

Phonons!

L'énergie de vibration des atomes est quantifiée, Les niveaux d'énergie de vibration sont des oscillateurs harmoniques. Le quantum d'énergie de vibration est appelé phonon.

Lors d'une interaction, l'énergie ne peut donc être échangée que sous forme de phonons.

L'onde associée au phonon est une onde élastique $u_n = u_0 e^{i(kn - \omega t)}$

* Réseau monoatomique unidimensionnel :

Soit un réseau unidimensionnel monoatomique de maille a et M la masse des atomes et (u_n) le déplacement de l'atome n par rapport à sa position d'équilibre (u_n peut être positif ou négatif). Le déplacement relatif entre les atomes n et $n+1$ ($u_n - u_{n+1}$), et entre n et $n-1$ ($u_n - u_{n-1}$)

La force F_n qui s'exerce sur l'atome n :

$$F_n = -B u_n, \quad u = (x - x_0)$$

$$F_n = -B [(u_n - u_{n+1}) + (u_n - u_{n-1})] = B (-u_n + u_{n+1} - u_n + u_{n-1})$$

$$F_n = B (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{--- (1)}$$

L'équation de Newton appliquée à l'atome n donne :

$$F_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} \quad \text{--- (2)}$$

on remplace (2) sur (1)

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = B (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{--- (3)}$$

on cherche la solution de l'équation différentielle comme une onde de

$$\text{forme } u_n = u_0 e^{i(kan - \omega t)} \quad \text{--- (4)}$$

avec k : vecteur d'onde, ω la pulsation

on remplace (1) dans le (2)

$$M \frac{d^2 u_m}{dt^2} = B(u_{m+1} + u_{m-1} - 2u_m)$$

$$u_m = u_0 e^{ikam - i\omega t}$$

$$\frac{du_m}{dt} = u_0 (i\omega) e^{ikam - i\omega t}$$

$$\frac{d^2 u_m}{dt^2} = u_0 (-i\omega)^2 e^{ikam - i\omega t} = -u_0 \omega^2 e^{ikam - i\omega t}$$

$$-M u_0 \omega^2 e^{ikam - i\omega t} = B (u_0 e^{ika(m+1) - i\omega t} + u_0 e^{ika(m-1) - i\omega t} - 2u_0 e^{ikam - i\omega t})$$

$$-M \omega^2 e^{ikam} = B (e^{ika} e^{ikam} + e^{-ika} e^{ikam} - 2e^{ikam})$$

$$-M \omega^2 = B (e^{ika} + e^{-ika} - 2)$$

$$\text{car } \cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$-M \omega^2 = B (\cos ka - 2)$$

$$-\frac{M \omega^2}{2} = B \left(\frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{M \omega^2}{2} = B (\cos ka - 1)$$

$$\text{et: } \sin^2 \frac{\theta}{2} = 1 - \cos \theta$$

$$-\frac{M \omega^2}{2} = B \left(\sin^2 \frac{ka}{2} \right)$$

$$\omega^2 = \frac{2B}{M} \left(\sin^2 \frac{ka}{2} \right)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2B}{M}} \sin \frac{ka}{2}$$

$$\frac{M \omega^2}{2} = B (1 - \cos ka)$$

$$\frac{M \omega^2}{2} = 2B \left(\sin^2 \frac{ka}{2} \right)$$

$$\frac{M \omega^2}{2} = 2B \sin^2 \frac{ka}{2}$$

Remarque:

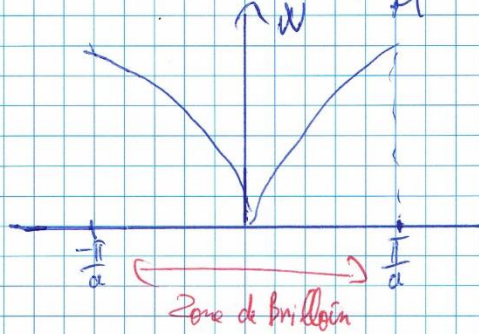
$$\frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} = \cos ka$$

$$1 - \cos ka = 2 \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4B}{M}} \sin \frac{ka}{2}$$

relation de dispersion

Remarque! La fréquence ω trouvée est la même pour tous les atomes du réseau. La vibration des atomes se traduit par la propagation d'une onde progressive de pulsation ω . Lorsque le vecteur d'ondes est à l'un des bords de zone de Brillouin $k = \pm \frac{\pi}{a}$, la fréquence du mode normale est maximum $\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4B}{M}}$.



Reseau diatomique unidimensionnel:

Nous allons maintenant considérer un réseau diatomique formé d'atomes de masses respectives M_1 et M_2 ($M_1 > M_2$).

Nous supposons, pour simplifier, que la constante de force est la même pour les deux types d'atomes (B).



On note u le déplacement de l'atome M_1 et v le déplacement de l'atome de masse M_2 .

L'équation du mouvement des atomes s'écrit:

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u}{dt^2} = B (v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{d^2 v}{dt^2} = B (u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} F &= -B(x_0 - x) \\ F &= -B(u_5 - u_4 + u_5 - u_3) \\ F &= B(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \end{aligned}$$

On cherche des solutions ayant la forme d'onde de propagation

$$\begin{cases} u_n = u e^{i n k a - i \omega t} \\ v_n = v e^{i n k a - i \omega t} \end{cases} \quad (2)$$

On substitue (1) dans (2) on trouve:

(3)

$$\begin{aligned}
 -M_2 \omega^2 u e^{i n k a - i \omega t} &= B \left(V e^{i n k a - i \omega t} + V e^{i (n+1) k a - i \omega t} - 2 u e^{i n k a - i \omega t} \right) \\
 -M_2 \omega^2 u e^{i n k a} &= B \left(V e^{i n k a} + V e^{i n k a} \cdot V e^{i n k a} - 2 u e^{i n k a} \right) \\
 -M \omega^2 u &= B (V (1 + e^{i n k a}) - 2 u) \Rightarrow -M \omega^2 u = B V (1 + e^{i n k a}) - 2 B u \\
 B V (1 + e^{i n k a}) - 2 B u + M \omega^2 u &= 0 \\
 \boxed{B (1 + e^{i n k a}) V + (M \omega^2 - 2 B) u} &= 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -M_2 \omega^2 V e^{i n k a - i \omega t} &= B \left(u e^{i (n+1) k a - i \omega t} + u e^{i n k a - i \omega t} - 2 V e^{i n k a - i \omega t} \right) \\
 -M_2 \omega^2 V e^{i n k a} &= B (u e^{i n k a} \cdot u e^{i k a} + u e^{i n k a} - 2 V e^{i n k a}) \\
 -M_2 \omega^2 V &= B (B u (1 + e^{i k a}) - 2 B V) \\
 \boxed{B (1 + e^{i k a}) u + (M \omega^2 - 2 B) V} &= 0
 \end{aligned}$$

Le système d'équation linéaire homogène à deux inconnues u et V n'a de solution non nulles que si le déterminant du système est nul.

$$\begin{vmatrix} B(1 + e^{i n k a}) & M \omega^2 - 2B \\ (M \omega^2 - 2B) & B(1 + e^{i k a}) \end{vmatrix} = 0$$

on obtient une équation :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2B(M_1 + M_2) \omega^2 + 2B^2(1 - \cos ka) = 0$$

on résout l'équation par le changement de variable $\omega^2 = \omega^2$

$$M_1 M_2 \omega^2 - 2B(M_1 + M_2) \omega - 2B^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0$$

$$\Delta = 4B^2(M_1 + M_2)^2 - 8B^2 M_1 M_2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

(4)

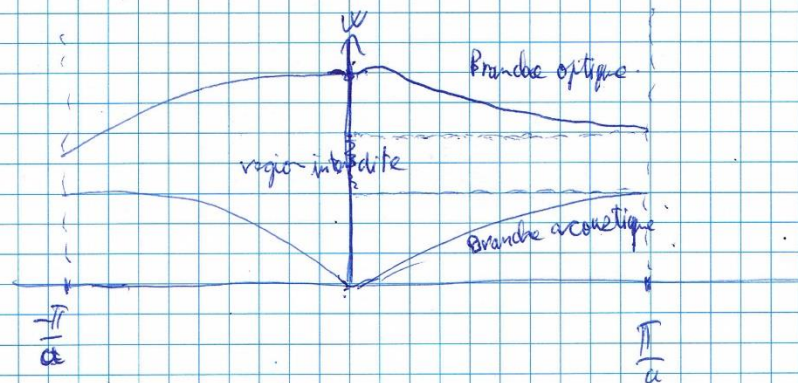
$$\omega = \frac{2B(M_A + M_B) \pm \sqrt{4B^2(M_A + M_B)^2 - 8M_A M_B B^2 \sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)}}{2M_A M_B}$$

$$\omega = B \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \pm B \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^2 - \frac{4}{M_A M_B} \sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)}$$

• L'expression ω^2 avec le signe (-) traduit la relation de dispersion pour la Branche acoustique (passant par 0 en $K=0$). Lorsque les atomes vibrent en phase (mode acoustique), ce sont les modes de plus basse fréquence et qui correspondent aux ondes sonores.

L'expression ω^2 avec le signe (+) traduit la relation de dispersion pour la Branche optique.

$$K=0 \quad \begin{cases} \omega^2 = 0 & SA \\ \omega^2 \neq 0 & SO \end{cases}$$



Chapitre II : Defauts intrinsèques

1) Introduction: Dans une structure cristalline idéale, il existe le même arrangement autour des atomes (périodicité non perturbée), c'est-à-dire il n'y a pas de défauts.

2) Dans une structure cristalline réelle, il peut toujours trouver des défauts (imperfection), ils représentent des erreurs d'empilement liées à la nature des atomes différents.

↳ les défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins, comme plastique.

3) On appelle son défauts, les déviations par rapport à une structure idéalisée, le défaut cristallin est défini aussi par la perturbation dans l'arrangement périodique et régulier des atomes dans un cristallin.

2) Classification des défauts:

a) defauts ponctuels: est un défaut limité à un nœud du réseau. Le rayon atomique est très petit devant les dimensions du cristal, on distingue

1) la lacune: c'est un site du réseau ne contenant aucun motif atomique (vide), on utilise le signe $\square$ pour marquer sa position et $\cdot$ pour sa notation. Dans les cristaux ionique, on peut avoir $\square^+$ et $\square^-$ selon que la lacune occupe la place d'un anion (-) ou cation (+).

b) l'atome interstitiel: l'atome étranger qui se trouve dans les espaces vides du réseau. La taille de l'atome étranger est inférieure à celle de l'atome du réseau.

c) l'atome de substitution: la position d'un atome occupée par un atome étranger est en générale de même taille que celle de l'atome du réseau.

2) association de défauts: les défauts ponctuels ne sont pas toujours isolés, ils peuvent s'associer.

- * l'association de lacunes de deux ou plusieurs éléments différents, c'est un défaut de **Schottky**.

- * l'association d'un atome auto-interstitiel et d'une lacune du même élément, c'est un défaut de **Frenkel**.

Site interstitiels dans les structures métalliques:

1) structure cubique à face centrée: Deux types de site interstitiels existent, octaédrique et tétraédrique.

a) Site octaédrique:

Si la compacité (C) est < inférieure ou égale à 74%, alors il reste au moins 26% (vide).

• Il y a donc présence de cavités où pourraient s'insérer des atomes.

• Il se situe au milieu des arêtes et au centre du cube, la position dans la maille est $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ avec une alternance en i, j et k sur la Bravais position.

• Le nombre de site octaédrique pour une maille CFC est défini par:

$$Z_{\text{site}} = n_s\left(\frac{1}{8}\right) + n_a\left(\frac{1}{4}\right) + n_f\left(\frac{1}{2}\right) + n_i(1)$$

$$0 + 12\left(\frac{1}{4}\right) + 0 + 1 = 4$$

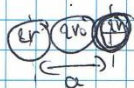
donc il existe 4 site octaédrique par maille: 1 au centre + 3 $(12 \cdot \frac{1}{4})$ sur les arêtes.

• calcul du rayon d'un site octaédrique pour la maille CFC
Soit r_0 le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique et r le rayon de l'atome.

$$a = 2r_0 + 2r \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$$

et on a $\sqrt{2}a = 4r$

$$\text{donc } r = \left(\frac{\sqrt{2}}{4} - 1\right)r = 0,414r$$



Résumé de cours – CM3 – Cristallographie – 2/4

I Réseaux Cristallins Courants

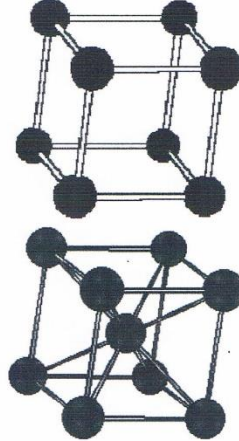
I.1 Cubique Simple (CS)

La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube

Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

Contact au niveau de l'arête : $a = 2R$

Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = C = \frac{\pi}{6} = 52\%$



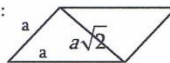
I.2 Cubique Centré (CC)

La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube + 1 nœud au centre

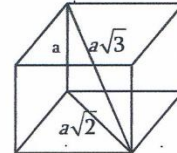
Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$

Contact au niveau de la grande diagonale : $a\sqrt{3} = 4R \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$

Rappel mathématique :
Petite diagonale :



Grande diagonale :



Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} R\right)^3} = C = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 68\%$

I.3 Cubique Faces Centrées (CFC)

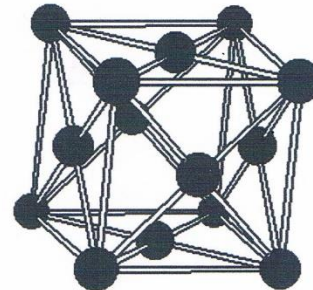
La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube
+ 1 nœud au centre de chaque face du cube

Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

Contact au niveau de la petite diagonale : $a\sqrt{2} = 4R$

Ainsi : $\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{2}} R$

Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} R\right)^3} = C = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 74\%$

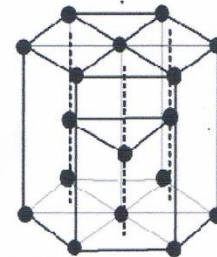
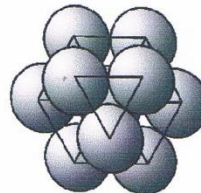


I.4 Hexagonale Compacte (Hors Programme)

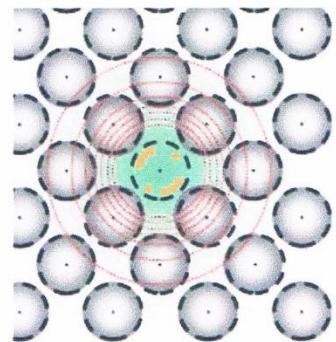
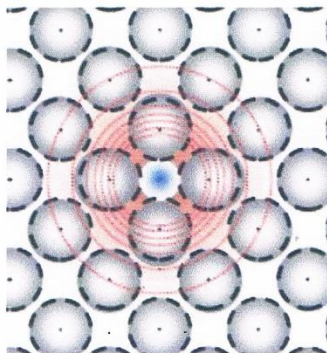
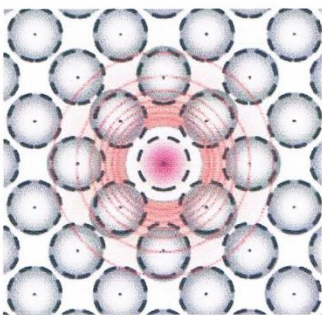
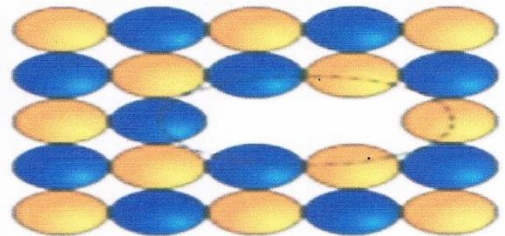
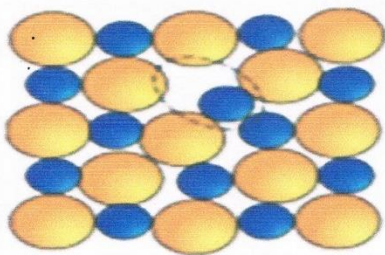
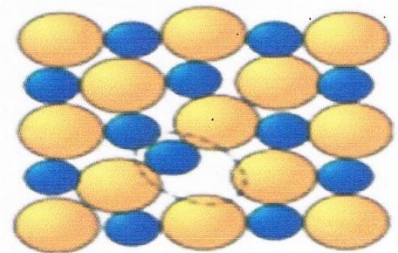
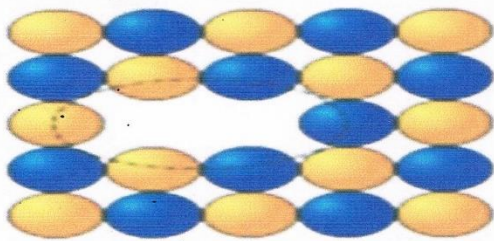
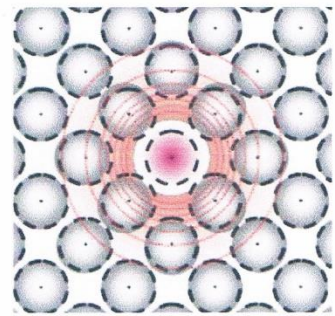
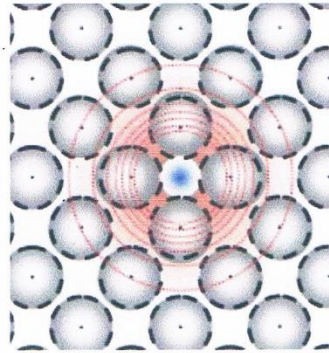
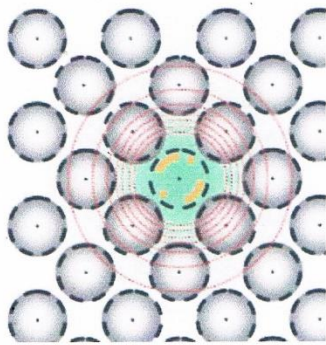
Empilement de structures hexagonales

(= Solution la plus compacte pour répartir des sphères de même diamètre dans un plan)

On montre que : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = 74\%$



Remarque : 74% est le plus compact réalisable avec des sphères DURES de MEME DIAMETRE
2 structures permettent d'atteindre une telle compacité : CFC et HC (Hexagonal Compact)



L'équilibre Statistique:

Il est défini à la température $T = 1/(k_B \beta)$, par la distribution de probabilité $p(c)$ sur les configurations

$$p(c) = \frac{\exp(-\beta U(c))}{Z_c}$$

La probabilité d'une valeur U_m de l'énergie étant donc $p(U_m) = W(U_m) \cdot p(c)$

Z_c Le facteur de normalisation de la probabilité, appelé fonction de partition, déterminée par:

$$Z_c = \sum \exp(-\beta U(c)) = \sum W(U_m) \cdot \exp(-\beta U_m)$$

L'énergie à l'équilibre est:

$$U = \langle U \rangle_{eq} = \sum_m p(U_m) U_m = - \frac{\partial \log Z_c}{\partial \beta}$$

avec: U_m : nombre de configuration distinctes

c : constituants microscopiques du système

Concentration d'équilibre des défauts:

On suppose que la concentration de défauts est faible pour négliger leur interaction; on peut associer une énergie U_f identique à chaque défaut présent dans le cristal: Supposons, par ailleurs, que le cristal de volume Ω comporte N sites pouvant accommoder ces défauts.

L'augmentation d'énergie du cristal correspondant à n défauts est $U_n = n \cdot U_f$.

Pour un nombre n de défauts fixé, et N positions possible pour ces défauts, il y a $W(U_n) = C_N^n$ configurations distinctes de même énergie.

La fonction de partition canonique s'écrit alors :

$$Z_c = \sum_{n=0}^N C_N^n \exp(-B n u_f) = C (1 + \exp(-B u_f))^N$$

$$C = \frac{n_{eq}}{N} = e^{-B u_f} \Rightarrow n_{eq} = N e^{-B u_f}$$

Théorie élastique de l'énergie de formation

La modification locale des liaisons chimique au site d'une lacune peut conduire à un rapprochement des atomes voisins du site de la lacune ou à leur éloignement, donc à l'équivalent d'une variation locale de volume.

Ceci est à l'origine d'une modification élastique de l'énergie u_f d'une lacune.

L'effet de contraction ou de dilatation locale est obtenue en insérant dans une cavité ayant le rayon (a) de l'atome manquant une sphère rigide de rayon $b \geq a$. la continuité de la matière est ensuite rétabli en collant la surface de cette sphère. Ceci détermine une dilatation ou une ~~com~~ du milieu élastique entourant la lacune.

L'énergie d'une lacune dans un métal

L'énergie d'un métal électronique est donnée par :

$$U = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} N \left(3\pi^2 \frac{N}{v} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{5} N E_f$$

Où N : est le nombre électrons libres.

v : volume de solide.

E_f : l'énergie de Fermi.