Chapitre 3

Symétrie cristalline

3.1 INTRODUCTION

Dans la théorie des électrons libres d'un métal, on a négligé l'effet de l'arrangement périodique des ions de charge positive. Cet arrangement périodique dans l'espace crée un potentiel périodique qui a un effet important sur la densité d'états électronique. Il est à l'origine des bandes d'énergie, permises et interdites, dans les solides cristallins. Pour étudier l'effet du potentiel périodique, il est nécessaire de décrire la symétrie des positions des ions qui constituent le solide cristallin. Dans ce chapitre, on présente la symétrie cristalline comme un « réseau » périodique des points dans l'espace réel. On donne ensuite la règle de construction du réseau réciproque dans l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$ ainsi que la définition des zones de Brillouin dans cet espace. Les règles de somme qui seront utilisées tout le long de ce livre sont démontrées à la fin du chapitre.

3.2 RÉSEAUX CRISTALLINS : DESCRIPTION

Un solide parfaitement cristallisé qu'on appelle désormais un solide parfait, est formé par la répétition des « blocs élémentaires » identiques. Chaque bloc élémentaire contient un atome ou un groupe d'atomes. On peut décrire la structure d'un solide parfait par un « réseau » de points, appelés « sites » ou « noeuds », dans l'espace. Chaque site du réseau représente un atome ou un groupe d'atomes. Dans l'espace de trois dimensions, le réseau est défini par 3 vecteurs de translation fondamentaux appelés *vecteurs de base* ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$). Pour une translation quelconque à partir d'un point $\vec{r}$, on a

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \tag{3.1}$$

où n_1, n_2 et n_3 sont des nombres entiers. On peut donc créer en principe un réseau infini à partir d'un point de l'espace choisi comme origine en utilisant (3.1) avec toutes les valeurs possibles de n_1, n_2 et n_3. Les vecteurs $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ sont appelés « primitifs » si pour deux sites arbitraires d'un réseau donné on peut trouver n_1, n_2 et n_3 qui satisfont à la relation (3.1).

Pour décrire la structure ou la symétrie d'un solide parfait, il faut choisir les axes d'un repère. Ces axes sont définis par les vecteurs unitaires $(\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$. Ensuite, il faut identifier une maille élémentaire du réseau associé au solide donné. La maille élémentaire, appelée également cellule élémentaire ou cellule de base, est en général décrite par les vecteurs de base $(\vec{a_1}, \vec{a_2}, \vec{a_3})$ qui seront exprimés en fonction des vecteurs $(\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$.
En général, pour un réseau donné, il peut y avoir plusieurs choix possibles de maille élémentaire. Souvent, il y a également plusieurs systèmes d'axes qu'on peut choisir.
La figure 3.1 montre un exemple de trois mailles élémentaires pour un réseau bi-dimensionnel donné. On remarque qu'elles ont la même aire.

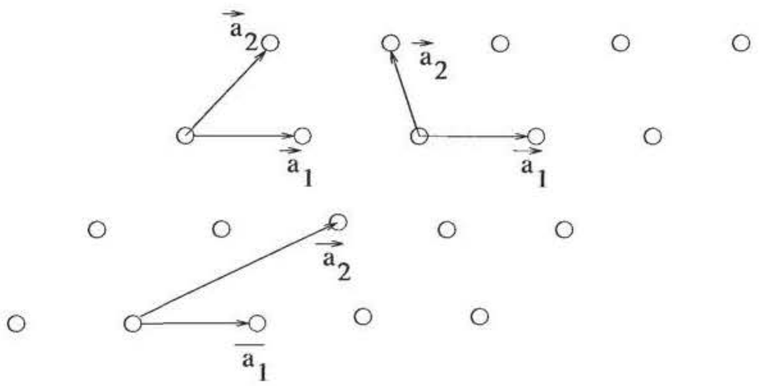

Figure 3.1 Plusieurs choix possibles de maille élémentaire d'un réseau donné.

On appelle maille primitive une maille élémentaire ayant un volume minimal. Les vecteurs de base sont alors appelés vecteurs primitifs.
On peut également définir une maille primitive de la façon suivante : dessiner les vecteurs joignant un site du réseau à tous les sites voisins, puis dessiner les plans bisecteurs, perpendiculaires à ces vecteurs. Le volume le plus petit limité par ces plans est appelé maille primitive de Wigner-Seitz.
La maille primitive de Wigner-Seitz dans un cas bi-dimensionnel est montrée dans la figure 3.2.

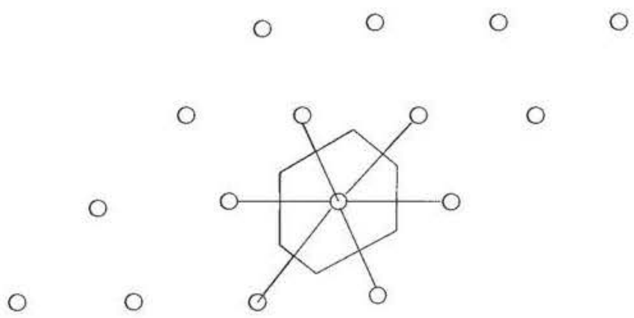

Figure 3.2 Exemple d'une maille primitive de Wigner-Seitz

3.3 RÉSEAUX DE BRAVAIS

On appelle réseau de Bravais un réseau dont tous les sites ont le même environnement. On donnera quelques exemples de réseaux non Bravais plus loin dans ce chapitre. Les réseaux de Bravais sont décrits dans ce qui suit à l'aide de α, β et γ, les trois angles formés par $(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$, $(\vec{a}_3, \vec{a}_1)$, et $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$, respectivement (voir Fig. 3.3).

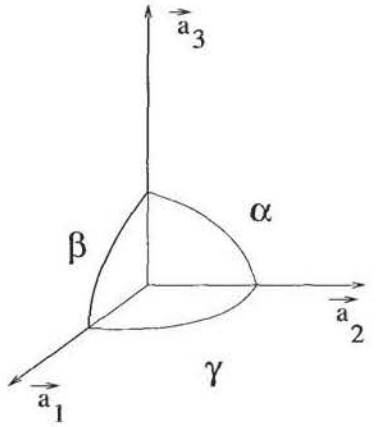

Figure 3.3 Définition des angles.

3.3.1 Réseaux tri-dimensionnels

Il y a 9 catégories dont certaines ont quelques variétés : au total on a 14 réseaux classés suivant les mailles conventionnelles qui ne sont pas dans tous les cas des mailles primitives (voir Fig. 3.4) :
1) *cubique simple* : $a_1 = a_2 = a_3 = a$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$.
2) *cubique centré* : c'est un réseau cubique mais il y a un site supplémentaire au centre de chaque cube. Dans le repère cartésien $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ défini par les trois axes du cube, la maille élémentaire est décrite par

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3) \tag{3.2}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \tag{3.2}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \tag{3.3}$$

3) *cubique à faces centrées* : la maille conventionnelle est un cube avec un site supplémentaire au centre de chaque face du cube. La maille élémentaire est définie par

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \tag{3.5}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_2 + \vec{e}_3) \tag{3.6}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_3 + \vec{e}_1) \tag{3.7}$$

4) *tétragonal* : $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$. Le réseau tétragonal peut être simple ou avec un site centré.