

Chimie du Solide.

Cristal = répétition périodique d'un motif.

Période = vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

Réseau : l'ensemble des points tel $\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ ($n, m, p \in \mathbb{Z}$).

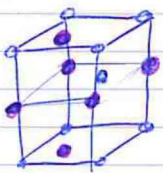
maille élémentaire : vecteurs construisant le réseau. ne contient qu'un motif.

motif : objet q qui se répète.

38 G-PS peuvent être des cristaux \Rightarrow réseaux de Bravais.

Groupes	symétrie du réseau.	Geométrie.	nom.
C_1, C_i	C_i	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	triclinique.
C_2, C_s, C_{2h}	C_{2h}	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	monoclinique.
C_{2v}, D_{2h}	D_{2h}	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombique
$C_3, C_3^2, D_3, C_{3v}, D_{3d}$	D_3, D_{3d}	$a = b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	trigonal.
$C_4, S_4, C_2, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	D_{4h}	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tétragonal.
$C_6, C_3, C_2, C_6, C_3, D_6, D_3, D_{3d}, D_{6h}$	D_{6h}	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hexagonal.
T, T_h, T_d, O, O_h	O_h	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubique.

mailles :	P	I	F	A	B	C
	primitive	centrée	faces centrées	une seule face centrée.		



Diamant : CFC + $\frac{1}{2}$ sites tétra occupés.
Graphite : Hexagonal + $\frac{1}{2}$ sites tétra occupés. (milieu des arêtes + haut de la dalle).

NaCl : CFC + CFC dans les sites octa.

CsCl : Cubique + Cubique : site cubique.

Blende ZnS : CFC + CFC dans les sites tétra ou octa.

Indice de Miller : (h, k, l) tels que l'équation du plan qui passe par l'origine est : $hx + ky + lz = 0$

la normale à la famille est définie par : $\vec{n} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$
 et $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{n}|}$ cubique $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

(a,0,0)

origine

$$\begin{aligned} \Rightarrow ah &= n \\ \Rightarrow h &= \frac{n}{a} \\ \Rightarrow h &= 1 \\ \Rightarrow (1, 0, 0) \end{aligned}$$

=> recherche (h, k, l) tq.

$$\begin{aligned} (pa, 0, 0) &\Rightarrow pah = n &\Rightarrow h &= \frac{n}{pa} & h' &= \frac{n}{p} \\ (0, qb, 0) &\Rightarrow qbh = n & k &= \frac{n}{qb} & k' &= \frac{n}{q} \\ (0, 0, rc) &\Rightarrow rcl = n & l &= \frac{n}{rc} & l' &= \frac{n}{r} \end{aligned}$$

(coordonnées fac)

On prend n tq h, k, l sont entiers et premiers entre eux.

DRX

On peut définir une maille imaginaire $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ telle que:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

qui donne naissance à l'espace réciproque:

$$\vec{N}(h, k, l) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

Diffraction: rayon x: 0,01 à 10 nm

mais les pas d'atomes diffractent => $RX \approx \frac{A}{\lambda}$ (amplitude de diffraction par atome)

-> ce sont les électrons qui diffractent et $I_{diff} = (A_{el})^2$

Deux centres diffractant: ON: $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{ON} \cdot (\vec{O}_1 - \vec{O}_0) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{ON} \cdot \vec{S}$

$$\text{avec } |\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

On définit la densité électronique $\rho(\vec{r})$ tq $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N e$

$$\begin{aligned} A_{diff}(\vec{S}) &= A_0 \times \int \rho(\vec{r}) e^{i \vec{r} \cdot \vec{S}} d\vec{r} \\ &= A_0 \times \int \rho(\vec{r}) \frac{\sin(L|\vec{S}| \sin \theta)}{L|\vec{S}| \sin \theta} L^3 r^2 dr = f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \end{aligned}$$

avec $f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ le facteur de forme atomique = fob la densité élec

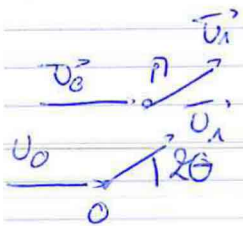
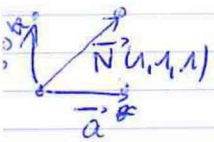
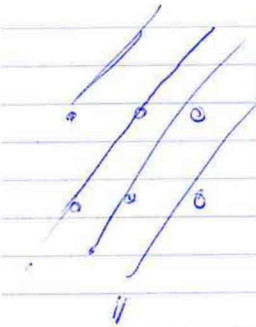
petits angles: gros atomes, grand angle: petit atomes.

Diffraction d'un cristal: chaque atome diffracte

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{loi de Bragg (1913)}$$

et $F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{i 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)}$ le facteur de structure

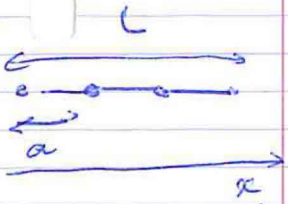
et $F_{hkl} = 0$: extinction systématique



Structure électronique des solides.

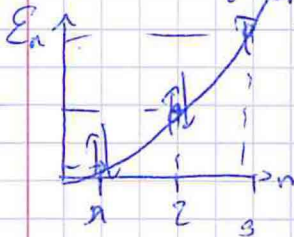
GEL: électrons libres dans la chaîne d'atomes: $V(x) = 0, x \in]0, L[$
 $V(x) = +\infty$ sinon.

Schrodinger:
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

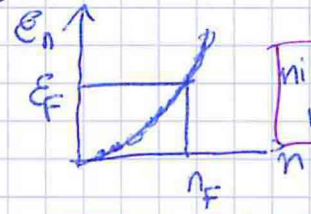


Donne
$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad n \in \mathbb{N}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$



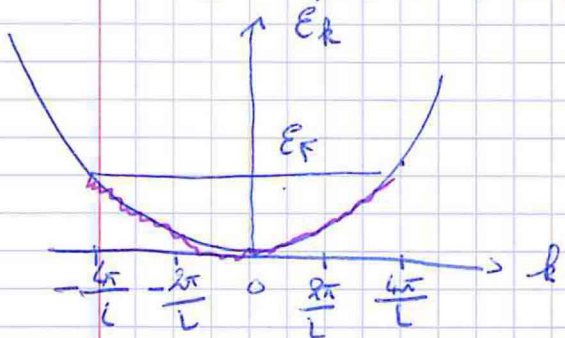
$L \rightarrow \infty$



niveau de Fermi: dernier niveau rempli.

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

Conditions avec limites periodique: de Born Von Karman, on a $\psi(x) = \psi(x+L)$.



E_F indépendant des conditions choisies correspond au potentiel électrique des mat e^-

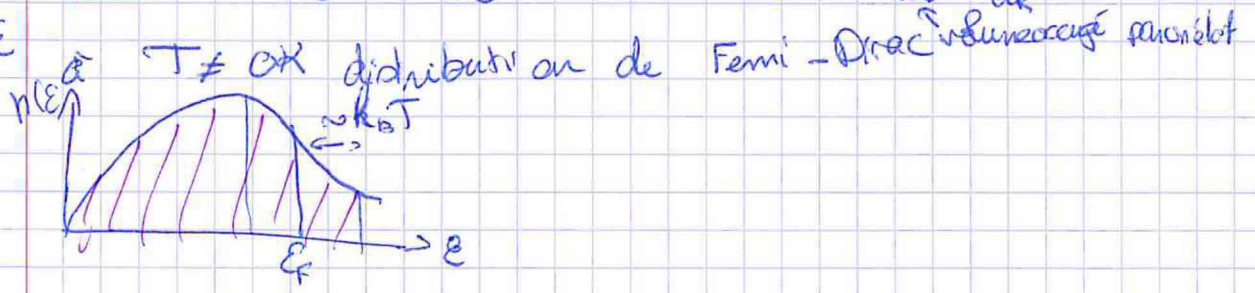
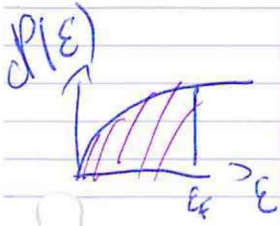
GEL en 3D: $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$
 avec $\vec{k} = \begin{cases} k_x = 0, \pm 2\pi/L_m \\ k_y = 0, \dots \\ k_z = 0, \dots \end{cases}$ le vecteur d'onde de l'électron.

Planck De Broglie: $m\vec{v} = \hbar \vec{k} \Rightarrow$ vitesse de Fermi.

niveau de Fermi: $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_F|^2$ la $|\vec{k}_F|$ décrit la sphère de Fermi.

Densité d'état (DOS): nb d'états par unité d'énergie.

$$g(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial N}{\partial k} \times \frac{\partial k}{\partial E} = \frac{\partial k}{\partial E} \times \frac{dV}{v_{\vec{k}}} \times 2 \propto \sqrt{E}$$

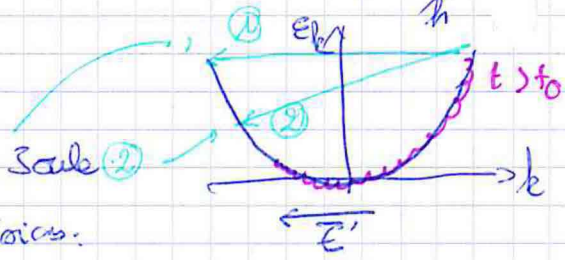


=> Loi d'Ohm : -appliquer \vec{E} => $\vec{F} = -e\vec{E}$

PFD: $\frac{d\vec{k}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} \Rightarrow \vec{k}(t) = \vec{k}(t_0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}$

$t \nearrow \Rightarrow |\vec{k}| \nearrow \Rightarrow \vec{v} \nearrow$

TAIS - collisions élastiques -
- inélastiques => effet Seebeck
↳ phonon.



τ temps moyen entre 2 collisions.

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

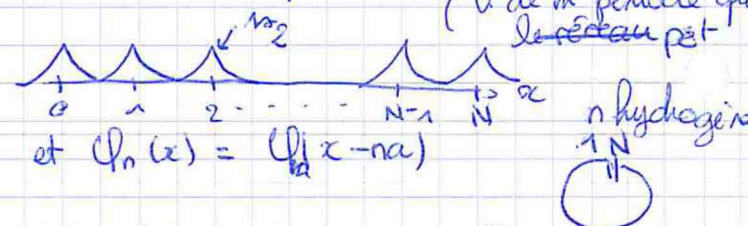
Or, $\vec{J} = -e \delta \vec{v} n = \left[\frac{ne^2 \tau}{m} \right] \vec{E}$

Collisions avec : défauts (ponctuels, dislocations)
collision inter électronique, avec phonon

Théorie des bandes (e^- dans le potentiel des noyaux)

Théorème de Bloch : V potentiel périodique => $\left\{ \begin{array}{l} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ u \text{ de m période que le réseau } \vec{a} \end{array} \right.$

Modèle des liaisons fortes :



$\psi(x) = A \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(x)$ et $\psi_n(x) = \psi_n(x-na)$

=> calculer les c_n puis PBC puis Bloch puis comme nulle $\psi(x)$

$\psi_{\vec{k}}(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \psi(x-na)$ orbitale cristalline

1ère zone de Brillouin : $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$ en 1D : au delà on décrit la m fonction d'onde.

Structure de bande : $E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$

