

Chimie du solide

Système cristallin

≠ solides amorphes (BaZrO₃)

Vocabulaire:

Réseau = Un cristal est la répétition périodique d'un motif. Période définie par 3 vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Réseau = ensemble de points tq $\vec{E} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ $(n, m, p) \in \mathbb{Z}$

Maille élémentaire = ≠ formes avec \vec{m} surface, ne contient qu'un seul nœud du réseau.
≠ multiple. = le ⊕ petit ensemble de vecteurs constituant le réseau.

Motif = objet physique qui se répète.

Structure = motif + réseau.

Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

opérations de symétries possibles = C_2, C_3, C_4, C_6 ; miroirs (plane), i , $S_n \Rightarrow 32$ groupes ponctuels
ces opérations imposent des contraintes aux paramètres de maille:

$$|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}| \quad \alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{a}, \vec{c}), \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

Groupe

Géométrie

Nom

C_1, C_i

$$a \neq b \neq c \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

triclinique

C_2, C_2h, C_2v

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

monoclinique

C_{2v}, D_{2h}

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

orthorhombique

$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$

$$a = b \neq c \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

trigonal

$C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

tétragonal

$C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{3h}, D_{6h}$

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = 90^\circ \\ \gamma = 120^\circ$$

hexagonal

T T T T

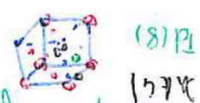
$$a = b = c$$

cubique

Mailles du réseau de Bravais = primitive → P, I, F, A, B, C
 après faces → faces faces
 après centres → centres

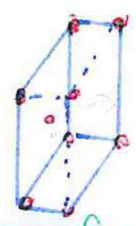
Structures de base

Cubique face centrée : cfc



C = 0,74 ← une des 4 compactes (si ⊕ compactes les atomes ne sont pas dans les trous vides)
 4 mailles
 coordination = 12
 maille multiple

Hexagonal compact



éléments & mailles
 C = 0,74
 coord. = 12

Autres : cubique simple, diamants = cfc + 1/2 sites Td occupés.
 NaCl : cubique simple, diamants = cfc + 1/2 sites Td occupés.
 NaCl : cubique simple, diamants = cfc + 1/2 sites Td occupés.



S²⁻ (cfc)
 Zn²⁺ (1/2 sites Td)

Sites interstitiels

Cubique $\frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$
 OA: $\frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$
 TD: $\frac{r}{R} < \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,23$

Indices de Miller et distances interatomiques

les mailles du réseau peuvent être regroupées en plans // nommés plans cristallins.
 Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est :
 $hx + ky + lz = 0$ (A, B, C) ∈ Z³.

indices de Miller de cette famille.

Moyenne à cette famille :

Distance entre 2 plans d'une famille :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

En cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Méthode pour avoir (h, k, l) : on trouve les points tels que :
 • (1, 0, 0) → pa = n → A = $\frac{pa}{n}$ → A = $\frac{p}{n}$
 • (0, 1, 0) → qb = n → B = $\frac{qb}{n}$ → B = $\frac{q}{n}$

ou multiplier par le p.p.c. pour avoir des points entiers.
 puis chercher m tel que A, B, C soient entiers.

DRX

Espace réciproque

On définit une maille imaginaire caractérisée par les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* kg:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad \text{homogène à } L^{-1}$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1 = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^*$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \dots = 0$$

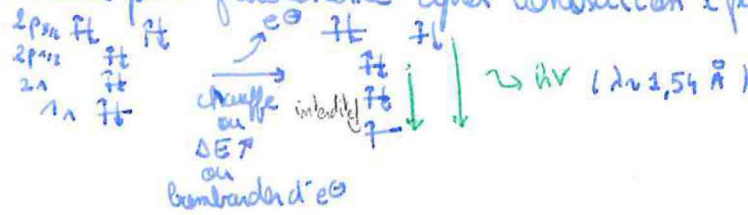
periodicité

$$\vec{N}_{\text{Axe}} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Diffraction \neq diffusion (non périodicité)

Rayons X : $d \in [0,01 \text{ à } 10 \text{ nm}]$ ($0,1 \text{ à } 100 \text{ \AA}$). Seuls les plans d'atomes diffractent.

Produit par fluorescence après ionisation (pensez de Cu):



Synchrotron = source intense

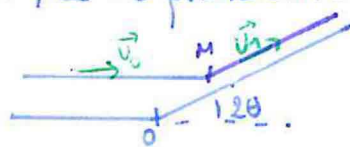
Diffusion par $\pm e^\ominus$:

Théorie de Thomson : $I_{\text{diff}} = I_0 \left(\frac{Ze}{m}\right)^2 P(\theta)$. Ce sont les e^\ominus qui diffractent (par les moyennes) $= |A_{\text{el}}|^2$

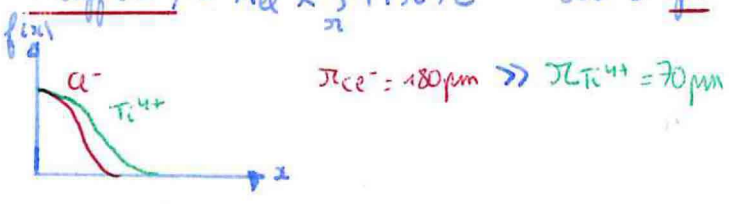
Diffusion d'un atome :

Chaque e^\ominus diffuse. Si 2 centres diffusants O et M, l'amplitude diffusée sera reliée à la phase de phase entre les 2 rayons diffusés : $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{OM} \cdot (\vec{u}_1 - \vec{u}_0) = 2\pi \vec{OM} \cdot \vec{S}$

avec $\vec{S} = \frac{\vec{u}_1 - \vec{u}_0}{\lambda}$
 $|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

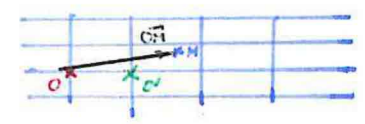


Pour un atome on a une densité électronique $P(\vec{r})$ kg $\int P(\vec{r}) d\vec{r} = Z a_0 = N e^\ominus$
 $A_{\text{diff}}(\vec{S}) = A_{\text{el}} \times \int P(\vec{r}) e^{i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}} d\vec{r} = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \text{facteur de forme atomique}$ (TF de la densité de



Diffraction par un cristal

chaque atome diffuse.



$$A_{\text{diff}}(\vec{S}) = \sum_{j=0}^{N_x-1} \sum_{k=0}^{N_y-1} \sum_{l=0}^{N_z-1} \sum_{i=0}^m f_i e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i}$$

avec $\vec{OM} = \vec{OO}' + \vec{O'M} = v\vec{a} + w\vec{b} + z\vec{c}$
 $+ x_M \vec{a} + y_M \vec{b} + z_M \vec{c}$

Structure électronique des solides

Modèle du gaz d'électrons (gel)

Loi de Bragg = 1915 =

$$A, B, C \neq 0 \text{ dans } \begin{cases} \sin \alpha \\ \sin \beta \\ \sin \gamma \end{cases} \text{ et } \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases} = R$$

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

$$\begin{aligned} |S| &= R \sin \theta = |N| = 1 \text{ dans} \\ S &= R \vec{e}_x + R \vec{e}_y + R \vec{e}_z = N \vec{R} \end{aligned}$$

$$A \cdot \text{diff}(|S|) = \sum_{\alpha} e^{i 2\pi \alpha x} + \sum_{\beta} e^{i 2\pi \beta y} + \sum_{\gamma} e^{i 2\pi \gamma z}$$

D = facteur de structure = F_{scat}

E des harmoniques (pendre m=1)

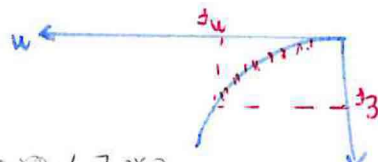
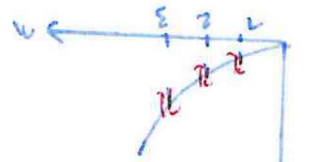
JD

chaîne linéaire : $\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \leftarrow & & & & \rightarrow \\ a & & & & a \end{matrix}$ rangueur tot. = L

⊗ il faut donc résoudre $\psi(x) = 0$ si $x \in]0, L[$ $\psi(x) = 0$ aux extrémités

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \text{ or } E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$$

Et si L est très grand de l'approximation $(E_n - E_{n+1}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (2n+1) \xrightarrow{L \gg 0} 0$



$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{m_F \pi}{L}\right)^2 \text{ avec } m_F = \frac{L}{2a} \text{ et } L = N \times a \Rightarrow m_F = \frac{L}{2a}$$

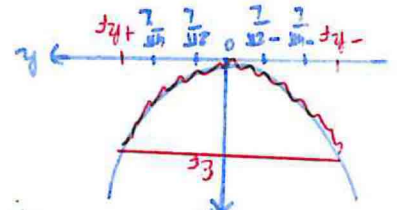
$$\Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2a}{L} \pi\right)^2 \text{ dépend que de } a.$$

Avant des conditions aux limites périodiques (BC): condition de Born Van Karman.

$$\psi(x) = \psi(x+L) \rightarrow \psi(x) = A e^{i k x} \quad k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{m\pi}{L}$$

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{m\pi}{L}$$

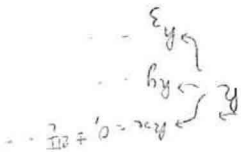
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \text{ or } m_F = \frac{L}{2a} \Rightarrow m_F = \frac{L}{2a}$$



$$3D \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E_F \psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}) = A e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$$

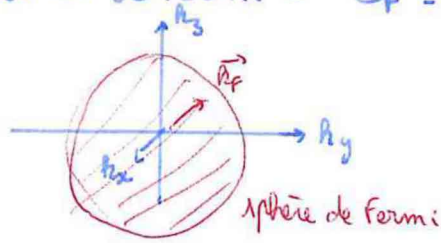


indép. des conditions.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2$$

potentiel effectif X des e dans un matériau

Niveau de Fermi = $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_F|^2$ ensemble des \vec{k} tq $|\vec{k}| = |\vec{k}_F|$

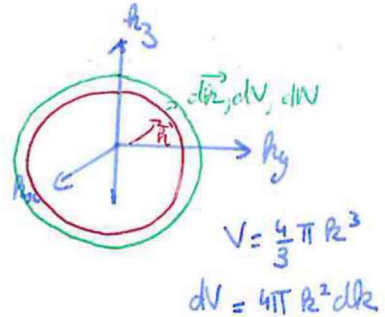


L'ensemble des états à l'intérieur de la sphère sont occupés.

Concept de densité d'états (DOS)

DOS = nombre d'états par unité d'énergie :

$$N(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial N}{\partial E} \frac{\partial N}{\partial k}$$



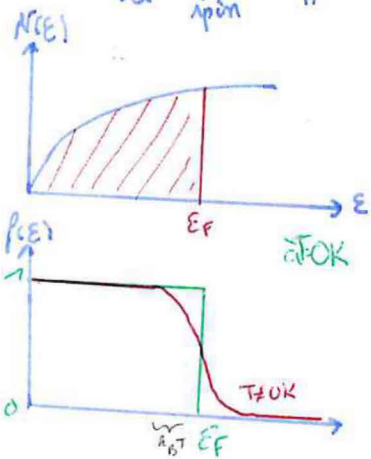
$V_{el} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ = volume occupé par un état

Par convention $L = 1 \text{ cm} \rightarrow V_{el} = 8\pi^3$

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

$$\frac{dk}{dE} = 1$$

$$\Rightarrow N(E) \propto \sqrt{E}$$



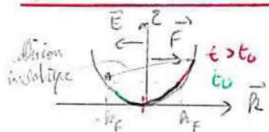
Densité d'états occupés à $T \neq 0K$:

$$n(E) = N(E) \times f(E)$$

\leftarrow fermi-Dirac

avec $f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$

La loi d'Ohm



$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} \rightarrow R(t) = R(t_0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$$

$\oplus t \rightarrow \oplus R \uparrow, \vec{v} \nearrow$ mais collision \Rightarrow e^- rebrousse chemin
 concentration \nearrow par moyen entre 2 collisions

$$\vec{J} = \text{densité de courant} = -e \delta \vec{v} \times n = \frac{e^2 \vec{E}}{m} \tau n = \sigma \vec{E} \text{ avec } \sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \text{ (conductivité)}$$

Résistivité $\rho = \frac{1}{\sigma}$

Origine des collisions = - défauts (ponchets, dislocations (1D), surfaces (2D))

- collision inter-électronique interbande

si $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$ élastique. si inélastique $|\vec{k}_1| > |\vec{k}_2|$ émission d'un phonon.

- collision e^- -phonon, m à $T=0K$.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{impure}} + \frac{1}{\tau_{vib.}} \rightarrow \rho_{impure} + \rho_{vib.}$$



Théorie des bandes

Théorie de Bloch

Si v est un potentiel périodique : $\psi(x+\pi) = U(x)\psi(x)$ \neq pas de sens.

Modèle des électrons libres

Chaque électrons de H : $\psi(x) = A \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n \psi_n(x)$
 où $\psi_n(x) = e^{i n x}$ et $\psi_n(x) = \psi(x - na)$
 on trouve $c_n = e^{i k n a}$

Condition d'orthogonalité (OC) : $\psi_k(x) = A \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{i k n a} \psi(x - na)$

Zone de Brillouin

$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \dots$ et $L = Na$ donc $k = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \dots$
 Si $0 < k < \frac{2\pi}{Na}$: $c_p = e^{i k p a}$

Si $n' = m + N \rightarrow k' = \frac{2\pi m}{Na} = k + \frac{2\pi}{a}$
 $c_{p'} = e^{i k' p a} = e^{i k p a} \times e^{i 2\pi p} = c_p$
 on obtient la même fonction d'onde.

Donc que la détermination de k obtenue dans la zone de Brillouin $[-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}]$ est la zone de Brillouin primitive dans l'espace k .

Structures de bandes

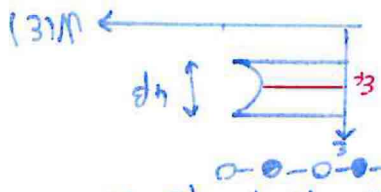
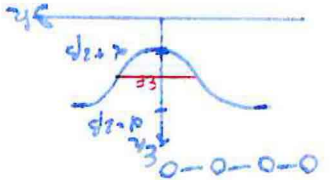
$H \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$. $|\psi_n\rangle = A \sum_{m \in \mathbb{Z}} e^{i k m a} \psi_m$

Si $m = m'$: $\langle \psi_{m'} | H | \psi_n \rangle = \alpha \int \psi_{m'} \psi_n dx$ conditionnelle
 Si $m = m' + 1$: $\langle \psi_{m'} | H | \psi_n \rangle = \beta$ intégrale de continuité
 Si $m \neq m' + 1$: $\langle \psi_{m'} | H | \psi_n \rangle = 0$

Donc $\langle \psi_{m'} | H | \psi_n \rangle = \frac{1}{N} (N \alpha + N \beta + N \gamma)$

$E_n = \alpha + \beta \cos(k a)$

$E(k) = \alpha + \beta \cos(k a) > E(k) = \alpha - 2\beta \Rightarrow \beta < 0$
 $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{i k_1 a} + e^{i k_2 a} + \dots)$

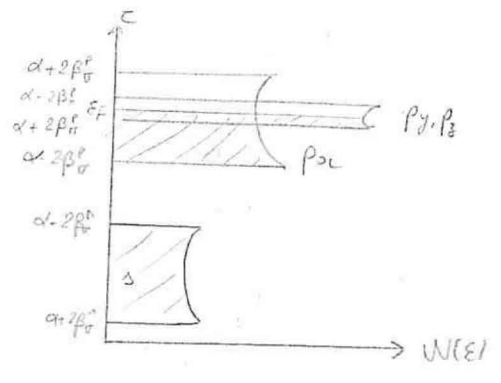


⊕ le matériau est conducteur ⊕ la bande est large (y_p).
 ⊕ il est ionique ⊕ la bande est fine.

OA p = p₀: k_z = 0 ~~antiliante~~ k_z = π/a ~~liante~~
 $\epsilon_0^{\pi} > \epsilon_0^{\frac{\pi}{2}} \Rightarrow \beta_{\sigma}^{\pi} > 0$

Pour p_y, p_z $\beta_{\pi}^{\pi} < 0$

$$|\beta_{\sigma}^{\pi}| > |\beta_{\sigma}^{\pi}| > |\beta_{\pi}^{\pi}|$$



On descend dans le tableau β est élevé

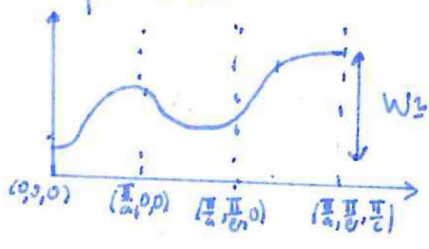
Solide 3D

$\vec{k} \rightarrow k_x, k_y, k_z$

selon les voisins

$$\epsilon_E = \alpha + 2\beta_x \cos(k_x a) + 2\beta_y \cos(k_y b) + 2\beta_z \cos(k_z c)$$

\Rightarrow chemin de points k:



valeurs moyenne de β
 $w \approx 2z < \beta >$
 nombre de premiers voisins

Noms des points particuliers: $\Gamma(0,0,0)$ $X(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ $Y(0, \frac{\pi}{b}, 0)$ $Z(0, 0, \frac{\pi}{c})$
 $R(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$

Propriétés des solides

Concept de masse effective

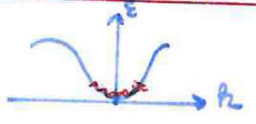
En liaisons fortes, au niveau d'un extremum:

$$\epsilon_k = \epsilon_{k_0} + \underbrace{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k}\right)_{k_0}}_{=0} (k - k_0) + \frac{1}{2!} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0}}_{\frac{\hbar^2}{m^*}} (k - k_0)^2 + \dots$$

Si $m^* < m_e = e^-$ léger } bonne covalence
 } bonne conductivité

Si $m^* > m_e = e^-$ lourd } faible covalence
 } mauvaise conductivité

Cas d'une bande presque vide:



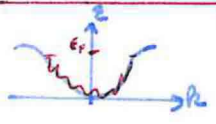
Et au pt k proche de E_F : $k_0 = 0$

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta + \frac{1}{2} (-2\beta a^2 \cos(0 \times a)) \times k^2 = \epsilon_0 - \underbrace{\beta a^2}_{\frac{\hbar^2}{2m^*}} k^2$$

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

Si $\beta \nearrow$ (covalence \nearrow) alors $m^* \searrow \Rightarrow m_s^* < m_p^* < m_d^*$

Cas d'une bande presque pleine:



en $k_0 = \frac{\pi}{a}$

$$\epsilon_k = \epsilon_{\frac{\pi}{a}} + \frac{1}{2} (-2\beta a^2 \cos(\frac{\pi}{a} \times a)) (k - \frac{\pi}{a})^2 = \epsilon_{\frac{\pi}{a}} + \underbrace{\beta a^2}_{\frac{\hbar^2}{2m^*}} (k - \frac{\pi}{a})^2$$

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

Conductivité :

$$F = -e\vec{E} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} \approx m^* \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$$

$$= R \frac{d\vec{v}}{dt} = R \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$$

et $\vec{v} = m(-e) v_e$

$$\Rightarrow v_e = -\frac{e\vec{E}}{m^*} < 0 \text{ (propriété inhérente)}$$

$$\Rightarrow \partial \vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{m^*}$$

$$\vec{v} = m(-e) \partial \vec{v} = \frac{ne^2 \vec{E}}{m^*}$$

Pour une bande pleine :

$$\partial \vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{m^*} \text{ or } m^* < 0 \Rightarrow \partial \vec{v} \text{ dans le m sens que } \vec{E}$$

mais $F = -e\vec{E}$ non opposé à \vec{E}

\Rightarrow Nouvelle particule : le trou (particule positive) R^+ $q^+ = +e$

$$P_h = \frac{e\vec{E}}{m^*}$$

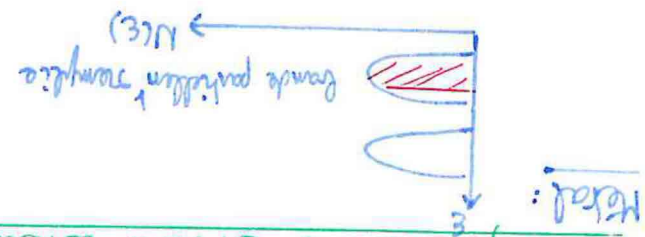
Pour une bande pleine :

$$\vec{v} = m(-e) \partial \vec{v} = \vec{v} \text{ or } \partial \vec{v} = \vec{v} \text{ or } \partial \vec{v} = \vec{v}$$

car aucun vecteur \vec{v} dans $\Rightarrow \partial \vec{v} = \vec{0} \Rightarrow \vec{v} = \vec{0}$ (inactif)

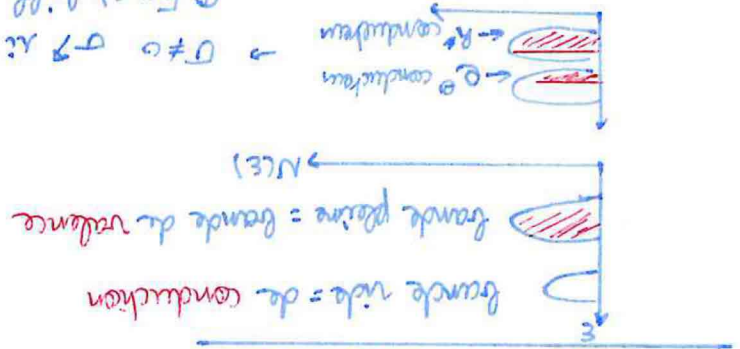
separation énergétique entre la dernière bande occupée et la première vide.

Métal, isolant et les semi-conducteurs



$$v = \frac{ne^2}{m^*} \text{ A.C.T.P., } \vec{v} \text{ à cause des collisions.}$$

Isolant et semi-conducteur :

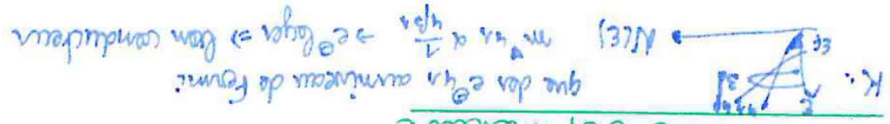


$\vec{v} \neq 0$ mais très faible

Densité de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{E - E_f}{k_B T})}$$

Conductivité des métaux



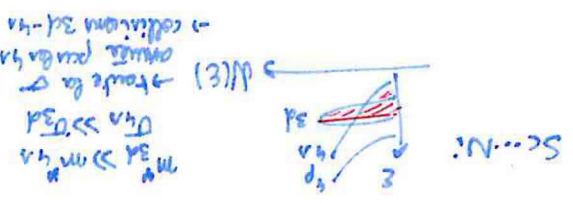
que des e^- au niveau de Fermi

$$m^* v_e \propto \frac{1}{v_p} \Rightarrow e^- \text{ libres} \Rightarrow \text{bon conducteur}$$

isolant $\sigma = 10^{-22} - 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

S.C. : $\sigma = 10^{-5} - 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ métal $\sigma > 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$\oplus E_y$ et faible $\oplus \vec{v}$ et grand. Semi-conducteur = matériaux à faible E_g



S.C. : N.I.

$m^*_{3d} > m^*_{4s}$

$v_{4s} > v_{3d}$

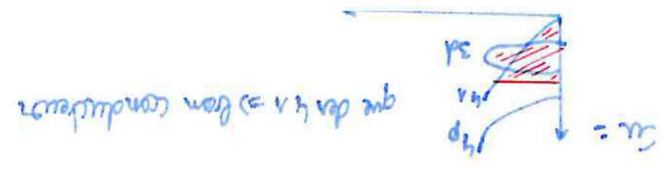
→ bande la σ

→ bande pour les $4s$

→ collisions $3d-4s$

$$* p_{4s} > p_{3d} > p_{4s}$$

$$\Rightarrow m^*_{4s} < m^*_{3d} < m^*_{4s}$$



que des $4s \Rightarrow$ bon conducteur

Propriétés optiques des solides

Reflexion de la lumière par les métaux

Modèle de Drude : Constante diélectrique : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

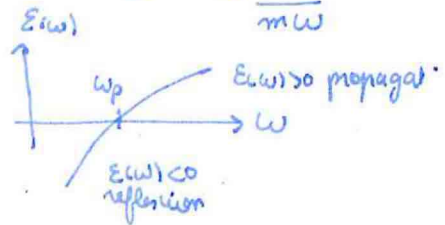
$\epsilon > 0$ propagation
 $\epsilon < 0$ réflexion

$$\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon_{int}}{\epsilon_{ext}} = \frac{\epsilon_{ext} + \epsilon_{pol}}{\epsilon_{ext}} = 1 + \frac{\epsilon_{pol}}{\epsilon_{ext}}$$

absorpt = 0 ici

Moment dipolaire : $p = -ex$ ($e \in \theta$) $\rightarrow p = -\frac{mex}{c^2_{em} e^0}$ et $\epsilon_{pol} = 4\pi p$ et $F = -eE^{ext} = m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega^2 x$

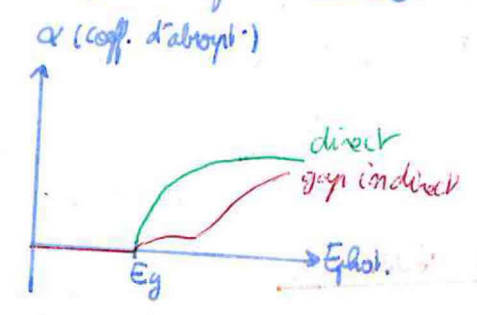
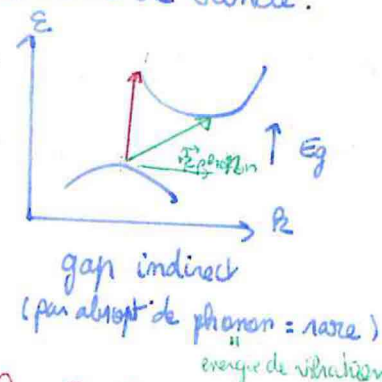
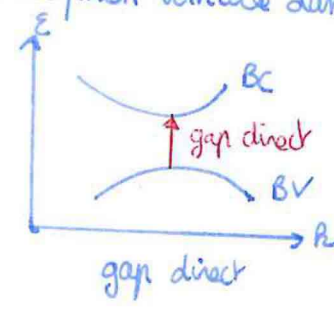
$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{ne^2}{m\omega}$$



$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$ et n élevée pour les métaux donc $\omega_{visible} < \omega_p \rightarrow$ réflexion par les e^- libres.

Absorption de la lumière

Les isolants et les S.C. en général ne réfléchissent pas la lumière mais peuvent l'absorber. Les règles sont les mêmes qu'en moléculaire = $\gamma_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_b \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$
 La quantité de mot doit être conservée et k_p négligeable $\ll k_i, k_f \Rightarrow$ il faut $\Delta k = 0$
 \Rightarrow absorption verticale dans la structure de bande.

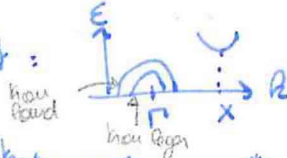


Quelques mots sur les S.C.

$E_g \in [0, 4] eV$ colorés, $\sigma \uparrow$ avec $T \uparrow$, \oplus la bande est large \oplus le gap est faible.

$E_u = Si, Ge, GaN, GaP \dots$

Si = SC à bande indirect :



la masse effective et anisotrope : $m_{e\parallel}^* = 0,98 m_e$ $m_{e\perp}^* = 0,19 m_e$

S.C. intrinsèque

$n =$ concentration en e^- dans la BC : $n = \int_{E_C}^{+\infty} N(E) f_e(E) dE$

$p =$ concentration en h^+ : $p = \int_{-\infty}^{E_V} N(E) f_h(E) dE$



$p = N_v e^{-\frac{E_V - E_F}{k_B T}}$ $n \times p = N_c N_v e^{-\frac{E_C - E_V}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$

Pour un S.C. intrinsèque $n = p \Rightarrow n = p = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$

Pour Si à T.A. $n = p \approx 10^{10} cm^{-3}$: $1e^{\ominus}, 1h^{\ominus}$ pour 10^{23} atomes. Si la concentrat. en impureté $> 1/10^{23}$ alors on ne maîtrise plus n et p.

Substitution = 1 atome remplace un autre atome sur un site cristalllographique.

Substitution isovalente = valence reste inchangée

Substitution aliovalente = valence change.

* Interstitiel = 1 atome se place sur un site interstitiel

* Lacune = 1 atome manque sur un site cristallo.

Notation de Kröger-Vink

Taille normale = symbole de l'élément chimique impliqué.
lacune noté \square ou \square

* Indice = Site cristallo. où se fait le défaut B_{Si} (l'occ. à la place d'un Si)
• i = interstitiel B_i

* Charge = relative à la charge du site

"' " si la charge baisse

"." " si la charge monte.

"x" " si la charge reste inchangée.

• e' = notation pour 1 e^- libre

h^+ = notation pour 1 h^+ libre

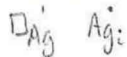
Règles = 1. Le système doit rester neutre

2. Conservation des sites cristallo. = rapport sites anioniques / sites cationiques doit respecter la composition.

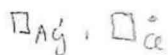
3. Conservation de la masse.

Défauts de Frenkel et de Schottky

Frenkel = Un atome quitte sa position cristallo. pour se mettre en interstitiel.



Schottky = Association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique



Loi d'action de masse

La format. d'un défaut se caractérise par une équation bilan.

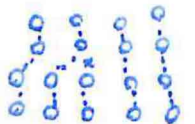


A l'équilibre : $K = \frac{\alpha_{\square_{Ag}^{\prime}} \times \alpha_{Ag_i^{\circ}}}{\alpha_{Ag_{Ag}^*}} = [\square_{Ag}^{\prime}] [Ag_i^{\circ}]$ et $[\square_{Ag}^{\prime}] = [Ag_i^{\circ}] \Rightarrow [\square_{Ag}^{\prime}] = \sqrt{K}$

Avec MO qu'on oxyde : $\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O^{\times} + \square_{H}^{\prime\prime} + 2h^{\bullet}$

$$K = \frac{[\square_{H}^{\prime\prime}] p^2}{P_{O_2}^{1/2}} \quad p = 2 [\square_{H}^{\prime\prime}] \quad K = \frac{p^3}{2 P_{O_2}^{1/2}} \rightarrow p = (2K)^{2/3} P_{O_2}^{1/6}$$
$$O = p \times e \times p_R \propto P_{O_2}^{1/6}$$

Défauts 1D = diffections



Défauts 2D
Surface, joints de grain, miche.

des solutions hélico

des solutions hélico

Mélange à l'échelle atomique (au niveau des sites cristallo. 1 de 2 éléments A, B, C).
Élément majoritaire = solvant
Élément minoritaire = soluté.

Posible si = # rayons similaires

* des X similaires

* des valences similaires

* Structure cristallo. similaires.

Loi de Vegard

Dans une solution solide il y a une relation linéaire entre le paramètre de maille et la composition du mélange.