Module 30 - Physique des Matériaux I
Série 3 : Détermination des structures par diffraction des rayons X
Correction du devoir 3

Exercice 2 : Diffraction de différents rayonnements par le silicium

Partie A : Diffraction par les rayons X

1. Voir tableau ci-dessous.

2. Voir tableau ci-dessous.

3. Puisque le réseau est cubique, on a:

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

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

$$\frac{\lambda^2}{4sin^2\theta} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\frac{4sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\frac{Q_i}{(1/a^2)} = h^2 + k^2 + l^2$$

h, k et l sont des entiers, donc $h^2 + k^2 + l^2$ est aussi un entier, on conclue alors que:

$$D = \frac{1}{a^2}$$

Calcul de la valeur de D :

D divise tous les Q_i en particulier Q_1, donc il existe un entier naturel n tel que:

$$D = \frac{Q_1}{n}$$

- $n = 1$, D = 0,1015: $\frac{Q_1}{D} = 1; \frac{Q_2}{D} = 2{,}685 \notin \mathbb{N}$
- $n = 2$, D = 5,075 10^{-2}, $\frac{Q_1}{D} = 2, \frac{Q_2}{D} = 5{,}369 \notin \mathbb{N}$
- $n = 3$, D = 3.383 10^{-2}, $\frac{Q_1}{D} = 3, \frac{Q_2}{D} = 8, \frac{Q_3}{D} = 11$ ….

On vérifie que le nombre D = 3,383×10^{-2} divise tous les Q_i, le résultat de chaque division donne $h^2 + k^2 + l^2$.

4. Les valeurs de $(hk\ell)$ sont données dans le tableau ci-dessous.

5. La nature du réseau :

D'après la question **1.** de l'exercice 1 on voit que les valeurs des (hkl) trouvés sont soit tous les trois pairs ou tous les trois impairs, c'est-à-dire qu'ils vérifient les règles de sélection du réseau C.F.C. En plus pour les (hkl) tous pairs $h + k + l$ est multiple de 4. D'après la question **2.** de l'exercice 1 la structure est type diamant.

On calcule les différentes valeurs du paramètre du réseau à partir de la formule :

$$a_i = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{Q_i}}$$

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$2\theta_i$°	28,4	47,3	55,9	68,8	76,0	87,6	94,5	106	113	127	136	156
θ_i	14,2	23,65	27,95	34,4	38,0	43,8	47,25	53,0	56,5	63,5	68,0	78,0
Q_i	0,1015	0,2725	0,3717	0,5284	0,6393	0,8080	0,911	1,076	1,173	1,351	1,450	1,614
$h^2+k^2+l^2$	3	8	11	16	19	24	27	32	35	40	43	48
(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	(333)	(440)	(531)	(620)	(533)	(444)
a_i	5,437	5,418	5,440	5,503	5,452	5,452	5,444	5,453	5,462	5,441	5,446	5,453

La valeur moyenne:

$$a_m = \frac{1}{12}\sum_{i=1}^{12} a_i = 5{,}45\ \text{Å}$$

- L'écart type:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{11}\sum_{i=1}^{12}(a_i - a_m)^2} = 1{,}2 \times 10^{-2}\text{Å}$$

- L'intervalle de confiance à 95%:

$$\Delta a = t_{95}\frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = 2{,}20\frac{1{,}2\ \times 10^{-2}}{\sqrt{12}} = 8 \times 10^{-3}\text{Å}$$

$$a = (5{,}45\ \pm 0{,}01\ )\text{Å}$$

Partie B : Diffraction par les neutrons lents

1. En supposant qu'il n y a aucune interaction entre les neutrons ceux-ci possèdent une énergie cinétique :

$$E_c = \frac{3}{2}k_B T$$

$$E_c = 6{,}21 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

2. La vitesse quadratique moyenne :

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{2E_c}{m_n}}$$

$$v_{qm} = 2{,}7 \times 10^3\ \text{m.s}^{-1}$$

D'après la théorie cinétique des gaz (cours de thermodynamique):

$$v_m = 0{,}921 \times v_{qm}$$

$$v_m = 2{,}5 \times 10^3\ \text{m.s}^{-1}$$

Cette vitesse est très inférieure à la vitesse de la lumière ce qui justifie le terme « neutrons lents ».
3. la longueur d'onde associée aux neutrons :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2m_n\lambda^2} = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m_n}} = 1{,}45 \times 10^{-10}\ \text{m} = 1{,}45\ \text{Å}$$

4. Dans la diffraction des neutrons les raies sont déplacées vers les angles de Bragg q_n plus faible, en effet :

$$\theta = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2 \times d(hkl)}\right)$$

La fonction arcsinus étant croissante, puisque:

$$\lambda_{\text{neutrons}} < \lambda_{\text{rayons X}}$$

Pour un même plan (hkl) l'angle de diffraction par les neutrons est inférieur à celui des rayons X. La dernière raie qui apparaît dans le spectre diffraction des rayons X de la partie **A.** est la (444) avec :

$$h^2 + k^2 + l^2 = 4^2 + 4^2 + 4^2 = 48$$

On cherche (hkl) tous pairs ($h + k + l$ est multiple de 4) ou tous impairs tel que:

$$\begin{cases} h^2 + k^2 + l^2 > 48 \\ \theta_{(hkl)} < 90° \end{cases}$$

La valeur qui vérifie ce critère est (624). En effet :

$$6^2 + 2^2 + 4^2 = 56 > 48$$
$$sin\left(\theta_{(624)}\right) = 0{,}995 < 1$$
$$\theta_{(624)} = 84{,}6° < 90°$$

La raie (624) n'apparaît pas dans le spectre de rayons X. Supposons que cette raie puisse apparaître dans ce spectre alors sa position déterminée par l'angle $\theta_{(624)}$ tel que:

$$2d\,sin\,\theta_{(624)} = \lambda$$
$$\frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} sin\,\theta_{(624)} = \lambda$$

$sin\,\theta_{(624)} = 1{,}057$ ce qui est impossible!!!!

Partie C : Diffraction par les électrons

1. La longueur d'onde λ des électrons incidents :

$$E = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2}$$
$$eU_0 = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2}$$
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eU_0m_e}}$$
$$\lambda = 7{,}10 \times 10^{-2}\ \text{Å}$$

2. Le facteur de structure est calculé dans la question **2.** de l'exercice 1.

3. La séquence des réflexions sont dans le tableau ci-dessous.

4. Puisque le réseau est cubique, les distances inter- réticulaires sont données par:

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{5{,}43}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

5. Les six premières valeurs angles de Bragg θ sont données par la formule :

$$\theta = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d(hkl)}\right) = sin^{-1}\left(\frac{7{,}10 \times 10^{-2}}{2d(hkl)}\right)$$

6. Les rayons peuvent être calculés à partir de la formule:

$$r(hkl) = D \times tan(2\theta)$$
$$r(hkl) = 300 \times tan(2\theta)$$

(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)
$d(hkl)$	3,14	1,92	1,64	1,36	1,25	1,11
θ °	0,636	1,04	1,22	1,47	1,60	1,80
$r(hkl)$ (mm)	6,65	10,9	12,8	15,4	16,7	18,8

Exercice 3 : Etude de la structure rutile

La structure du TiO_2 sous la forme rutile peut se décrire comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dans lequel un site octaédrique sur deux est occupé de façon régulière par un atome de titane. On note f_{Ti} et f_0 les facteurs de forme atomique du titane et de l'oxygène respectivement. Les coordonnées des atomes dans la maille sont :

Titane Ti : (0,0,0) ; $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$;

Oxygène O : $(d,d,0)$; $(-d,-d,0)$; $\left(\frac{1}{2}-d,\frac{1}{2}+d,\frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}+d,\frac{1}{2}-d,\frac{1}{2}\right), d \in \mathbb{R}$.

1. Le facteur de structure :

$$\mathcal{F}(h,k,l) = \sum_{j=1}^{j=n} f_j exp\left[-2i\pi\left(h.x_j + k.y_j + l.z_j\right)\right]$$

$$\mathcal{F}(h,k,l) = f_{Ti}(1 + exp[-i\pi(h+k+l)]) \quad + \quad f_O(exp[-2i\pi d(h+k)]) \quad + \quad f_O(exp[2i\pi d(h+k)]) +$$
$$f_O\left(exp\left[-2i\pi\left(h\left(\frac{1}{2}-d\right)+k\left(\frac{1}{2}+d\right)+\frac{l}{2}\right)\right]\right) + f_O\left(exp\left[-2i\pi\left(h\left(\frac{1}{2}+d\right)+k\left(\frac{1}{2}-d\right)+\frac{l}{2}\right)\right]\right)$$

On développe les deux derniers termes et on factorise avec d :

$$\mathcal{F}(h,k,l) = f_{Ti}(1 + exp[-i\pi(h+k+l)]) + f_O\left(exp\left[-2i\pi d(h+k) + exp[2i\pi d(h+k)]\right]\right) +$$
$$(f_O \times exp[-i\pi(h+k+l)]) \times \left(exp\left[-2i\pi d(h-k) + exp[2i\pi d(h-k)]\right]\right)$$

2. Pour tout plan $(0kl)$:

$\mathcal{F}(0,k,l) = (1 + exp[-i\pi(k+l)]) \times \left(f_{Ti} + 2f_O cos\,(2\pi dk)\right)$

Qui s'annule lorsqu'il existe un entier naturel n tel que $k + l = 2n + 1$