

Chimie de solide

Systèmes cristallins

- Cristal : répétition périodique d'un motif. Réseau : ensemble des points $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ ($m, n, p \in \mathbb{Z}^3$)
- Maille élémentaire : ne contient qu'un seul motif, m volume qui génère tous les points du réseau

↳ ≠ Maille multiple (plusieurs motifs) 

↳ + petit ensemble de vecteurs construit le réseau

Structure = motif + réseau

32 groupes ponctuels de symétrie : rotations (C_1, C_2, C_3, C_4, C_6), plans, centre d'inversion, rotations axes

↳ Centraux un paramètre de mailles $|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|, \alpha = \angle(\vec{b}, \vec{c}), \beta = \angle(\vec{a}, \vec{c}), \gamma = \angle(\vec{a}, \vec{b})$

<u>Triclinique</u>	<u>Monoclinique</u>	<u>Orthorhombique</u>	<u>Trigonal</u>
$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a = b = c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$
<u>Tetragonal</u>	<u>Hexagonal</u>	<u>Cubique</u>	
$a = b \neq c$	$a = b \neq c$	$a = b = c$	
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

P : primitive I : centrée F : 6 faces centrées A, B, C : 2 faces centrées

Famille de plans réticulaires : $hx + ky + lz = 0$ ($h, k, l \in \mathbb{Z}^3$)

↳ distance $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{N}_{hkl}|}$ avec $\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$

(Ex : Tetragonal : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{c^2}{a^2}}}$) \Rightarrow Indices de Miller $\begin{cases} \text{coordonnées fractionnaires} \\ h = \frac{1}{x}, k = \frac{1}{y}, l = \frac{1}{z} \end{cases}$

DRX

Espace réciproque $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ tq $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$ (et \perp entre eux)

$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}, \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \Rightarrow \vec{N}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

Rayon X : 0,01 à 10 nm \Leftrightarrow 0,1 Å à 100 Å

↳ Atomes \sim 1-2 Å

⚠ Si central non fini \Rightarrow pic large : largeur liée à la taille des grains
 ($N_x, N_y, N_z \rightarrow \infty$)

$D = \left[F_{hkl} = \sum_{i=1}^{\infty} f_i e^{2i\pi (hx_i + ky_i + lz_i)} \right]$ Facteur de structure

\hookrightarrow dans le cas à des extinctions systématiques suivant les géométries

⚠ $f_i \propto N_i$: dans k_{cl} $f_{k^+} \sim f_{k^-} \Rightarrow$ + d'extinctions systématiques

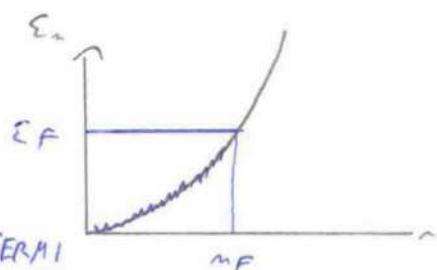
Structure électronique de solides

Modèle du gaz d'électrons libres (GEL)

• Chargé 1D linéaire : $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E \Psi(x)$
 $\Rightarrow \begin{cases} \Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \\ E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{cases} \quad n \in \mathbb{N}^*$

$L \rho \Rightarrow$ états \propto rapprochés : $n_F = \frac{N}{2}$ et $L = N \cdot a$

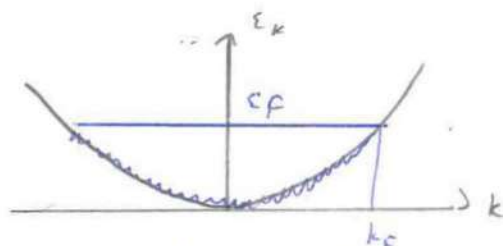
$\hookrightarrow n_F = \frac{L}{2a} \Rightarrow \boxed{E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \times \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}$ E de FERMI



• Conditions de Born Van Karman (Périodiques = PBC) $\Psi(x) = \Psi(x+L)$

$\Rightarrow \begin{cases} \Psi_k(x) = A e^{ikx} \\ E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \end{cases}$

$n_F = \frac{L}{4a}$ et $e^{ikL} = 1 \Rightarrow \boxed{E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}$



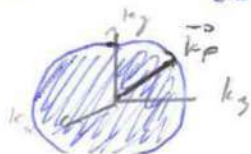
\hookrightarrow dépend juste des paramètres intrinsèques

Rq : Niveau de Fermi correspond au potentiel électrochimique des e^- dans un matériau

• GEL 3D : $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$
 $\vec{k} \rightarrow \begin{cases} k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \\ k_y = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \\ k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \end{cases}$

\hookrightarrow Dualité onde corpusculaire : $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$

\hookrightarrow Sphère de Fermi : $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_F|^2$ l'ensemble des \vec{k} t.q. $|\vec{k}| = |\vec{k}_F| \Rightarrow$ sphère de Fermi

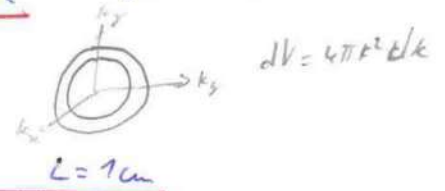


l'ensemble des états à l'intérieur sont occupés

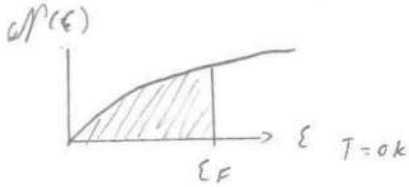
DOS: Density of state : Densité d'état

↳ Nombre d'états par unité d'énergie : $\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{\partial N}{\partial \epsilon} = \frac{\partial N}{\partial k} \times \frac{\partial k}{\partial \epsilon}$

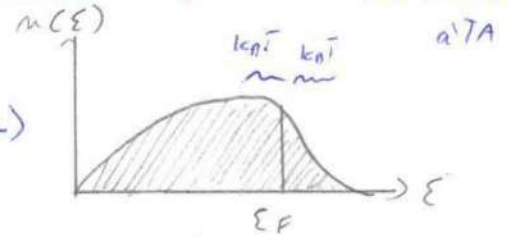
$dN = \frac{dV}{V_{el}} \times 2 = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{8\pi^3}{L}} \times 2 = \frac{k^2}{\pi^2} dk$



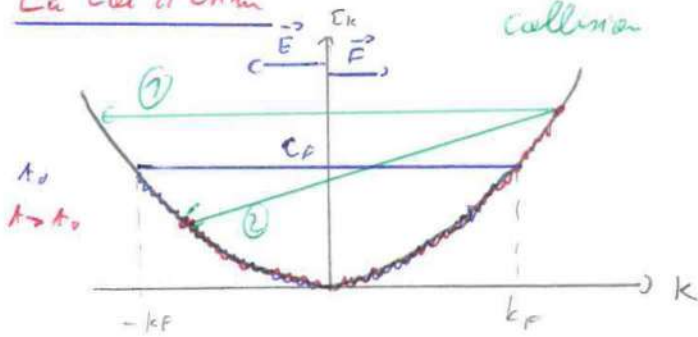
↳ $\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \times \epsilon^{1/2} \Rightarrow \mathcal{N}(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$



$n(\epsilon) = \mathcal{N}(\epsilon) \times f(\epsilon)$
 Fermi-Dirac $f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T})}$



La Loi d'Ohm



\vec{E} : champ électrique qui exerce la force \vec{F} sur les e⁻

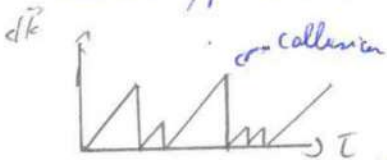
↳ loi de Newton $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$ ($m\vec{v} = \hbar\vec{k}$)

↳ $-e\vec{E} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$

↳ $\vec{k}(t) = \vec{k}(t_0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$

Plus $t \uparrow$, plus $|\vec{k}| \uparrow$, $\vec{v} \uparrow$ MAIS collisions : ① collision élastique

② collision inélastique → Effet Saut



↳ τ temps moyen entre 2 collisions

$d\vec{k} = -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \tau \Rightarrow \delta\vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E} \tau$

↳ Densité de courant $\vec{j} = -e \delta\vec{v} \times n$

$\vec{j} = n \frac{e^2 \tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$ Loi d'Ohm

Origine des collisions :

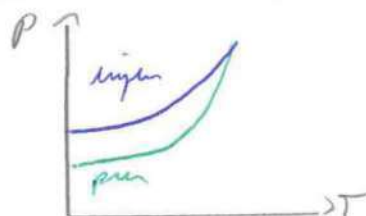
- défauts
- collision inter e⁻ inter bande (pas d'auto e⁻ de même bande)

↳ collision inélastique $\Rightarrow |\vec{k}_1| > |\vec{k}_2| \Rightarrow$ émission d'un phonon

Phonon : quantification de la vibration thermique des atomes ($\hbar \omega$)

• collision e⁻ - phonon ($\hbar \omega < 0$)

$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}}$ $\Rightarrow \rho = \rho_{imp} + \rho_{ph}$

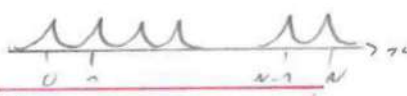


$\sigma \searrow$ si $T \nearrow$

Théorie de bande

Théorème de Bloch : si potentiel V périodique $\begin{cases} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{T} \text{ permutable } \vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{T} \\ u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{T}) & (\text{CGL } u(\vec{r}) \neq 1) \end{cases}$

Modèle des liaisons fortes : chaîne linéaire de H + PBC



$\Psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \psi(x-na) \rightarrow$ Orbitales Crystallines (OC)

1^{ère} zone de Brillouin : $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}] \Rightarrow$ dès que k dépasse de $\frac{\pi}{a}$, on obtient le \vec{r} d'ordre

$\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \langle \psi_n | \psi_n \rangle$

Approximation de Hückel $\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \times N \times 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{N}}$

$n=n'$ $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \alpha$ intégrale coulombienne

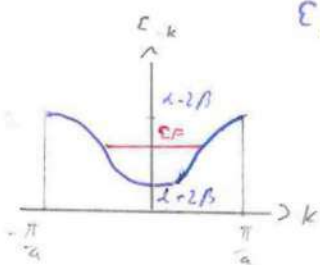
$n=n' \pm 1$ $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \beta$ intégrale de résonance

$|n-n'| > 2$ $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = 0$

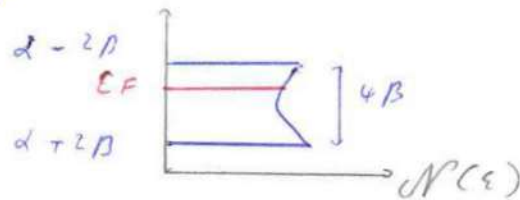
$\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ikx(n-n')} \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$
 $= \frac{1}{N} (N \times \alpha + N e^{-iku} \beta + N e^{iku} \beta)$

$\boxed{\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos ka}$

• OAs : $\epsilon(k=0) = \alpha + 2\beta$ limite $\epsilon(k=\frac{\pi}{a}) = \alpha - 2\beta$ limite



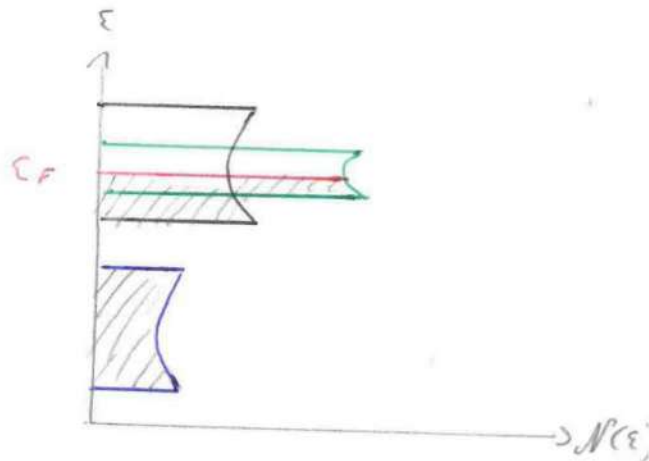
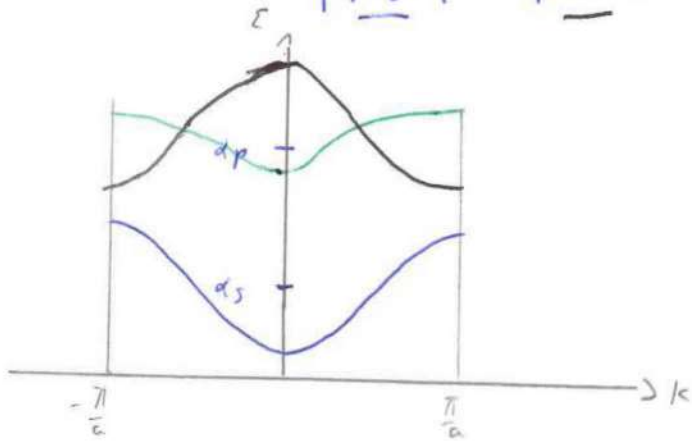
$\epsilon_{k=0} < \epsilon_{k=\frac{\pi}{a}} \Rightarrow \beta \stackrel{S}{<} 0$



• OAs : Px : $k=0$ limite $\beta_{\sigma}^P > 0$ $k=\frac{\pi}{a}$ limite

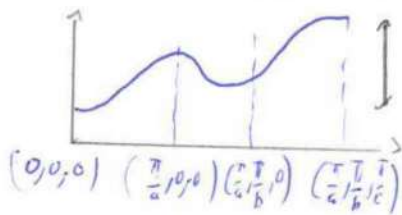
P_y, P_z $k=0$ limite $\beta_{\pi}^P < 0$ $k=\frac{\pi}{a}$ limite

$$|\beta_s^s| > |\beta_s^p| > |\beta_\pi^p|$$



• En 3D : $\epsilon_k = \alpha + 2\beta_x \cos(k_x a) + 2\beta_y \cos(k_y b) + 2\beta_z \cos(k_z c)$

⇒ Chemin de points k



$W \approx 2z \langle \beta \rangle$
 z nombre de premiers voisins

$\Gamma(0,0,0)$, $X(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$, $Y(0, \frac{\pi}{b}, 0)$, $Z(0, 0, \frac{\pi}{c})$, $R(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$

Propriétés de solide

• Concept de masse effective : En liaison forte, au niveau d'un extremum

$$\begin{aligned} \epsilon_k &\approx \epsilon_{k_0} + \underbrace{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k}\right)_{k_0}}_{\text{ordonnée}} (k-k_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0} (k-k_0)^2 + \dots \\ &= \epsilon_{k_0} + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0}}_{\sim \frac{\hbar^2}{m^*}} (k-k_0)^2 \end{aligned}$$

m^* = masse effective

Si $m^* < m_e \Rightarrow$ e^- légers :

- ↳ bande conductrice
- ↳ bande valence

Si $m^* > m_e \Rightarrow$ e^- lourds

- ↳ mauvaise conductivité
- ↳ faible valence

• Bande presque vide :

$\epsilon_F \searrow$ $k_0 = 0 \rightarrow \epsilon_k = \epsilon_0 - \beta a^2 k^2 = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$

$|\beta_s| > |\beta_p| > |\beta_d|$

$m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$ $\beta < 0 \rightarrow m^* > 0$

↳ e_s^+ conductivité mieux que e_p^- $\beta \searrow$ Meilleure conductivité $\rightarrow m^* \searrow$ (+légers)

• Bande presque pleine

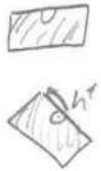
$\epsilon_F \nearrow$ $k_0 = \frac{\pi}{a} \Rightarrow \epsilon_k = \epsilon_{\frac{\pi}{a}} + \beta a^2 (k - \frac{\pi}{a})^2 = \epsilon_{\frac{\pi}{a}} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$

Tron \hbar^2 + e
 $m^* > 0$

↳ $m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$ $\beta < 0 \Rightarrow m^* < 0$

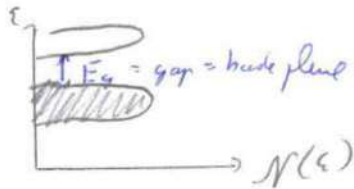
$\sigma = n(-e)\mu_e$ $\mu_e = \frac{-e\tau}{m^*} < 0$ pour quasi-noble

$\delta \vec{v} = \frac{-e\tau}{m^*} \vec{E}$ $m^* < 0$ pour noble
 $\hookrightarrow \delta \vec{v}$ dans la même sens que \vec{E}

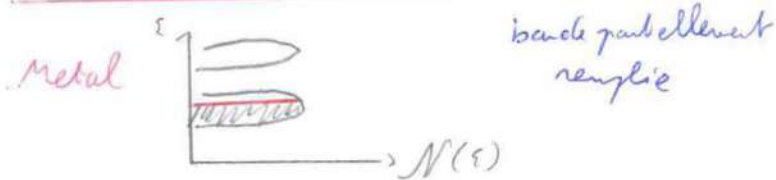


trou h^+

• Bande pleine : $\delta \vec{k} = \vec{0}$ gas de nuclei \vec{k} décomposé $\Rightarrow \delta \vec{v} = \vec{0}$ $\Rightarrow \sigma = 0$
 \hookrightarrow isolant $E_{gap} > 4eV$



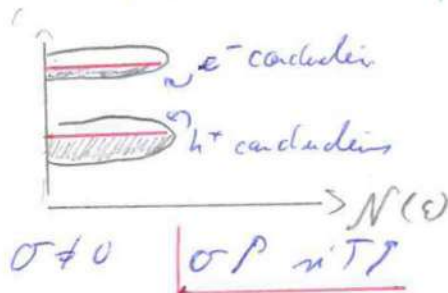
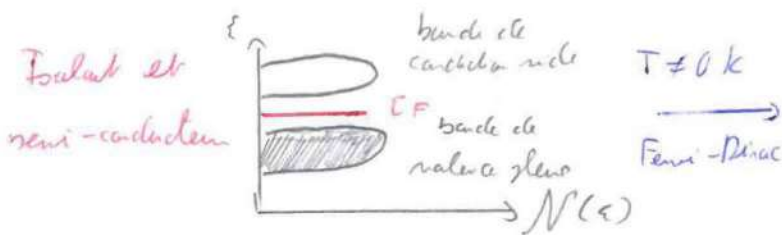
• Métaux, isolants et semi-conducteurs



$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$

$\sigma \propto \frac{1}{m^* T^2}$

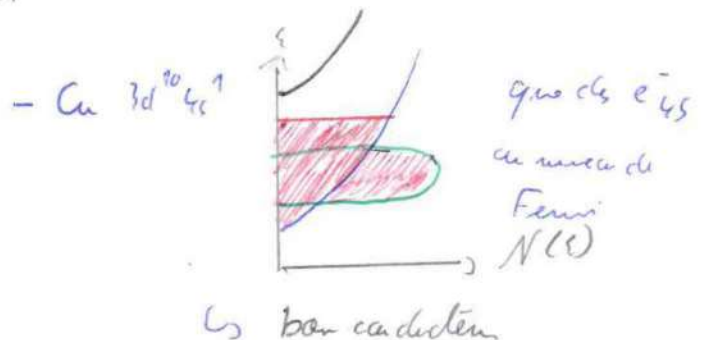
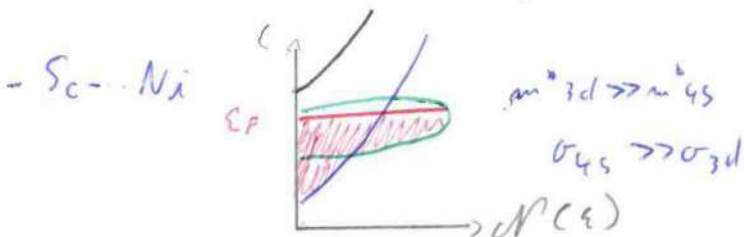
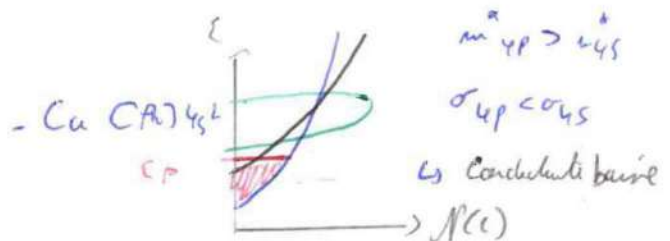
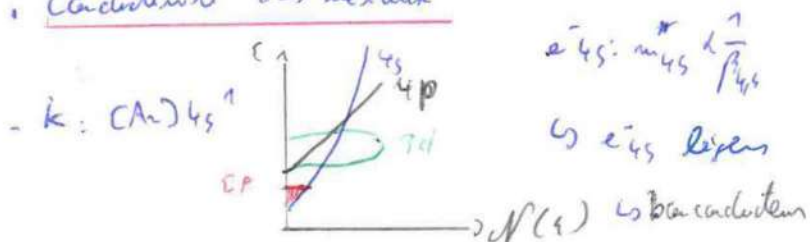
\hookrightarrow collision e^- -phonon



Plus E_g est faible, plus σ est grand
SC $E_g < 4eV$

Isolant : $\sigma = 10^{-22} - 10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$
 SC : $\sigma = 10^{-4} - 10^{+2} \Omega^{-1} cm^{-1}$
 Metal : $\sigma > 10^2 \Omega cm^{-1}$

• Conductivité des métaux



\hookrightarrow toute la conductivité est portée par $4s$
 \rightarrow collision $3d-4s$

Propriétés optiques

Reflection de la lumière par les métaux

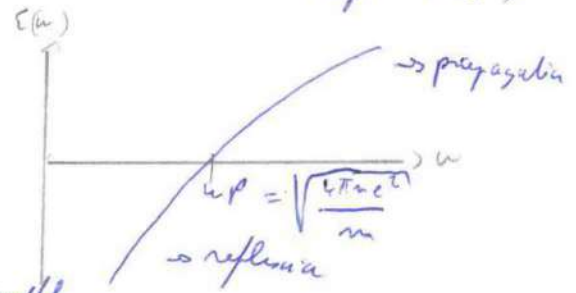
Constante diélectrique = capacité à se polariser

$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ (absorption) ($\epsilon_2 = \sigma/\omega$)

$\text{si } \epsilon(\omega) > 0$ propagation de la lumière

$\text{si } \epsilon(\omega) < 0$ réflexion

Modèle de Drude : $\epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{ne^2}{m\omega}$



Pour les métaux λ_p dans l'UV \rightarrow réflexion de la lumière visible

Absorption de la lumière

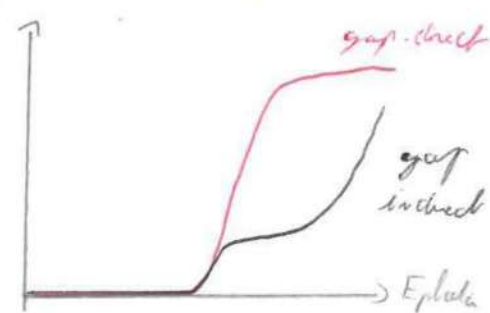
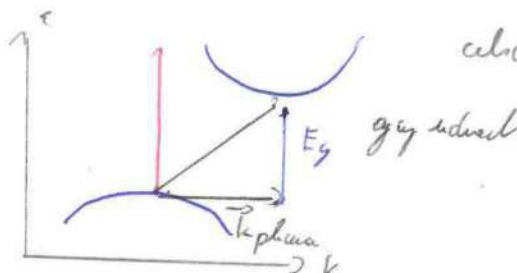
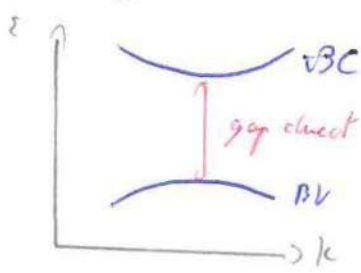
Les isolants et SCs, en général, ne réfléchissent pas la lumière mais peuvent l'absorber

n voisins qu'on matérialise $\gamma_{abs} = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_n \rangle|^2 \delta(E_p - E_0 - \hbar\omega)$

Règle de sélection \vec{k} : \vec{p} doit être conservé

$\hbar \vec{k}_i + \hbar \vec{k}_p = \hbar \vec{k}_f$
 10^{10} photon 10^7 10^{10}

$\rightarrow k_i = k_f \Rightarrow \Delta \vec{k} = \vec{0} \rightarrow$ Absorption se fait verticalement



Sur les semi-conducteurs SCs

SCs $\rightarrow E_g \in [0, 4] eV \rightarrow$ colorés

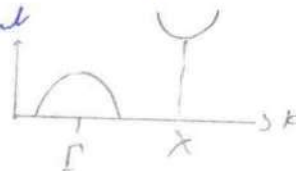
$\rightarrow \sigma \uparrow$ avec $T \uparrow$

$E_g \rightarrow$ n'a pas de lien

$\rightarrow \sigma \sim 10^{-9}$ à $10^{12} \Omega^{-1} cm^{-1}$ à TA

car β et bandes élargies

Ex: Silicium $E_g = 1,12 eV$



Gap indirect

Masses effectives anisotropes

Semi-conducteur intrinsèque : $n = p$

n : concentration en e^- $n = \int_{E_c}^{+\infty} N_{pc}(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon$

h^+ : $p = \int_{-\infty}^{E_v} N_{pv}(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon$

$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_f}{k_B T}}$

$p = N_v e^{-\frac{E_v - E_f}{k_B T}}$

N_c, N_v densités d'états effectives de BC ou BV

$np = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$

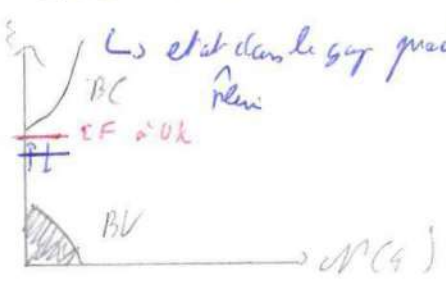
Pour Si : TA $n = p = 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+$ par 10^{23} atomes de Si

Il ne faut pas d'accepteur à + de $1/10^{13}$ sinon perturbation de bande

Si $N_c \approx N_v$, $E_F - E_c = \frac{E_g}{2} \Rightarrow E_F$ à mi-chemin entre BC et BV

SC dopés

Dopage n : On substitue un élément par un élément de valence supérieure (ex: Phosphore Si)



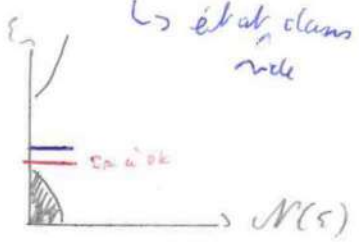
$E_i T / P$, ionisation du donneur
 e^- dans la BC
 h^+ \nearrow

donneur \rightarrow $n = N_d + n_i$
 accepteur \rightarrow $p = n_i$

$\sigma_e = -ne\mu_e$
 $\sigma_h = pe\mu_h$

$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \approx \sigma_e$

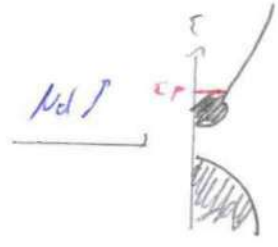
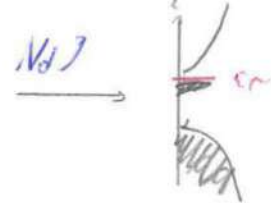
Dopage p : On substitue un élément par un élément de valence inférieure (ex: B substitue Si)



$E_i T / P$, ionisation de l'accepteur
 h^+ \rightarrow $\Rightarrow \sigma_h$

$n = n_i$
 $p = N_a + n_i$
 accepteur \rightarrow

$\sigma \approx \sigma_h$

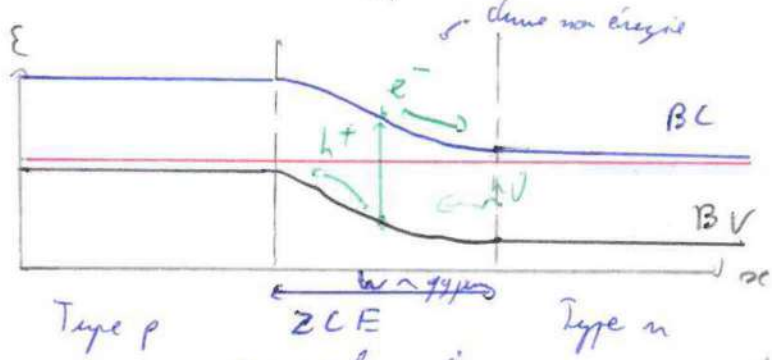
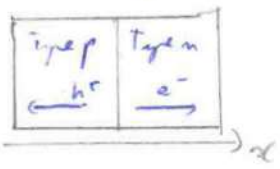


= Métal
 (mais mauvais métal)

SC dégénérés



Sandwich p-n



Si E_F pas constant \rightarrow potentiel

Zone de charge d'espace
 $E \sim 10^6 \text{ V cm}^{-1}$

dissociation pairs $e^- h^+$
 panneau photovoltaïque

les défauts

Defaut ponctuels :

* défaut crée de l'entropie S / défaut coûte de l'énergie H
 ↳ défaut ponctuel sous défaut gras stable à $T \neq 0K$

$\Rightarrow G = H - TS$ à $T \neq 0K$, $\exists n_c$ concentration en défaut qui stabilise le système

$\frac{\partial G}{\partial n_c} = 0 \Rightarrow n_c = N e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

↳ enthalpie de formation de défaut
 nombre de sites où le défaut peut se former

- Substitution : 1 atome remplacé par un autre atome
 - ↳ isovalents
 - ↳ aliovalents
- Interstitial : 1 atome qui se place sur un site interstitiel
- Lacune : 1 atome manquant sur un site cristallin

* Notation de Kröger-Vink :

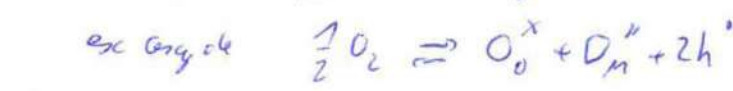
- Muller-Brande : symbole de l'élément x agrégé
- lacune : $V_{an D}$
- indice : site cristallin (B_{Si}) ou "i" pour interstitiel (B_i)
- charge : relative « \cdot » charge, « $\cdot\cdot$ » charge 2, « $\cdot\cdot\cdot$ » charge 3, « $\cdot\cdot\cdot\cdot$ » charge 4
- $e^- = e^-$ libre, $h^+ = h^+$ libre

1. Système doit rester neutre
2. Conservation des sites (rapport $\frac{\text{anions}}{\text{cations}}$ respecté c'est-à-dire)
3. Conservation de la masse

Defaut de Frenkel : un atome quitte sa position cristalline pour se mettre en interstitiel
 (ex (\square_{Ag}^+, Ag_i^+) dans $AgCl$)

Defaut de Schottky : association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique
 (ex $(\square_{Cl}^-, \square_{Ag}^+)$)

* Loi d'action de masse : ex $Ag^+_{(aq)} \rightleftharpoons \square_{Ag}^+ + Ag_i^+$ $K = [\square_{Ag}^+][Ag_i^+]$
 et si $[\square_{Ag}^+] = [Ag_i^+]$ $\Rightarrow [\square_{Ag}^+] = \sqrt{K}$



$K = \frac{[\square_{O}^{\cdot\cdot}]^2 p}{p_{O_2}^{1/2}}$
 $\Rightarrow \sigma = p \times \mu_1 \times \mu_2 \times p_{O_2}^{-1/2}$

↳ $p = 2[\square_{O}^{\cdot\cdot}] \Rightarrow p = (2K)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$

* Defaut 1D = dislocation : discontinuité dans l'alignement (ex défauts bords)
 2D = surface

* Solutions solides : Mélange atome (solvant, soluté) - possible si rayon similaire & valence similaire (indissoluble) valence similaire PRX similaires

Loi de Vegard : $a \propto x$
 où a = paramètre de maille, x = concentration, a = distance entre sites.

Ed $S_{A-x} S_{B-x}$

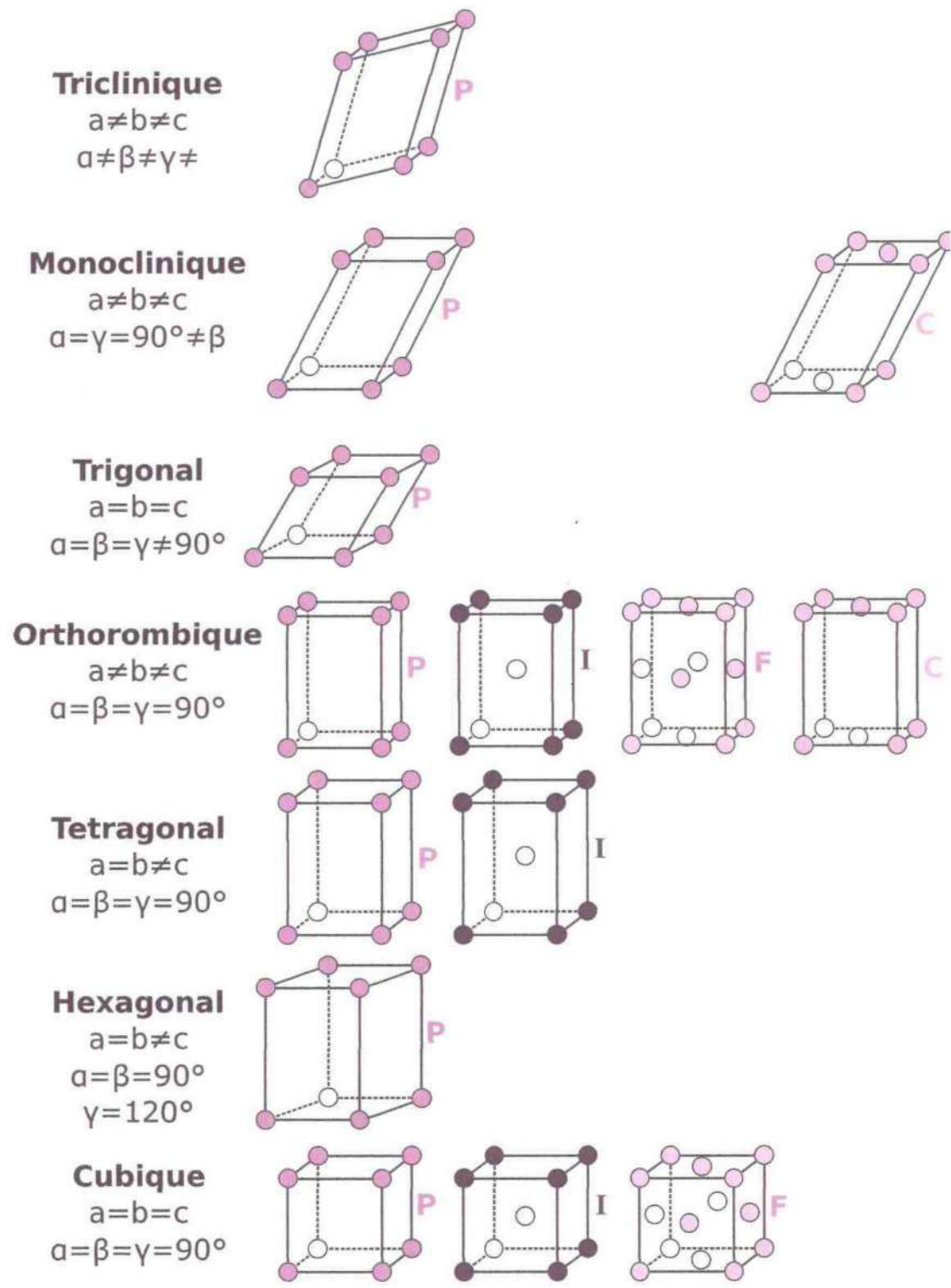


Figure 1 : Réseaux de Bravais. Les lettres P, I, F et C se réfèrent respectivement aux mailles primitives, centrées, à face centrées et à une seule face centrées.

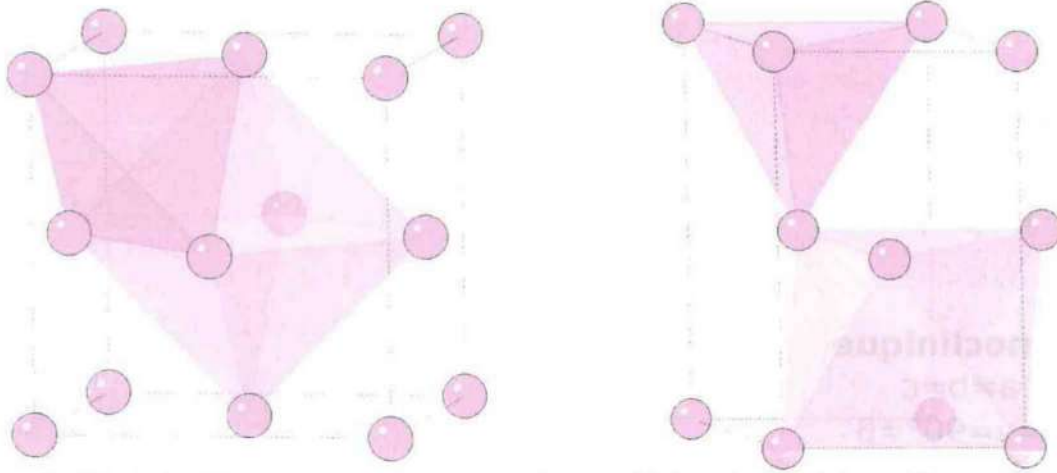


Figure 2 : Sites interstitiels tétraédriques (en rouge) et octaédrique (en bleu) des systèmes cubique à faces centrées et hexagonal compact.

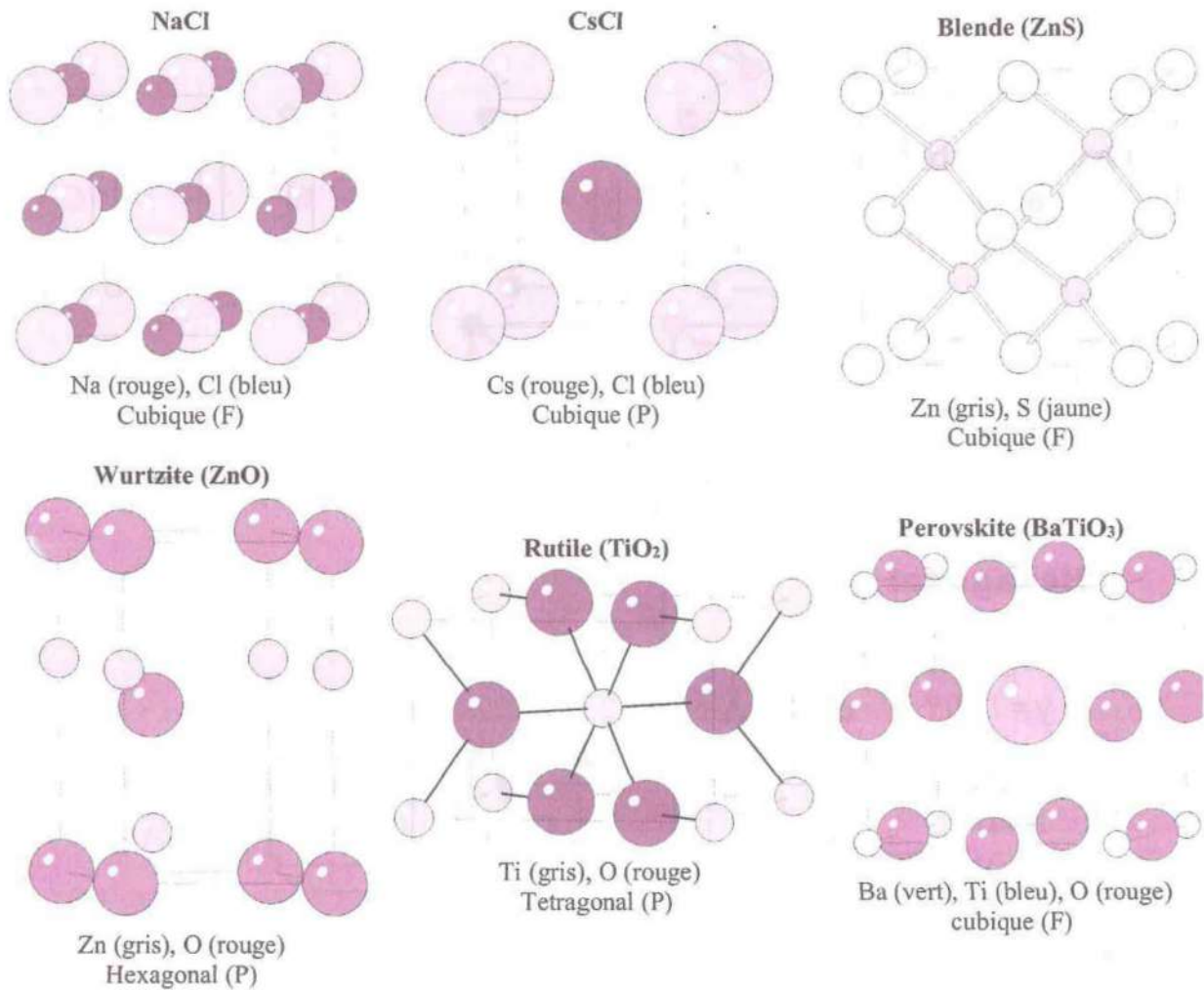


Figure 3 : Quelques exemples de familles de structure courantes.