



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# TD7

*Bernard Doudin*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 6 2021

## Rappels

1) Laue :

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$

2) Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{N}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente et  $d$  la distance entre les plans  $(hkl)$ , c'est à dire  $d_{(hkl)}$

Facteur de structure :

$$I_{\vec{k}'} \equiv I_{hkl} = |S_{hkl}|^2$$

$$S_{hkl} = S(G) = \int_{\text{maille}} d\vec{x} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}) V(\vec{x})$$

Mais, c'est compliqué à calculer à cause de ce  $V(\vec{x})$ , du coup on vas le simplifier suivant l'irradiation :

- neutrons :

$$S(G) = \sum_{\text{atomes } j} b_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}_j)$$

où les positions des atomes sont  $\vec{x}_j$  et  $b_j$  est la "scattering length", c'est à dire la longueur de diffusion.

- photons (x-rays) :

$$S(G) = \sum_{\text{atomes } j} f_j(\|\vec{G}\|) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}_j)$$

où  $f_j$  est le facteur de forme des atomes

## 7.1 Facteur de structure

1. Déterminer les facteurs de structure  $S_{hkl}$  des différentes structures cubiques (cubique simple, cubique centré, cubique faces centrées, diamant).

- Cubique Simple

$$S_{hkl} = f$$

- Cubique Centrée

$$S_{hkl} = f [1 + \exp(i\pi(h + k + l))]$$

- Cubique Face Centrée

$$S_{hkl} = f \left[ 1 + \exp(i\pi(h + k)) + \exp(i\pi(h + l)) + \exp(i\pi(k + l)) \exp\left(i\pi \frac{(h + k + l)}{2}\right) + \exp\left(i\pi \frac{(3h + 3k + l)}{2}\right) + \exp\left(i\pi \frac{(3h + k + 3l)}{2}\right) + \exp\left(i\pi \frac{(h + 3k + 3l)}{2}\right) \right]$$

- Diamant

$$S_{hkl} = f [1 + \exp(i\pi(h + k)) + \exp(i\pi(h + l)) + \exp(i\pi(k + l))]$$

2. Trouver dans chacun des cas les zéros de  $S_{hkl}$  et en déduire les raies permises.

- Cubique Simple

Il n'y a pas de zéro

- Cubique Centrée

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f & \text{pour } h + k + l \text{ pair} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Cubique Face Centrée

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4f & \text{pour } h \ k \ l \text{ tous pair ou impaire} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Diamant

$$S_{hkl} = \begin{cases} 8f & \text{pour } h \ k \ l \text{ pair et } h + k + l = 4n \\ 4f(1 + i) & \text{pour } h \ k \ l \text{ impair} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

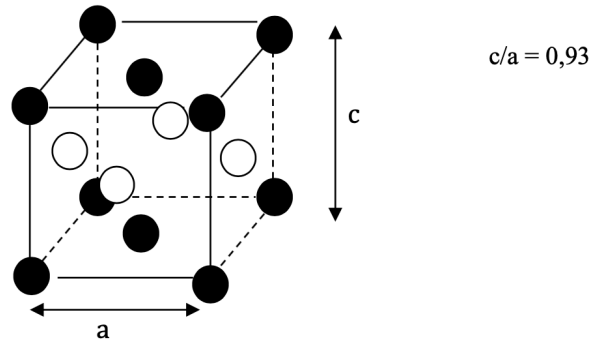
3. Montrer comment on peut à partir de la relation de Bragg indexer les raies d'un cristal cubique et déterminer le paramètre de réseau.

$hkl$	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)
$d_{hkl}$	$a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{\sqrt{5}}$
Cubique Simple	×	×	×	×	×
Cubique Centré	○	×	○	×	○
Cubique Face Centrée	○	○	×	×	○
Diaman	○	○	×	○	○

où × indique la possibilité et ○ l'impossibilité.

## 7.2 Étude cristallographique de l'alliage Au/Cu

L'édifice cristallin correspondant à la phase ordonnée de Au/Cu est représenté ci-dessous :



1. Décrire l'édifice ci-dessus.

C'est une maille orthorhombique (angles droits et à priori  $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ )



2. Préciser l'amplitude des différentes réflexions (fortes, faibles, interdites)

$$S_{hkl} = \sum_{j=1}^4 b_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}_j)$$

Alors,

$$S_{hkl} = f_{\text{Au}} (1 + \exp(i\pi(h+k))) + f_{\text{Cu}} (\exp(i\pi(k+l)) + \exp(i\pi(h+l)))$$

Alors :

- $hkl$  tous pairs ou tous impairs,

$$S_{hkl} = 2(f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}})$$

C'est la situation où c'est la valeur maximale.

- $hk$  pairs et  $l$  impair, ou  $hk$  impair et  $l$  pair

$$S_{hkl} = 2(f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})$$

- $hl$  pairs  $k$  impair ou  $hl$  impair et  $l$  pair

$$S_{hkl} = 0$$

- $kl$  pairs  $h$  impair ou  $kl$  impair et  $h$  pair

$$S_{hkl} = 0$$

3. Après avoir déterminé le facteur de structure, donner la séquence des premières réflexions non équivalentes relatives au réseau dans l'ordre des angles de Bragg croissants.

$$hkl \leftrightarrow \vec{G} \rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

On est dans un réseau orthorhombique,

$$a_1 = a_2 \neq a_3 = c$$

Alors,

$$b_1 = b_2 = \frac{2\pi}{a} \qquad b_3 = \frac{2\pi}{c}$$

Alors,

$$\|\vec{G}\| = \sqrt{h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2} = 2\pi \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

D'après l'énoncé :

$$c = 0.93a$$

Alors,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{0.93^2 a^2}}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{l^2}{0.93^2}}}$$

Relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Alors,

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{l^2}{0.93^2}}}{a}$$

Les raies avec  $\theta$  croissant,  $h^2 + k^2 + \frac{l^2}{0.93^2}$  croissant

### 7.3 Rayonnement diffracté

Le CsCl possède une structure cubique simple avec des atomes de Cs en  $(0, 0, 0)$  et des atomes de Cl en  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Déterminer l'intensité relative du rayonnement diffracté par les plans  $(100)$ ,  $(110)$  et  $(111)$ .

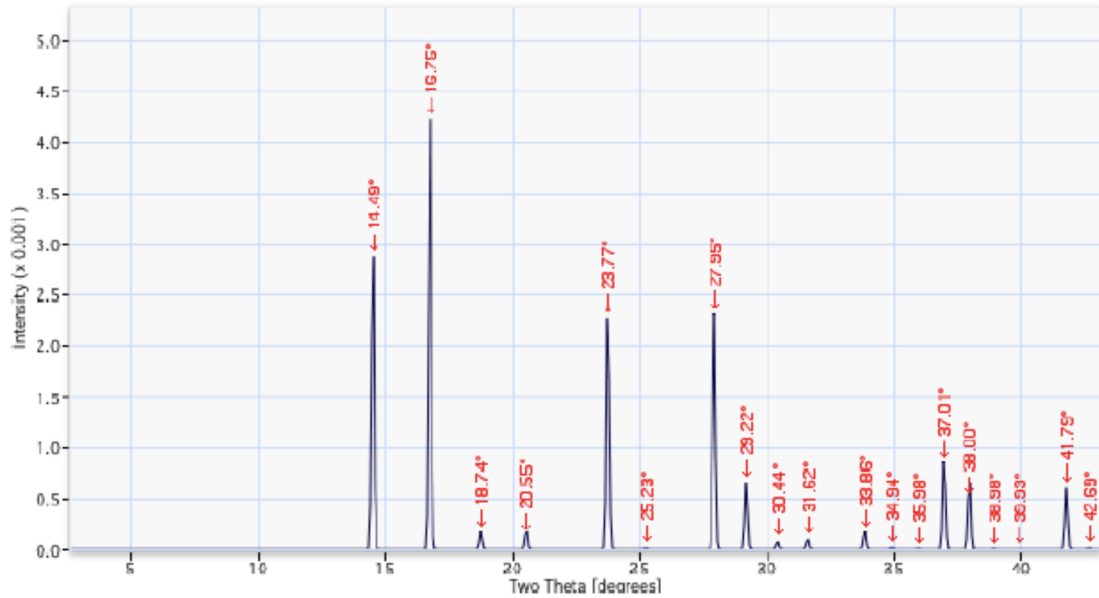
On remarque que l'atome au milieu des faces est différent de l'atome à l'origine, alors ce n'est pas un cubique centré,

$$S_{hkl} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} \exp(i\pi(h + k + l))$$

(100)	$I_{hkl} = (f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}})^2$
(110)	$I_{hkl} = (f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}})^2$
(111)	$I_{hkl} = (f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}})^2$

## 7.4 Diagramme de Debye-Scherrer

Le diagramme de diffraction par poudre du composé  $\text{ZnO}_2$  donne les lignes suivantes :



1. Sachant que la longueur d'onde est  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$  et que la substance est cubique, trouver sa constante de réseau.

$2\theta$	$\sin^2(\theta)$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h k l$
14.49	0.01590431	3	(111)
16.76	0.02123944	4	(200) (020) (002)
18.74	0.02650685	5	(210) (201) (120) (021) (012) (102)
20.55	0.03181684	6	(211) (121) (112)
23.77	0.04241451	8	(202) (022)
25.23	0.04769793	9	(221) (212) (122) (300) (030) (003)
27.95	0.05832143	11	(311) (131) (113)
29.22	0.06362403	12	(222)
30.44	0.06891980	13	(320) (302) (230) (203) (023) (032)
31.62	0.07422789	14	(321) (312) (231) (213) (123) (132)
33.86	0.08479913	16	(400) (040) (004)
34.94	0.09012373	17	(410) (401) (140) (041) (014) (104) (322) (232) (223)

On trouve

$$a = 4.87 \text{ \AA}$$

2. En observant les indices, on réalise que seules certaines combinaisons d'indices apparaissent. Quelles sont les règles que vous pouvez déduire pour les indices  $(hkl)$  du composé cubique



ZnO<sub>2</sub> ?

*Remarque* : lors de la question 1, vous avez plusieurs possibilités pour attribuer un indice  $(hkl)$  à une réflexion du diagramme. En admettant que vous adoptiez le principe  $h > k > l$ , vous obtiendrez la réflexion (320). Du fait d'une ambiguïté liée au groupe d'espace, vous choisirez plutôt la réflexion (230). De même, en comparant le diagramme issu de la base de données, vous noterez l'absence des réflexions (300) et (500).

## 7.5 Facteur de structure de Debye-Waller

Quand la température d'un cristal augmente, l'intensité des pics de réflexion de Bragg diminue. Pour calculer cette diminution, nous supposons que les atomes de la base ne sont pas fixes aux positions d'équilibre  $\vec{r}_j^0$ , mais que leur position est une fonction du temps :

$$\vec{r}_j(t) = \vec{r}_j^0 + \vec{u}(t)$$

Le terme  $\vec{u}(t)$  représente les fluctuations par rapport à l'équilibre.

1. Montrer que la moyenne thermique du facteur de structure associée à un vecteur réciproque  $G$  s'écrit comme suit :

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \left\langle \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{u}) \right\rangle$$

où  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne thermique.

2. En prenant les moyennes terme par terme dans le développement limité de l'exponentielle, démontrer que si  $\vec{u}$  est une variable gaussienne isotrope, alors

$$\left\langle \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{u}) \right\rangle = \exp\left(-\frac{\langle (\vec{G} \cdot \vec{u})^2 \rangle}{2}\right) \quad \text{et} \quad \langle (\vec{G} \cdot \vec{u})^2 \rangle = G^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = G^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{3}$$

3. L'intensité diffusée est donc donnée par

$$I = I^0 \exp\left(-\frac{G^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right)$$

Si on assimile le mouvement des atomes avec ceux d'un oscillateur harmonique de masse  $M$  et fréquence  $\omega$ , le déplacement quadratique moyen est donné par :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M\omega^2}$$

Donner la forme du facteur de réduction de l'intensité (facteur de Debye-Waller) et discuter sa dépendance comme fonction de la température et de l'ordre de la réflexion.