lesquelles la séquence d'empilement des plans denses est aléatoire, ainsi $ACBCABAC\dots$. C'est ce que l'on appelle l'**empilement aléatoire**. Sous certains aspects on peut considérer une structure à empilement aléatoire comme étant cristalline dans deux dimensions et amorphe dans la troisième. La structure d'un verre est aléatoire dans les trois dimensions.

* STM est l'abréviation anglaise de Scanning Tunneling Microscopy.

Le **polytypisme** est caractérisé par une séquence d'empilement à période élevée. L'exemple le plus classique est le sulfure de zinc, ZnS, pour lequel 150 polytypes ont pu être identifiés avec des périodicités pouvant aller jusqu'à 360 couches. Un autre exemple est le carbure de silicium qui se rencontre sous plus de 45 séquences connues d'empilement des couches hexagonales. Le polytype de SiC connu sous le nom de 393 R a une maille primitive de dimensions $a = 3,079$ et $c = 989,6 \text{ \AA}$. La maille primitive la plus longue observée pour SiC a une période de 594 couches. Le mécanisme qui produit un ordre cristallographique à si longue distance n'est pas l'existence de forces à longue distance, mais la présence de marches en spirales dues aux dislocations dans le germe de croissance (chap. 21).

1.7 DONNÉES SUR LES STRUCTURES CRISTALLINES

Dans le tableau 3 nous indiquons les structures et les paramètres des cristaux les plus courants. Les valeurs de la densité et de la concentration atomique sont données par le tableau 4.

De nombreux éléments se présentent sous plusieurs formes cristallines et se transforment de l'une en l'autre quand la température varie. Parfois deux structures coexistent à la même température, bien que l'une soit légèrement plus stable.

RÉSUMÉ

1. Un réseau est un ensemble de points reliés entre eux par l'opérateur de translation du réseau $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ où u_1, u_2, u_3 sont des entiers et $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, sont appelés les axes du cristal.

2. Pour former un cristal, attachons à chaque nœud du réseau une base identique de s atomes aux positions

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, \text{ avec } j = 1, 2, \dots, s.$$

Ici, x, y, z , peuvent être choisies pour prendre des valeurs comprises entre 0 et 1.

3. Les axes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, sont appelés primitifs pour le volume minimal $|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ de maille à partir de laquelle la structure cristalline peut être bâtie avec un opérateur de translation \mathbf{T} et une base à chaque nœud du réseau.

PROBLÈMES

1. Angles entre les liaisons tétraédriques

Les angles entre les liaisons tétraédriques du diamant sont égaux aux angles entre les diagonales d'un cube comme le montre la figure 10. Utiliser des formules élémentaires d'analyse vectorielle pour déterminer la valeur de cet angle.

2. Indices de plans

Soient les plans d'indices (100) et (001) ; le réseau est cubique à faces centrées et les indices se rapportent à la maille cubique conventionnelle. Quels sont les indices de ces plans lorsque l'on se réfère aux axes primitifs de la figure 11.

3. Structure hc

Montrer que le rapport c/a d'une structure hexagonale compacte idéale est $(\frac{8}{3})^{1/2} = 1,633$. Si c/a est nettement plus élevé que cette valeur, la structure cristalline peut être considérée comme étant formée de plans compacts, ces plans étant eux-mêmes éloignés les uns des autres.

