



Département de Physique

Filière SMP – Semestre 5 - PHYSIQUE DES MATERIAUX 1

CHAPITRE 3

DETEREMINATION DES STRUCTURES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Pr. A. Belayachi
Laboratoire de Physique des Matériaux
belayach@fsr.ac.ma

SOMMAIRE

1. Diffraction à l'échelle macroscopique
2. Etude de la diffraction cristalline
3. Formulation de Bragg
4. Formulation de von Laue
5. Equivalence des formulations de Bragg et von Laue
6. Construction d'Ewald
7. Amplitude diffusée et facteur de structure
8. Identification des structures par DRX
9. Applications

1. Diffraction à l'échelle macroscopique

1.1 Condition de diffraction

- La **Diffraction** est une propriété des ondes qui se manifeste par un **changement** des **directions** de propagation de l'onde, lorsque celle-ci rencontre une ouverture ou un obstacle, **sans changement** de la valeur de la longueur d'onde λ .

- Pour toutes les ondes, la **diffraction** est nettement observée lorsque la dimension a de l'ouverture ou de l'obstacle est du **même ordre de grandeur**, ou inférieure, à la longueur d'onde λ :

$$a \leq \lambda$$

- Dans le cas des **ondes électromagnétiques**, le critère est moins restrictif: le **phénomène** est encore **observable** avec des ouvertures ou des obstacles de **dimensions** jusqu'à **100 fois plus grandes** que la **longueur d'onde** (en ordre de grandeur).

- L'**importance** du phénomène de diffraction d'une onde progressive sinusoïdale est **mesurée** par l'**écart angulaire θ** de diffraction, angle entre la direction de propagation de l'onde en l'absence de diffraction, et la direction définie par le milieu de la première extinction.

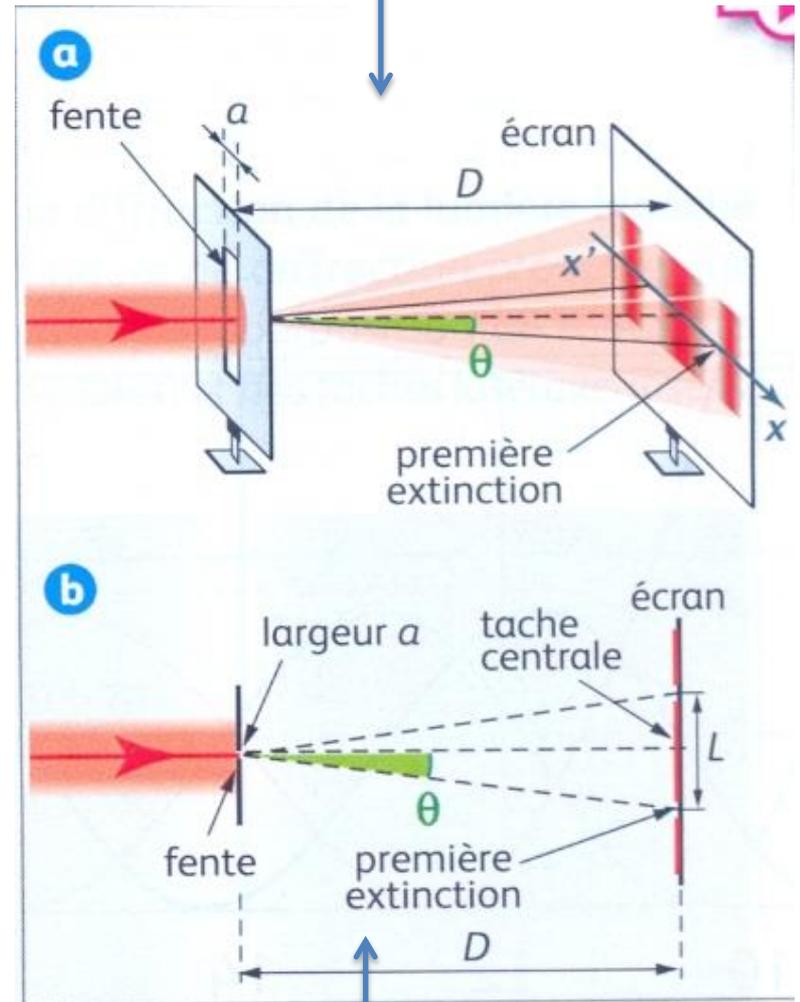
Dans le cas de la diffraction d'une onde lumineuse

monochromatique, de longueur d'onde λ , par une fente (ou un obstacle) de largeur a , l'écart angulaire de diffraction θ a pour expression:

$$\theta = \frac{\lambda}{a}$$

λ en mètre (m), a en mètre (m) et θ en radian (rad).

a. Vue de profil



b. Vue de dessus

1.2 Application de la diffraction de la lumière visible

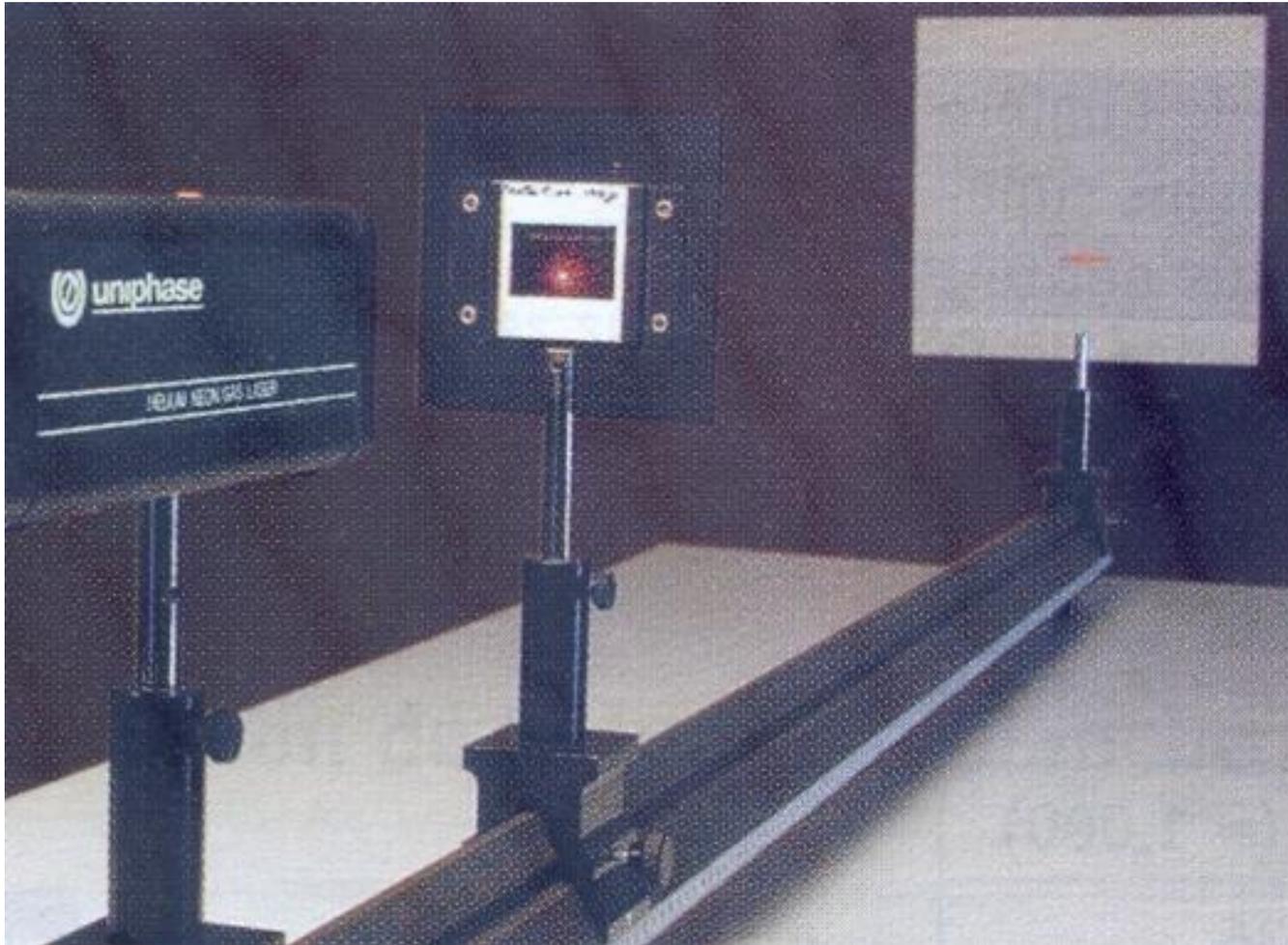
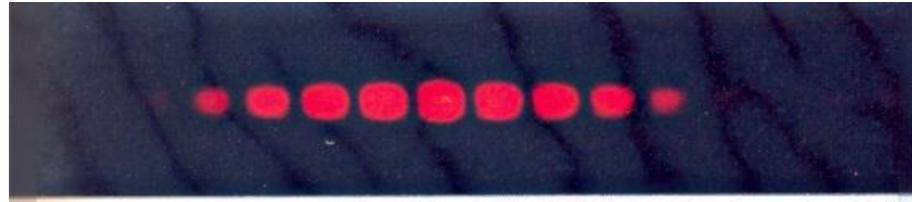
- Lorsqu'on éclaire une fente ou un fil très fins (dimension inférieure à $1 \mu\text{m}$) par un faisceau laser la lumière subit le phénomène de diffraction. Sur un écran on observe des raies de diffraction.
- La tache lumineuse centrale concentre presque la totalité de l'intensité lumineuse et elle est deux fois plus large que les taches secondaires.
- La largeur L de la tache centrale est donnée par:

$$L = \frac{2\lambda D}{a}$$

L , λ et D sont des grandeurs mesurables, la diffraction permet de déterminer la largeur a de la fente ou de l'obstacle:

$$a = \frac{2\lambda D}{L}$$

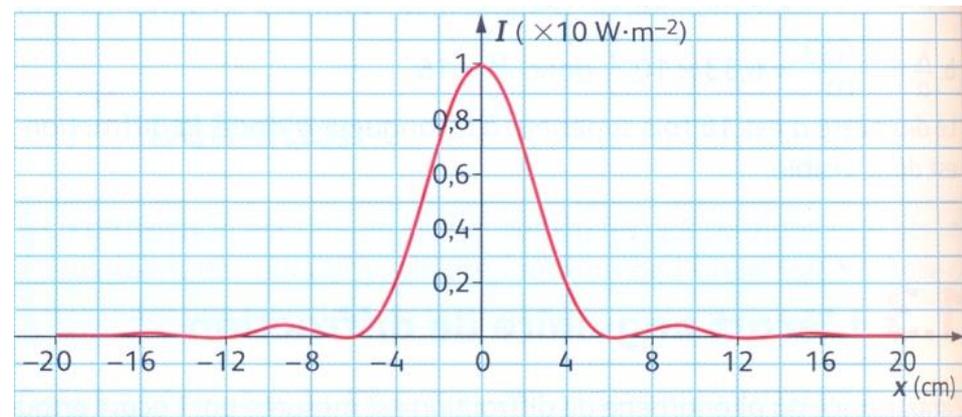
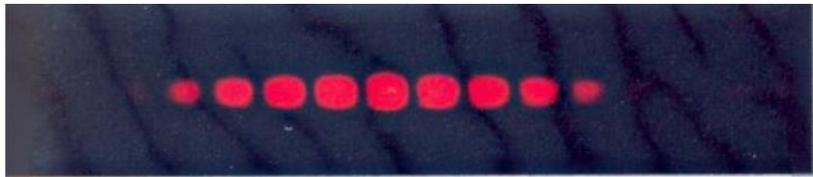
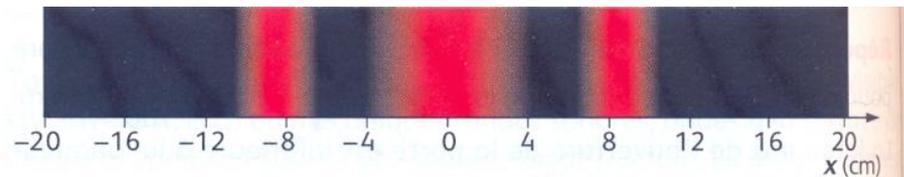
Image de diffraction



● La variation de l'intensité lumineuse I (exprimée en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) sur l'écran (figure ci-dessous) peut être modélisée mathématiquement (cours d'optique physique SMP3). L'intensité lumineuse en tout point de l'écran le long d'un axe xx' est donnée par l'expression:

$$I = I_0 \frac{\sin^2(\alpha x)}{x^2}$$

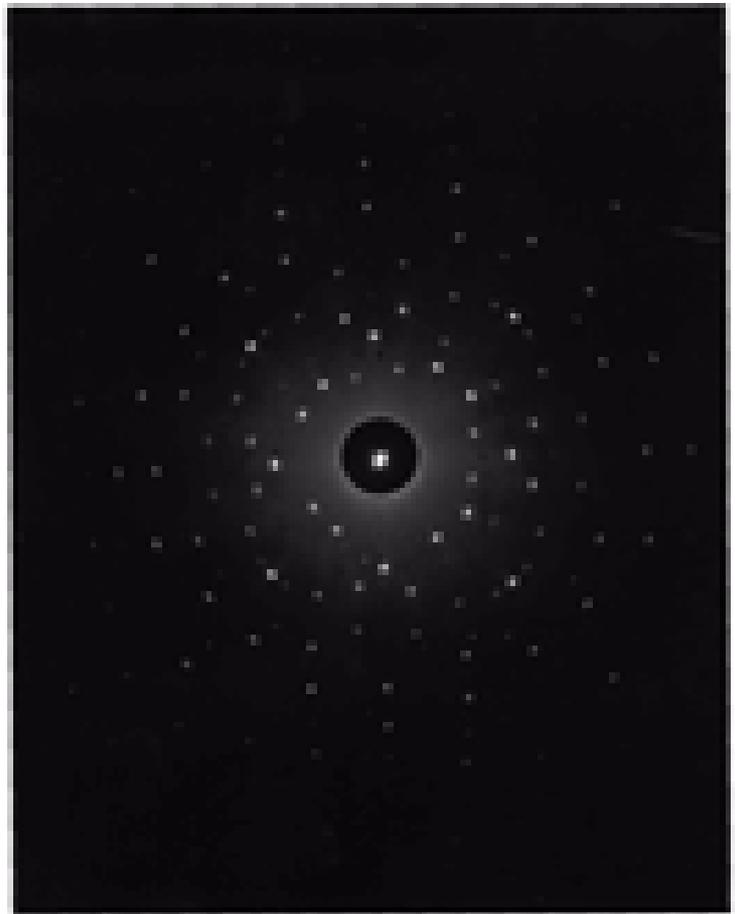
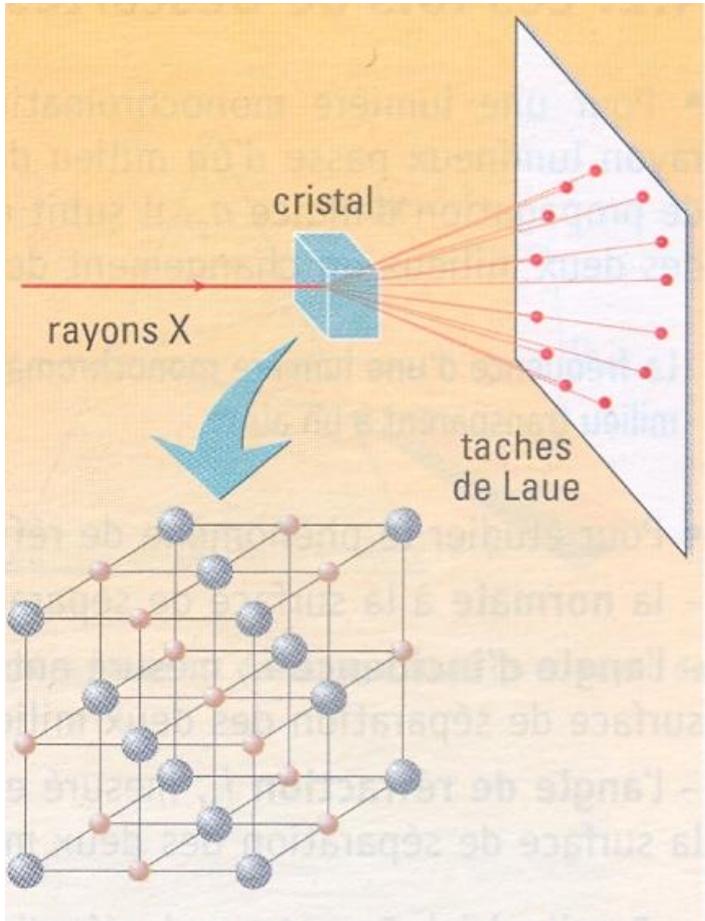
I_0 et α des constantes.



1.3 Qu'en est-il de la diffraction à l'échelle microscopique?

A l'échelle atomique, la diffraction des rayons X permet une exploration fine de la matière. L'ordre de grandeur des distances interatomiques, de quelques dixièmes du nanomètre, est proche de la longueur d'onde des rayons X. L'arrangement des atomes dans un réseau cristallin se déduit des différentes figures de diffraction (TP 3).

En biologie, les structures des molécules complexes comme les protéines ou l'ADN sont étudiées par la diffraction des rayons X.



2. Etude de la diffraction cristalline

2.1 Condition de diffraction par les réseaux

• Les distances interatomiques d_i typiques dans un solide sont de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Pour sonder la structure microscopique d'un solide à l'aide d'une **onde électromagnétique**, il faut que sa longueur d'onde soit du même ordre de grandeur, ce qui correspond à une énergie:

$$\mathcal{E} = \hbar\omega = \frac{hc}{d_i} \approx 12,3 \text{ keV}$$

De telles valeurs sont caractéristiques des énergies des rayons X.

● **La diffraction des rayons X par un réseau rigide et périodique d'atomes ou d'ions révèle leurs positions à l'intérieur de la structure. Il existe deux méthodes qui permettent d'étudier la diffraction des rayons X par une structure périodique. Elles sont dues à Bragg et à von Laue.**

● **L'approche de Bragg (1890-1971) est d'usage courant chez les cristallographes spécialistes des rayons X mais celle de von Laue (1879-1960) qui exploite le réseau réciproque est plus proche de la théorie moderne de la physique de l'état solide. On montrera que les deux façons sont parfaitement équivalentes.**

2.2 Le faisceau incident

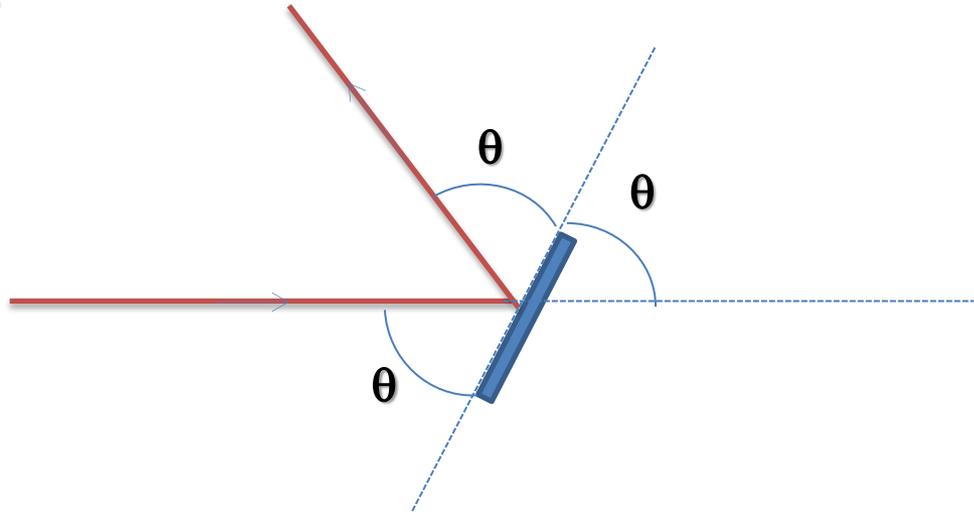
D'autres rayonnements que les rayons X peuvent être utilisés pour étudier les structures cristallines comme les **neutrons** et les **électrons**. Le contrôle de l'énergie d'un faisceau de neutrons ou d'électrons permet de déterminer la **longueur d'onde**. Si on appelle M_n la masse d'un neutron et m_e la masse de l'électron on peut écrire:

$$\mathcal{E}_n = \frac{h^2 \lambda_n^2}{2M_n} \iff \lambda_n (\text{\AA}) \approx \frac{0,28}{\sqrt{\mathcal{E}_n (eV)}}$$

$$\mathcal{E}_e = \frac{h^2 \lambda_e^2}{2m_e} \iff \lambda_e (\text{\AA}) \approx \frac{12}{\sqrt{\mathcal{E}_e (eV)}}$$

Dans ce qui suit, on se limitera à la diffraction des rayons X. Des exemples simples sur la diffraction des neutrons et des électrons sont donnés dans la série de travaux dirigés.

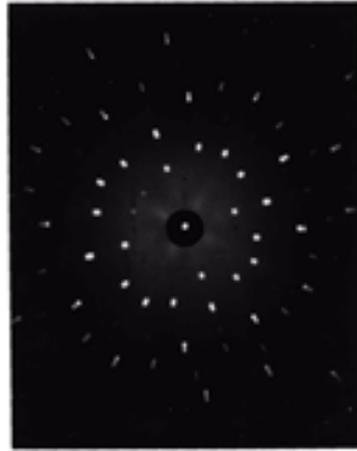
2.3 Observation de la diffraction des rayons X par un réseau



Lorsqu'on éclaire un cristal avec un faisceau incident de rayons X la lumière n'est diffractée que pour des angles θ bien définis. Le diagramme des raies de diffraction dépend de la technique expérimentale utilisée (TP 3).

2.3.1 Méthode de Laue

Un monocristal est maintenu immobile dans un faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal diffracte seulement les ondes pour lesquelles la loi de Bragg est vérifiée (TP 3).

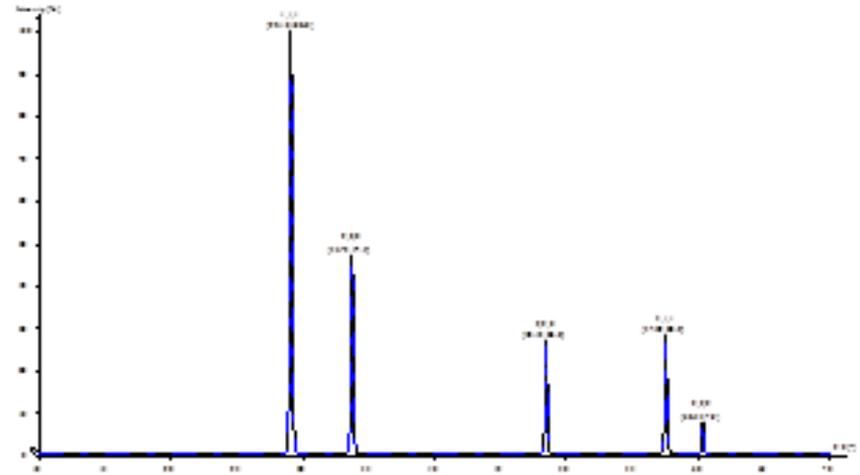
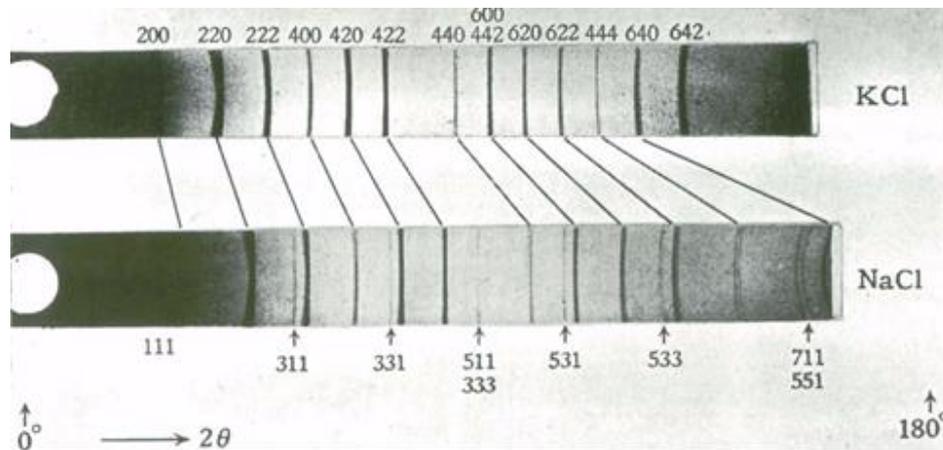


2.3.2 Méthode du cristal tournant

On fait tourner un monocristal autour d'un axe situé sur le trajet d'un faisceau monochromatique de rayons X ou de neutrons (TP 3).

2.3.3 Méthode des poudres

Le rayonnement utilisé est un faisceau monochromatique des rayons X. L'échantillon est constitué de grains fins déposés sur une lame de verre ou dans un tube capillaire. La méthode des poudres comprend deux variantes: la chambre de **Debye-Sherrer** et le **diffractomètre à poudre (TP 3)**.

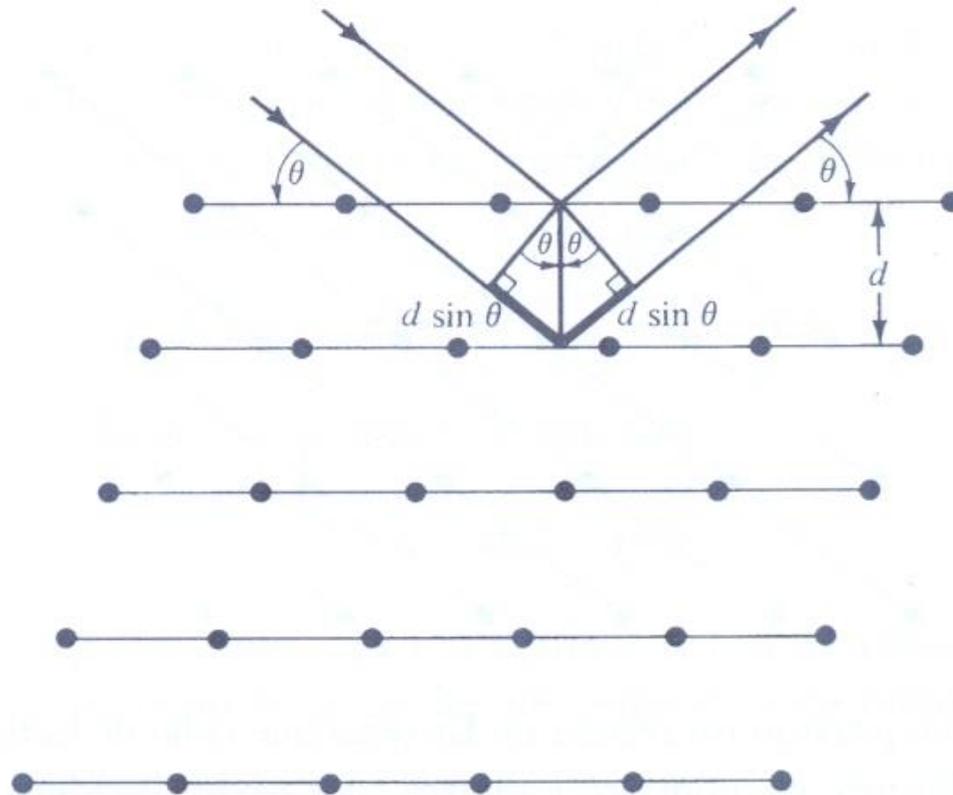


Comment est produit un diagramme de diffraction de poudre (TP 3)?

3. Formulation de Bragg de la diffraction des rayons X

W. L. Bragg expliqua la diffraction des rayons X en considérant un cristal comme composé de plans réticulaires parallèles **semi-réfléchissant** caractérisés par leurs indices de Miller et séparés d'une distance $d(hkl)$. Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient que:

- ① les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan ;
- ② les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive.



Réflexion de Bragg à partir d'une famille particulière de plans réticulaires séparés par une distance d . Les rayons incidents et diffractés sont représentés pour les deux plans voisins.

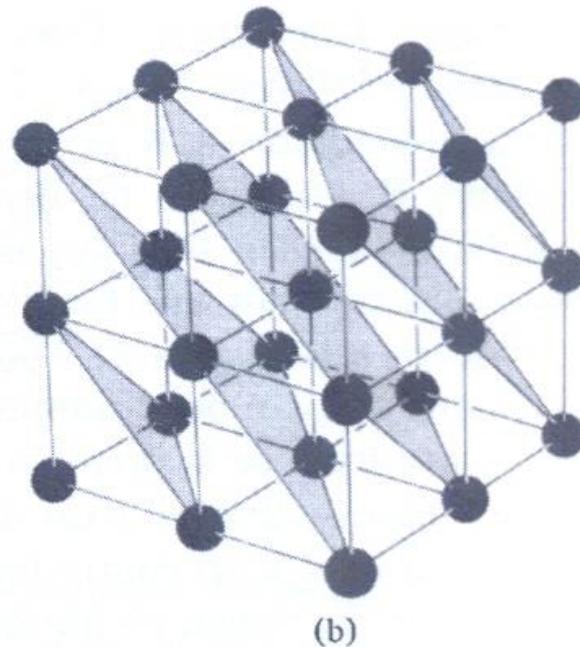
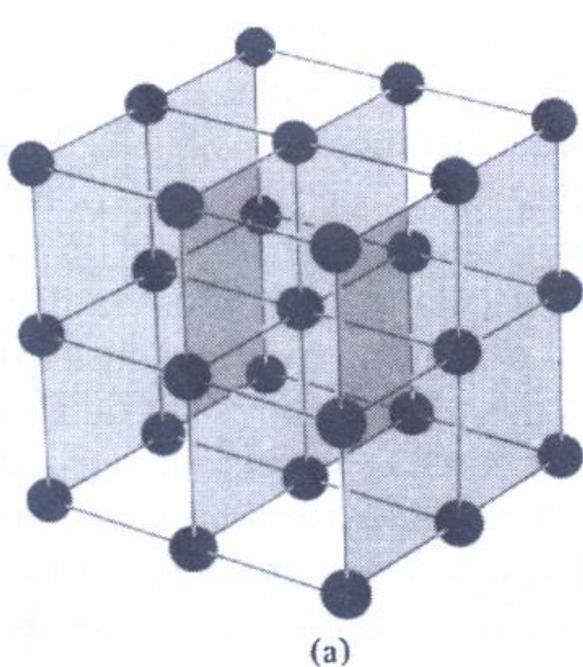
La différence de marche entre deux rayons est égale à $2d\sin\theta$ où θ est l'angle d'incidence mesuré de manière conventionnelle, à partir du plan de réflexion plutôt qu'à partir de la normale à ce plan comme c'est le cas en optique classique.

Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être un multiple de la longueur d'onde:

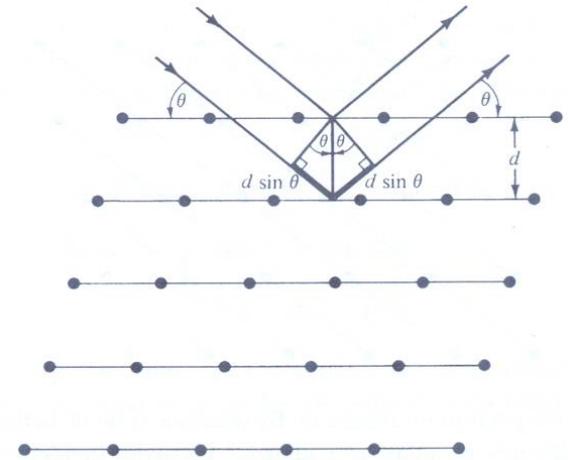
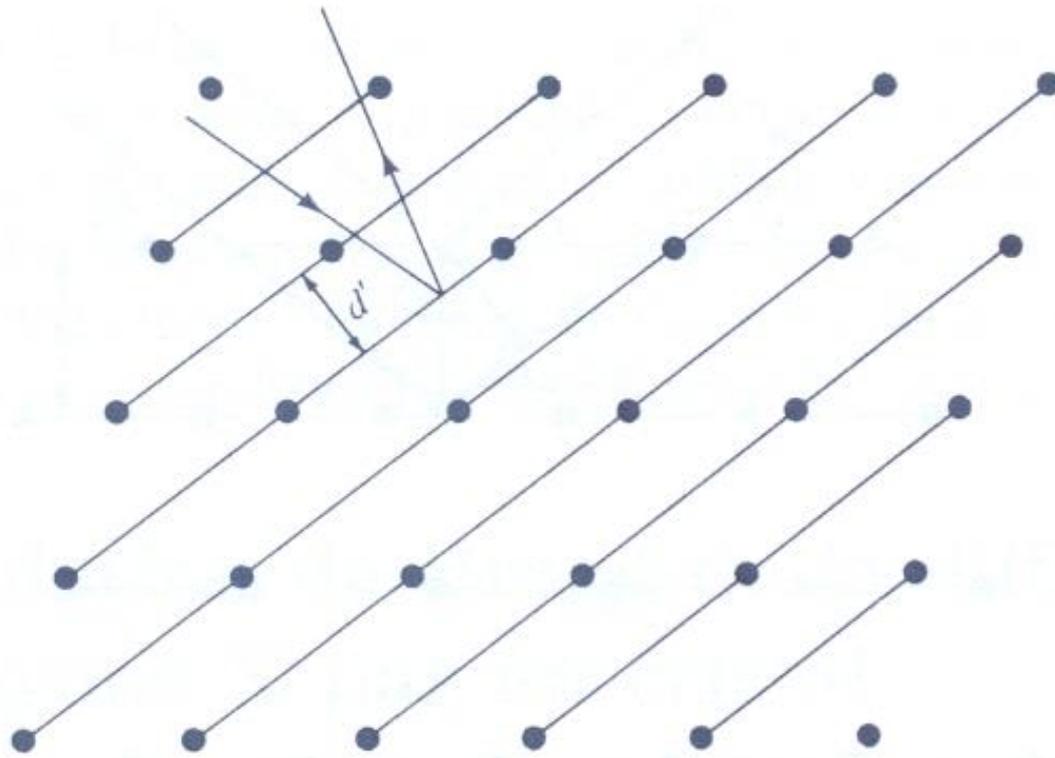
$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

L'entier n est appelé ordre de la réflexion correspondante.

Pour un faisceau donné on peut non seulement observer des réflexions d'ordre plus élevé à partir d'un ensemble donné de plans, mais il faut savoir qu'il existe de nombreuses façons de décomposer le cristal en plans chacune d'elles produisant de nouvelles réflexions.



Quelques plans (ambrés) d'un réseau de Bravais cubique simple ; (a) et (b) montrent deux manières différentes de représenter le réseau en tant que famille de plans réticulaires.



La même portion du réseau de Bravais sur les deux figures avec une décomposition différente en plans réticulaires. Le rayon incident est le même mais les directions des rayons diffractés sont différentes. Des réflexions sont possibles, en général, quelle que soit la manière de décomposer le réseau en plans.

4. Formulation de von Laue de la diffraction des rayons X

Dans cette formulation, on considère le cristal comme composé d'objets microscopiques identiques placés sur les sites \vec{R} d'un réseau de Bravais chacun pouvant réémettre le rayonnement incident dans toutes les directions. Des pics aigus sont observés seulement dans des directions et pour des longueurs d'ondes pour lesquelles les rayons diffusés par tous les points du réseau interfèrent de manière constructive.

Comment évaluer la différence de marche?

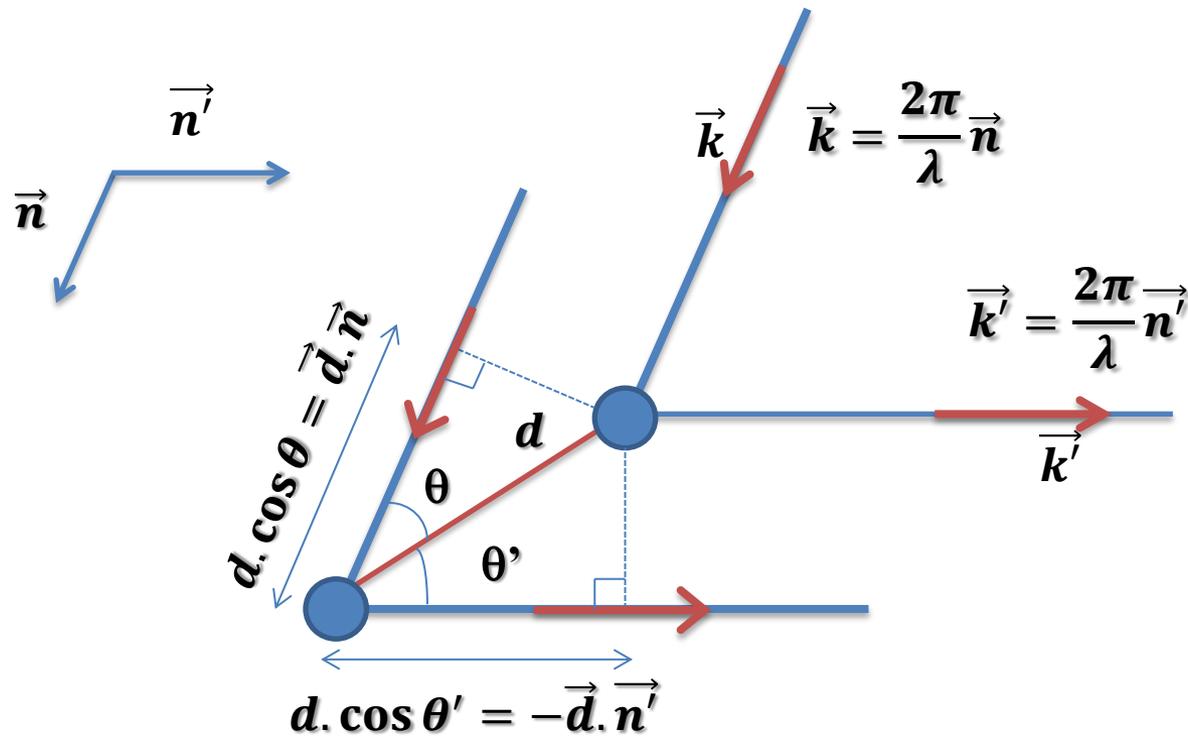


Illustration de la différence de marche entre deux rayons diffusés par deux points séparés par une distance d .

D'après la figure précédente, la différence de marche totale entre les deux rayons est:

$$\delta = d \cdot \cos\theta + d \cdot \cos\theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')$$

La condition d'interférence constructive est que d soit un multiple entier de la longueur d'onde, il existe un entier naturel $m \in \mathbb{N}$ tel que:

$$\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') = m \cdot \lambda$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

La condition doit être valable pour tous les vecteurs \vec{d} , c'est-à-dire pour les nœuds du réseau de Bravais, donc pour tout vecteur de translation \vec{R} du réseau, d'où:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1$$

Donc le vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ est un vecteur du réseau réciproque.

Il existe un vecteur \vec{G}' du réseau réciproque tel que:

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

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

On pose $-\vec{G}' = \vec{G}$, ce qui donne:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

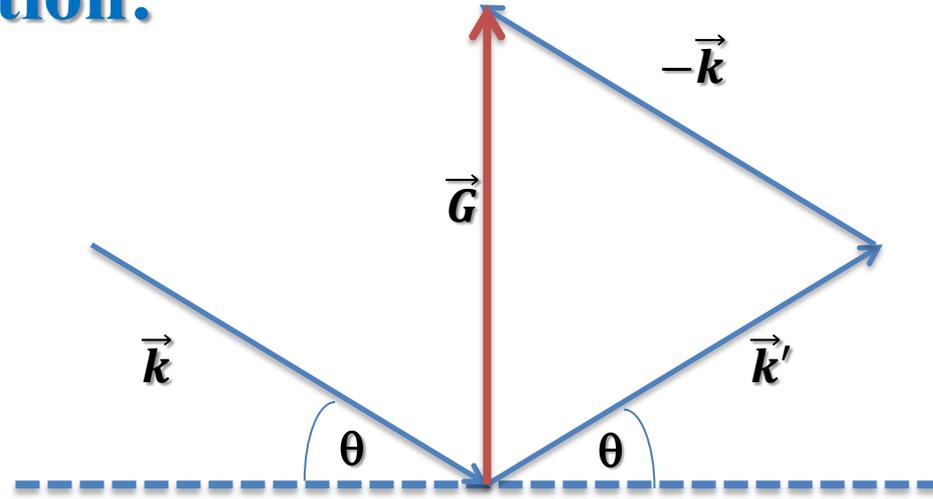
Dans une telle réflexion l'échantillon cristallin recule avec une quantité de mouvement $-\hbar\vec{G}$, ce qui permet à la quantité de mouvement totale $\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{G}$ du système (cristal + photon) de rester égale à $\hbar\vec{k}$ du système dans l'état initial avec le cristal au repos.

5. Equivalence des formulations de Bragg et von Laue

L'équivalence de deux critères d'obtention d'une interférence constructive de rayons X par un cristal découle de la relation entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles des plans du réseau direct. Supposons que les vecteurs d'onde incident et diffusé, \vec{k} et \vec{k}' , satisfont à la condition de Laue:

- $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}(h, k, l)$
- $\vec{G}(h, k, l)$ est **perpendiculaire** au plan (hkl) ;
- $k' = k = \frac{2\pi}{\lambda}$;
- les vecteurs d'onde \vec{k}' et \vec{k} font le même angle θ avec le plan (hkl) .

D'où la construction:



De plus:

$$G = \frac{2\pi n}{d}$$

$$G = 2 \cdot k \cdot \sin\theta$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

On en déduit:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

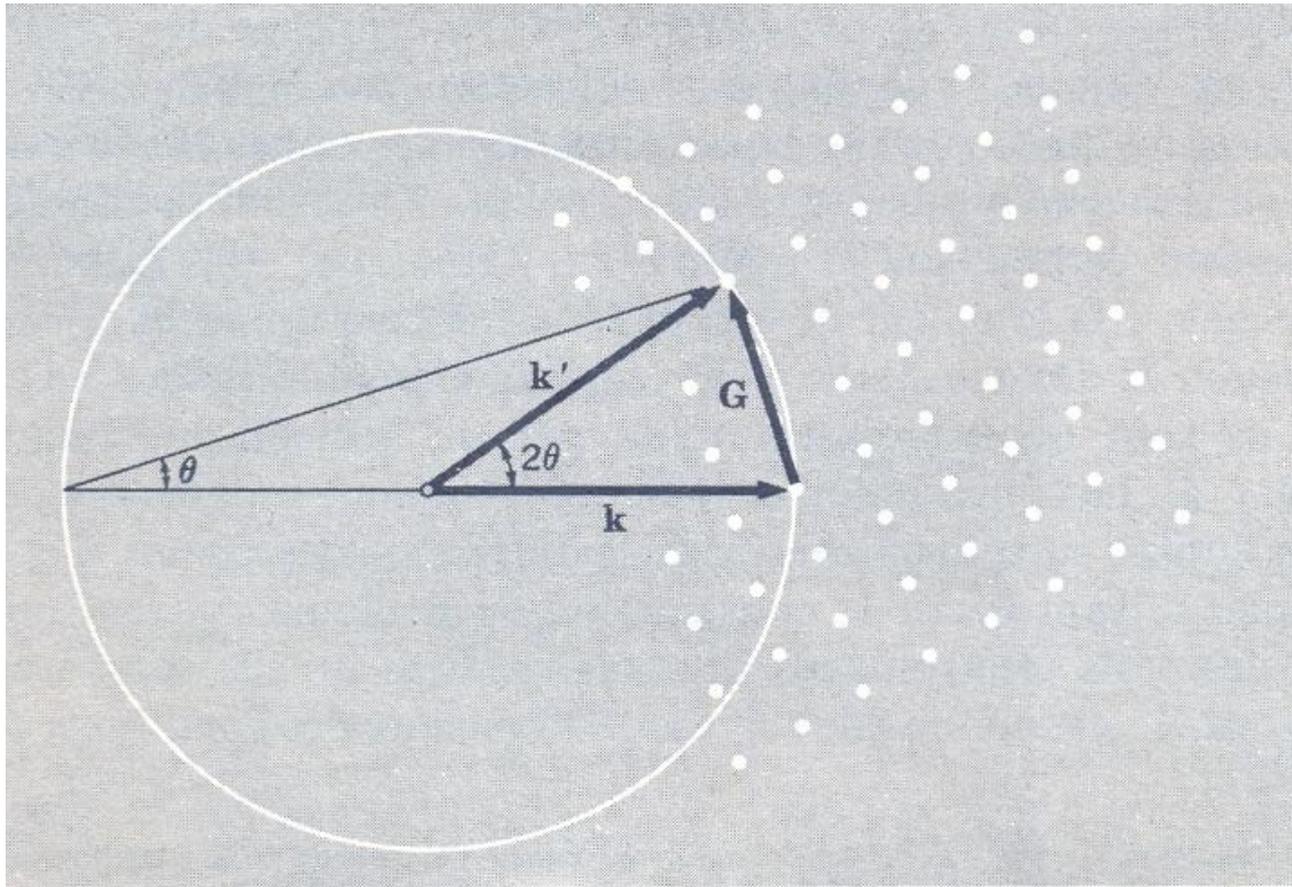
Qui est la condition de Bragg.

6. Construction d'Ewald

Dans l'espace de Fourier des vecteurs d'onde, les deux règles suivantes:

- ◆ $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} (h, k, l)$
- ◆ $k' = k$

peuvent se présenter géométriquement. Etant donné un vecteur d'onde incident \vec{k} , on trace une sphère autour du vecteur \vec{k} centrée sur l'origine de \vec{k} comme le montre la figure ci-dessous.



Des pics de diffraction \vec{k}' correspondants à des vecteurs de réseau réciproques \vec{G} seront observés si et seulement si \vec{G} donne un point du réseau réciproque situé à la surface de la sphère. Un tel vecteur est indiqué sur la figure, ainsi que le vecteur d'onde \vec{k}' du rayon de Bragg réfléchi.

Reprenons la condition de diffraction:

$$\begin{aligned}\Delta\vec{k} &= \vec{G} \\ \vec{k}' &= \vec{G} + \vec{k}\end{aligned}$$

On élève la relation au carré, on obtient alors:

$$k'^2 = G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2$$

Puisque $k' = k$, on obtient:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

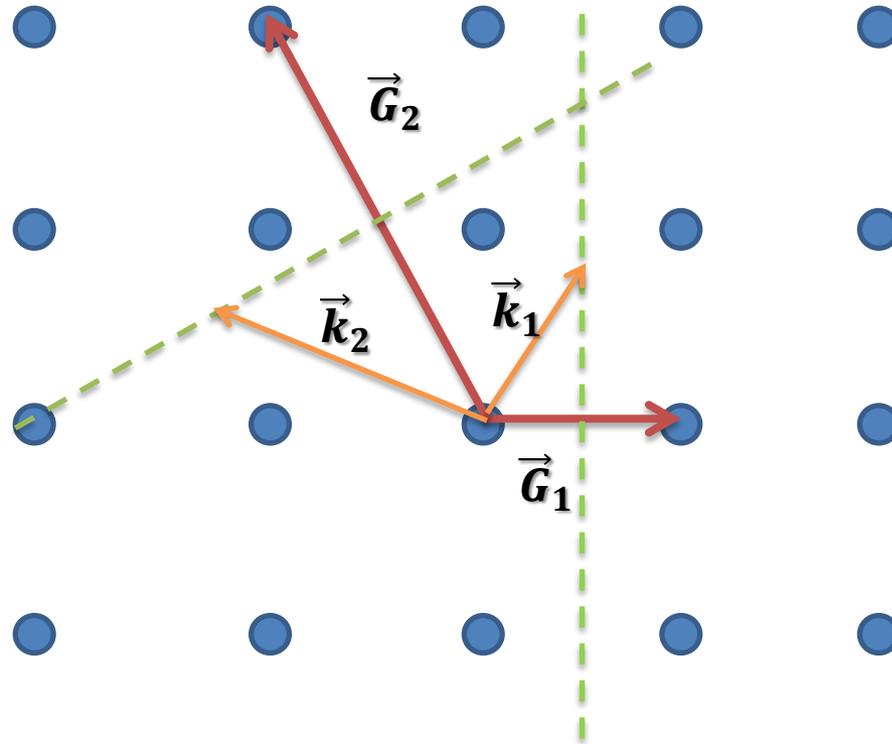
On remplace le vecteur \vec{G} par $-\vec{G}$ (si \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque $-\vec{G}$ l'est aussi), la relation précédente s'écrit alors:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Qu'on peut écrire sous la forme:

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G} \right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G} \right)^2$$

Si on construit le plan perpendiculaire au vecteur \vec{G} en son milieu, tout vecteur \vec{k} amené de l'origine à ce plan satisfera à la condition de diffraction de Bragg. Le plan ainsi décrit forme une partie de la frontière d'une zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine.



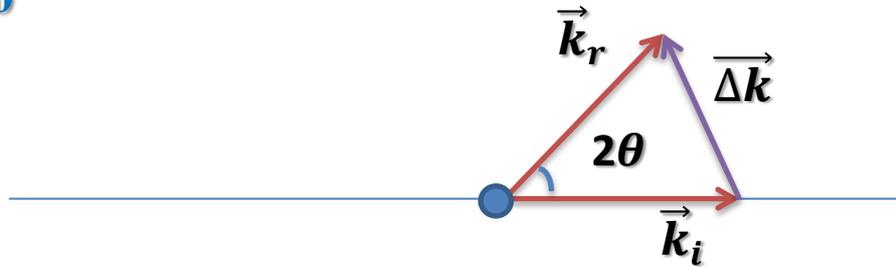
Les vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_2 satisfont tous les deux la condition de Bragg car pour les deux :

$$\vec{k}_i \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G}_i \right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G}_i \right)^2$$

7. Amplitude diffusée et facteur de structure

7.1 Diffusion par une particule chargée

Considérons un électron de charge e et de rayon r_p éclairé par une onde électromagnétique de longueur d'onde λ de vecteur d'onde incident \vec{k}_i d'intensité incidente I_0 .



L'intensité diffusée par unité d'angle solide est donnée par:

$$I = I_0 \cdot r_p^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

On pose:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

L'amplitude diffusée rapportée à l'amplitude de l'onde incidente appelée facteur de **Thomson** est donnée par:

$$T(2\theta) = \sqrt{\frac{I}{I_0}} = r_p \sqrt{P(2\theta)}$$

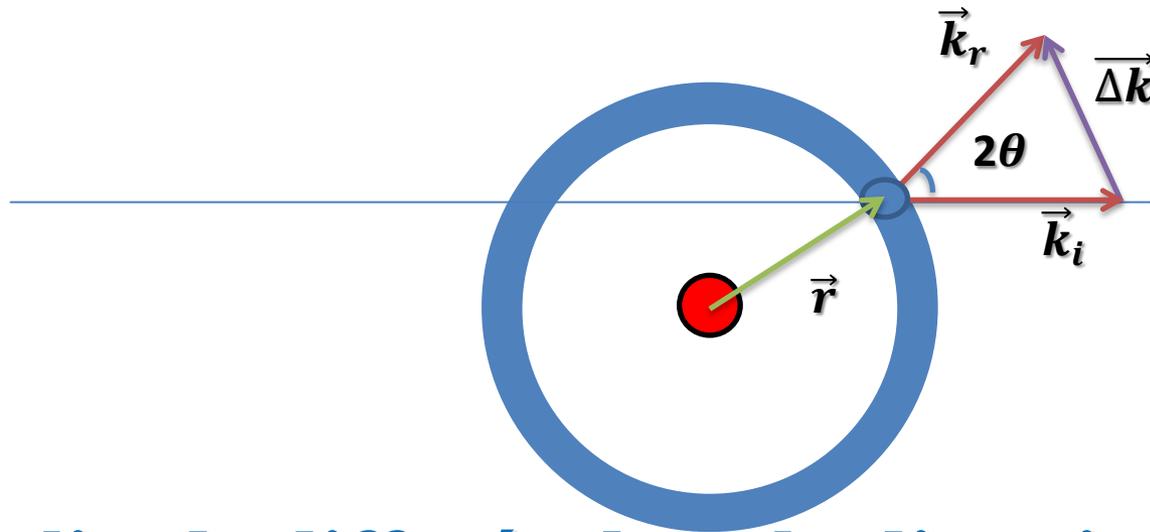
7.2 Diffusion par un atome

Les électrons de l'atome sont en mouvement et sont liés à l'atome. Dans les résultats du paragraphe précédent on remplace l'électron ponctuel par l'élément de charge:

$$dq = \rho(r) \cdot dV$$

$\rho(r)$: étant la densité de charge électronique ;

dV : élément de volume.



L'amplitude diffusée dans la direction θ par unité de volume est :

$$A_{dV} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot \rho(r) \cdot \exp(i\varphi)$$

φ : déphasage introduit par le fait que les émissions de chaque électron sont cohérentes.

$$\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = 2\pi \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}$$

L'amplitude diffusée par l'atome s'écrit:

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot \int_{\text{atome}} \left(\rho(r) \cdot \exp(2i\pi \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}) \right) \cdot dV$$

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot f_a$$

f_a : est la transformée de Fourier de la densité électronique. On appelle pouvoir diffusant de l'atome la grandeur **f** définie par:

$$f = T(2\theta) \cdot f_a$$

L'amplitude diffusée par l'atome s'écrit alors:

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot f$$

7.3 Diffusion par un cristal

L'amplitude diffractée par le cristal sera celle de de l'ensemble des atomes constituant le cristal. Elle est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal.

On considère le cristal comme la répétition à trois dimensions d'une maille contenant plusieurs motifs. On note:

\vec{r}_j : la position du $j^{\text{ème}}$ atome par rapport à l'origine de la maille.

\vec{r}_n : la position de la $n^{\text{ème}}$ maille par rapport à l'origine du cristal.

L'amplitude diffusée par le cristal s'écrit alors:

$$A_{cristal} = \int_{cristal} A_{atome}$$

$$A_{cristal} = \sqrt{I_0} \int_{cristal} f \left[\exp \left(2i\pi \left(\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_n) \right) \right) \right] \cdot dV$$

$$A_{cristal} = \sqrt{I_0} F(\Delta\vec{k}) \cdot L(\Delta\vec{k})$$

$$F(\Delta\vec{k}) = \int_{cristal} f \left[\exp(2i\pi \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right] \cdot dV$$

$F(\Delta\vec{k})$ est appelé facteur de structure, il représente la contribution d'une maille à l'amplitude diffusée.

Le facteur de structure représente aussi le nombre fictif d'électrons que contiendrait la maille pour reproduire l'amplitude diffractée dans la direction \vec{k}_r .

$L(\Delta\vec{k})$: est appelé facteur de forme, il est lié à la taille du cristal.

La condition de diffraction est:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} (h, k, l)$$

\vec{G} étant un vecteur du réseau réciproque. On montre que l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit sous la forme:

$$A = C \cdot m \cdot L \cdot P \cdot A \frac{\Omega}{V_{\text{maille}}^2} \|\mathcal{F}(hkl)\|^2$$

C : Constante incluant le rayonnement primaire ;

m : la multiplicité égale au nombre de feuilles de plans donnant lieu à la même diffraction ;

L : facteur de Lorentz ;

P : facteur de polarisation ;

A : Constante d'absorption par l'échantillon ;

Ω : Volume de l'échantillon ;

$\mathcal{F}(hkl)$: facteur de structure corrigé.

7.4 Facteur de structure

Le facteur de structure $\mathcal{F}(hkl)$, appelé facteur de structure de la **base** ou **motif**, est défini par (TP 3):

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

n : nombre d'atomes de la base ;

f_j : appelé facteur de forme atomique qui dépend de la structure électronique de l'atome considéré et dont les valeurs se trouvent dans les tables internationales de diffraction des rayons X ;

x_j, y_j et z_j : les coordonnées de l'atome j dans la maille ;

h, k, l : les indices de Miller du plan considéré;

exp : désigne la fonction exponentielle.

Notons que $\mathcal{F}(hkl)$ est un nombre complexe, l'amplitude qui est réelle dépend du module de $\mathcal{F}(hkl)$.

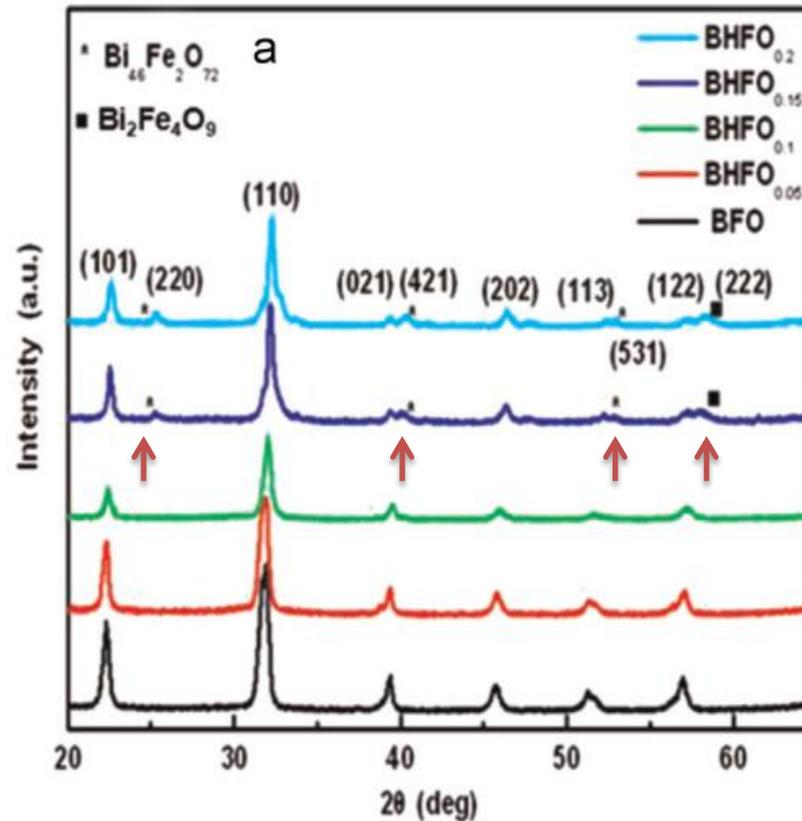
On appelle extinctions systématiques les valeurs (hkl) qui annulent le facteur de structure $\mathcal{F}(hkl)$. Elles renseignent sur le mode d'un réseau P, I, C ou F.

8. Identification des structures par DRX

En physique de l'état solide, la diffraction des rayons X permet entre autre :

- de contrôler l'existence d'impuretés ou phases secondaires lors des différentes phases de la préparation des matériaux;
- de distinguer différentes formes allotropiques d'un matériau ;
- d'identifier la nature cristalline ou amorphe d'une substance.

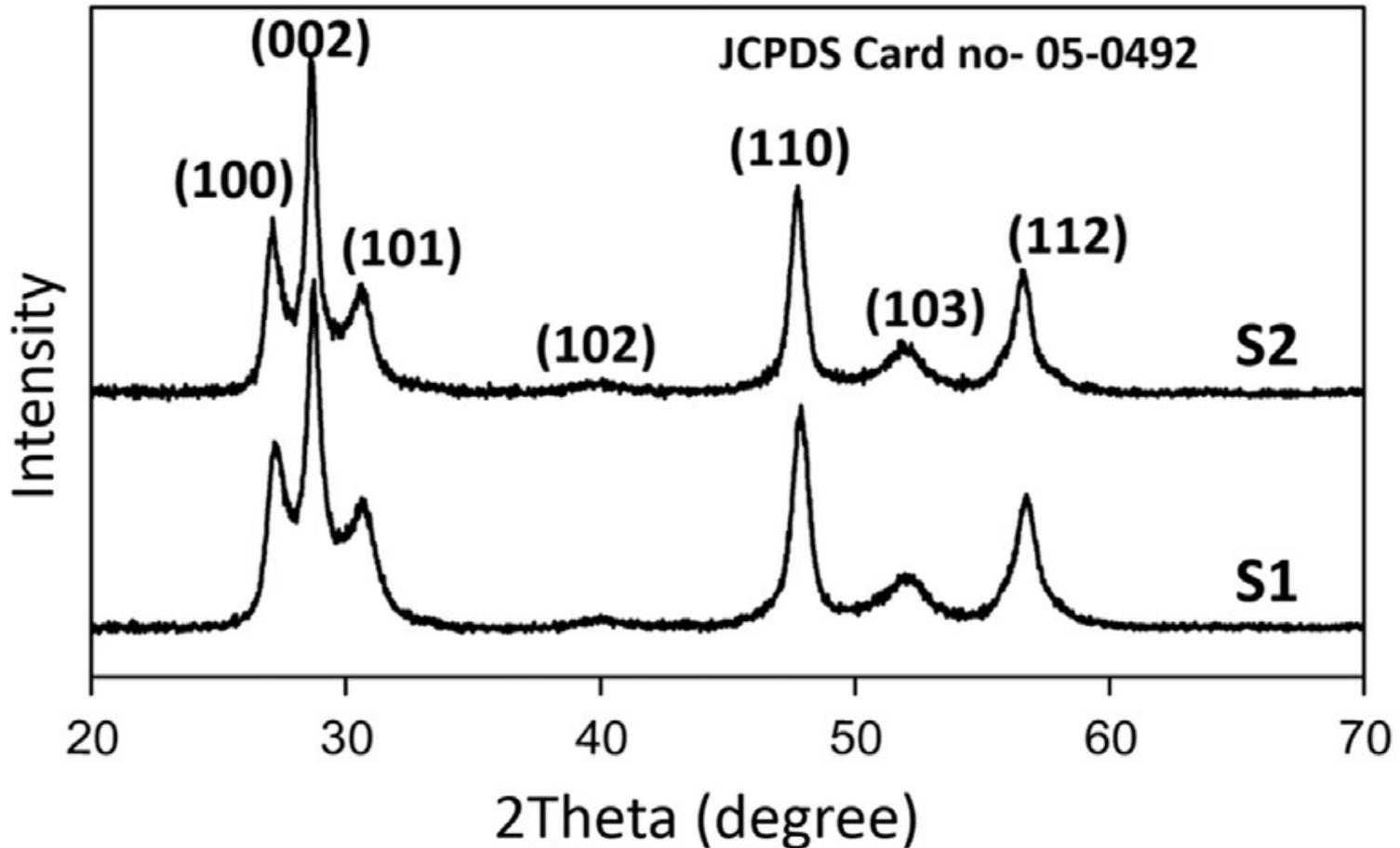
8.1 Contrôle de la qualité dans la synthèse des matériaux



Apparition de phases secondaires lors de la préparation de la pérovskite $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$

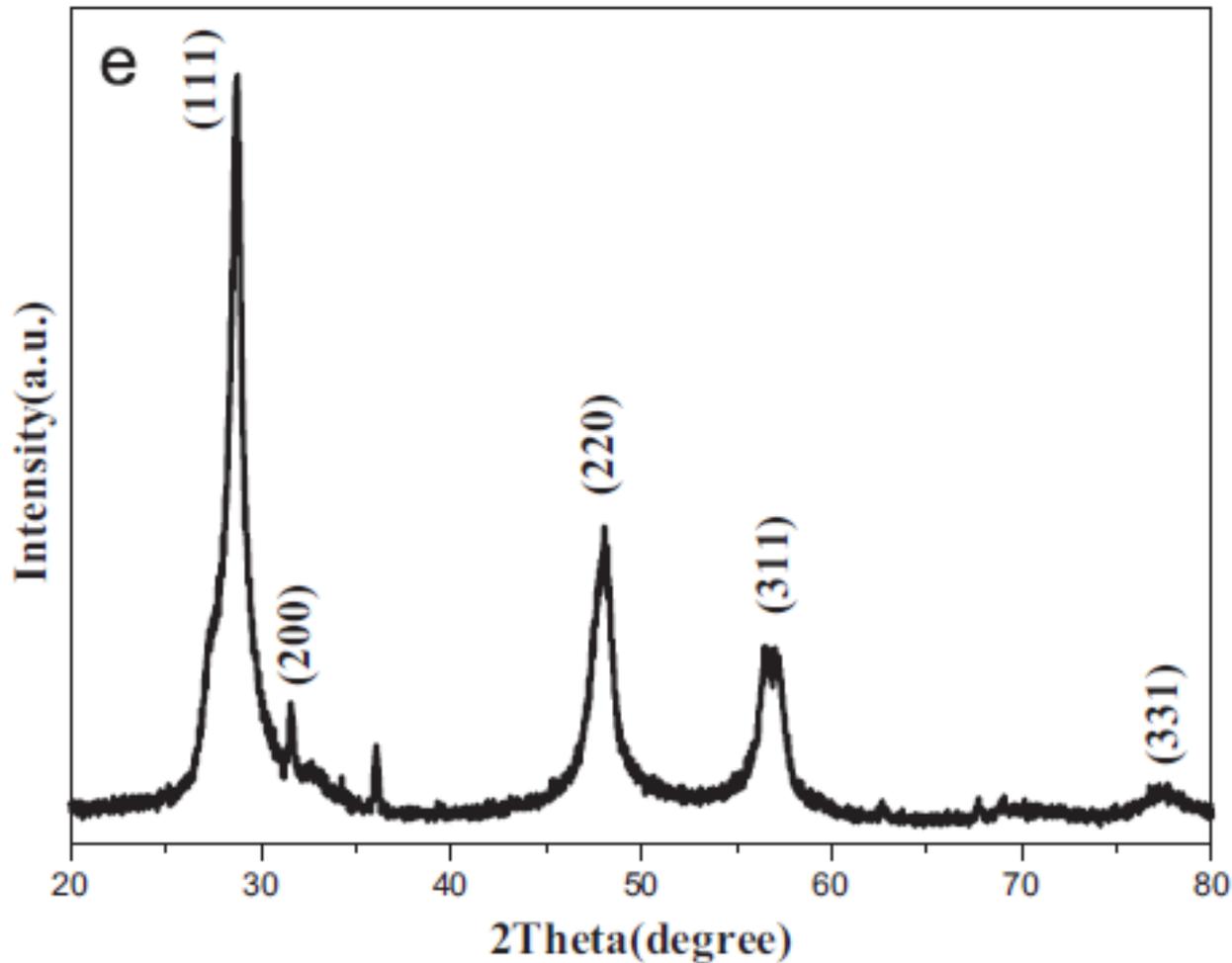
Y.Q. Liu et al, *Materials Science in Semiconductor Processing*, volume 40 (2015) p 787

8.2 Identification des différentes formes allotropiques



Spectre de la forme hexagonale du sulfure de zinc

Manjodh Kaur, C.M. Nagaraja, *Materials Letters* volume 154 (2015) 90



Spectre de la forme cubique du sulfure de zinc

Zhicheng Han et al , *Materials Letters* volume 160 (2015) 271

8.3 Diffraction des rayons X par un solide amorphe

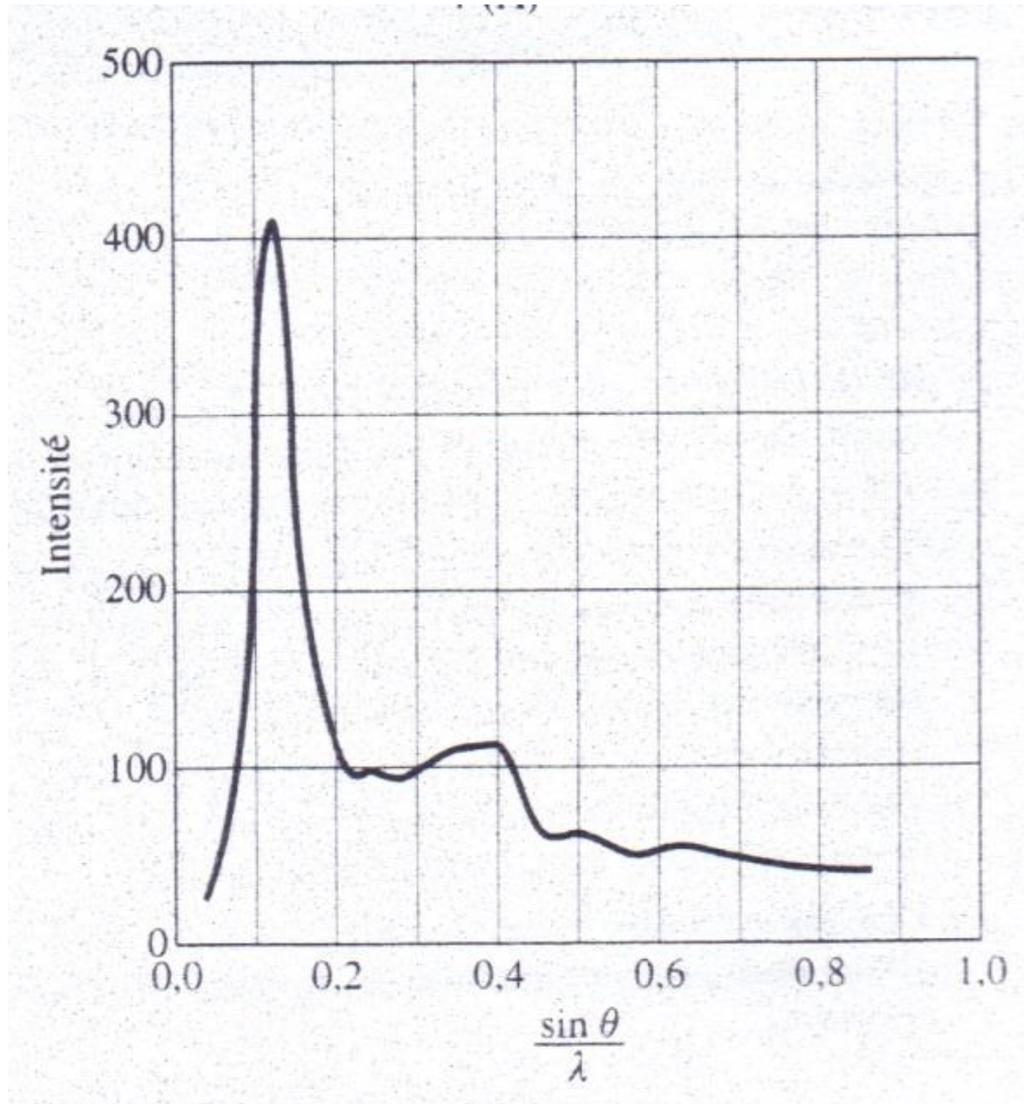
Contrairement au solide cristallin, la structure d'un solide amorphe est inaccessible par la diffraction des rayons X ou par la diffraction électronique.

Le diagramme de diffraction Debye- Scherrer des rayons X ou de neutrons consiste en un ou plusieurs anneaux diffus et larges.

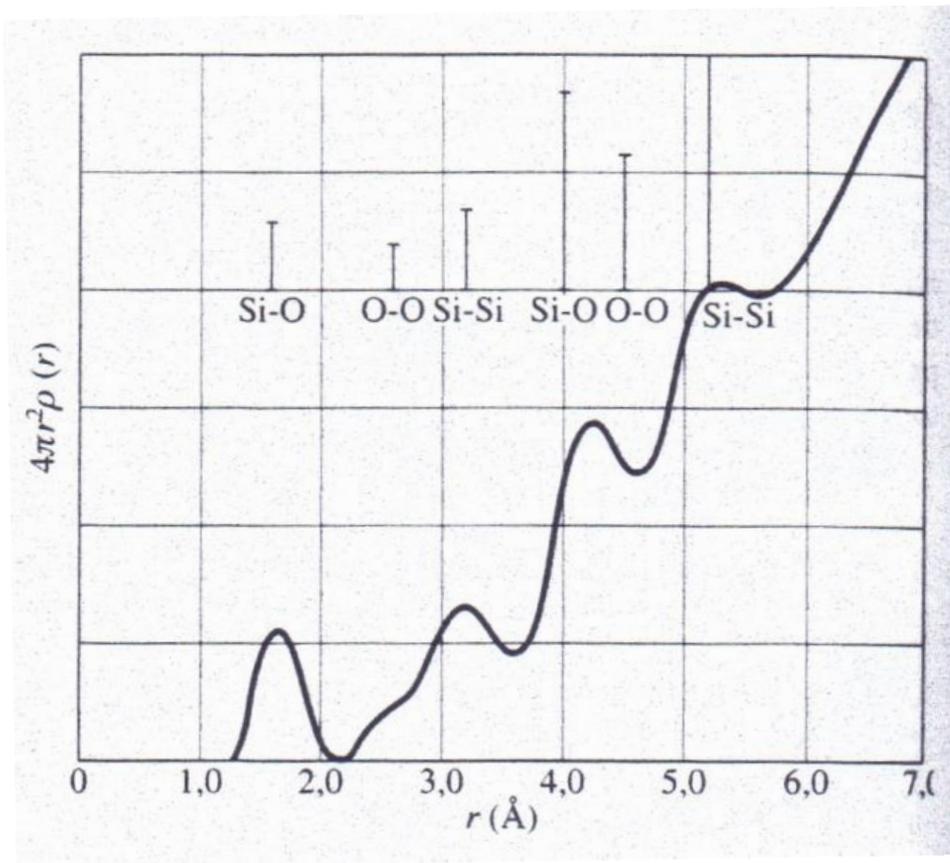
Le spectre de diffraction des RX d'un matériau amorphe, enregistré sur un diffractomètre, est différent de celui d'un matériau cristallin. **Il est constitué d'une raie très large et diffuse, indiquant l'absence d'unité structurale qui se répéterait identique à elle-même à intervalle périodique dans les trois dimensions.**

Il faut noter aussi que pour des échantillons de poudres cristallines, dont les particules ont des tailles de plus en plus petites, les raies des diagrammes de diffraction s'épaississent continûment, et lorsque les particules ont atteint une taille suffisamment faible, le diagramme devient similaire à celui d'un matériau amorphe.

A partir du diagramme de DRX d'un matériau amorphe, le seul paramètre qui peut être déterminé est la **fonction de distribution radiale. Celle-ci est obtenue à partir d'une analyse de Fourier de la courbe expérimentale de la diffraction des rayons X. Elle donne directement le nombre moyen d'atomes qui se trouvent à une distance quelconque d'un atome donné.**



Intensité diffractée en fonction de l'angle θ pour la silice SiO_2



Courbe de distribution radiale pour SiO_2 , obtenue par transformée de Fourier de la figure précédente. Les positions des pics donnent la distance des atomes par rapport à un atome Si ou O. A partir de l'aire sous les pics, il est possible de calculer le nombre de voisins à cette distance. La hauteur des lignes indiquée est proportionnelle à l'aire sous les pics.

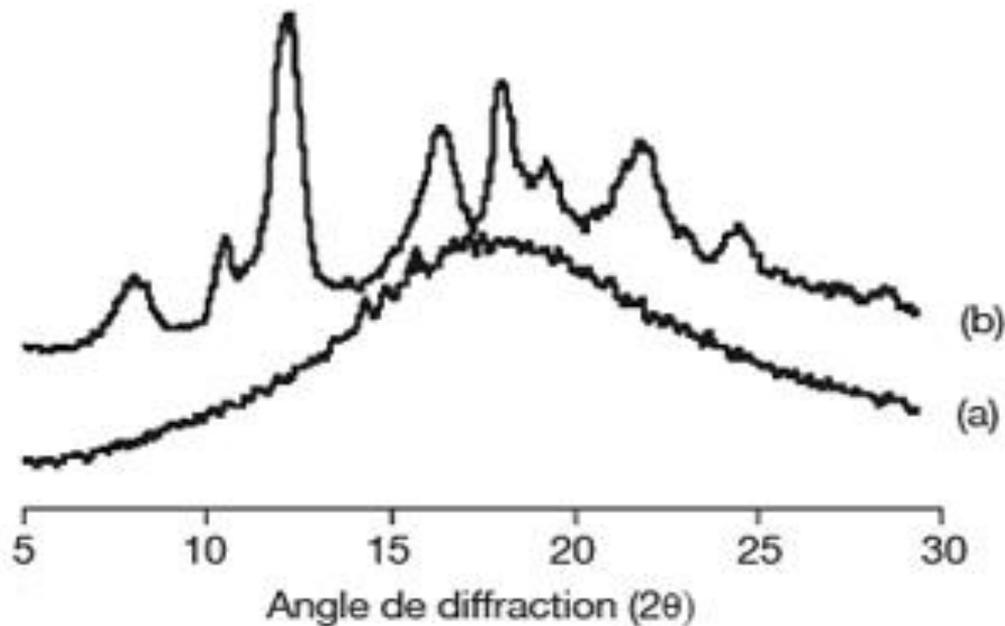


Figure 1. Diffractogrammes d'inulines commerciales obtenus par diffraction des rayons X de poudre, illustrant le caractère amorphe ou cristallin des poudres — *Commercial inulin diffractograms obtained by powder X-ray diffraction, illustrating the amorphous or crystalline character of the powders.*

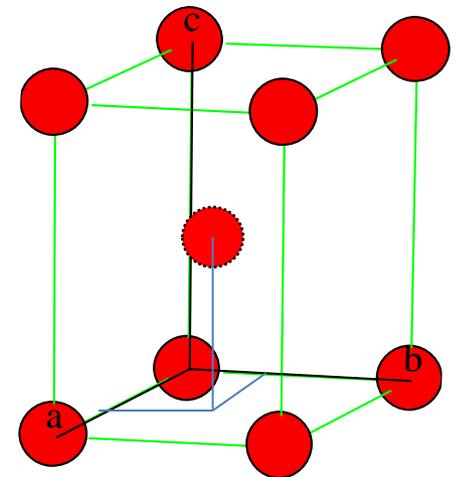
Sébastien N. et al, Phénomène de la transition vitreuse appliquée aux glucides alimentaires amorphes à l'état de poudre; Journal de Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement; volume 13 (2009) 177.

9. Applications

Application 1 : Facteur de structure du magnésium

Calculer les facteurs de structure du magnésium. On notera les facteurs de forme atomique f . En déduire les 10 premières réflexions permises de cette structure.

- Le réseau est hexagonal simple: $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
- Le motif est formé deux atomes.
- Les coordonnées: $(0, 0, 0)$ et $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$



Par définition le facteur de structure de la structure :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{j=2} f_j \exp[-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

On remplace les coordonnées des deux atomes par leurs valeurs et on factorise par le facteur de forme f :

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

$F(hkl)$

$$= f \left[\mathbf{1} + \exp \left(\left[-2i\pi \frac{2h+k}{3} \right] + \left[-2i\pi \frac{\ell}{2} \right] \right) \right]$$

$F(hkl)$

$$= f \left[\mathbf{1} + \left(\exp \left(-2i\pi \frac{\ell}{2} \right) \right) \times \left(\exp \left(-2i\pi \frac{2h+k}{3} \right) \right) \right]$$

Finalemment on obtient:

$$F(hkl) = f \left[\mathbf{1} + (-1)^\ell \times \left(\exp \left(-2i\pi \frac{2h+k}{3} \right) \right) \right]$$

Il y a six cas possibles

- $2h + k = 3n$

- $l = 2p$

- $l = 2p + 1$

- $2h + k = 3n + 1$

- $l = 2p$

- $l = 2p + 1$

- $2h + k = 3n + 2$

- $l = 2p$

- $l = 2p + 1$

$$|F(h, k, l)|^2 = 4f^2$$

$$|F(h, k, l)|^2 = 0$$

$$|F(h, k, l)|^2 = f^2$$

$$|F(h, k, l)|^2 = 3f^2$$

$$|F(h, k, l)|^2 = f^2$$

$$|F(h, k, l)|^2 = 3f^2$$

La liste des dix premières réflexions du magnésium de structure hexagonale compact:

$(h k l)$	(100)	002	101	102	110
$ F(hkl) ^2$	f^2	$4f^2$	$3f^2$	f^2	$4f^2$

$h k l$	103	020	112	021	004
$ F(hkl) ^2$	$3f^2$	f^2	$4f^2$	$3f^2$	$4f^2$

Application 2 : Composé intermétallique

Le verre métallique Zr_2Ni de structure tetragonale existe aussi sous forme d'alliage amorphe $Zr_{67}Ni_{33}$ qui peut être préparé par trempe ultra-rapide.

1. Rappeler la définition d'un matériau amorphe.
2. Citer deux propriétés caractéristiques de certains alliages amorphes à base de métaux de transitions.
3. On enregistre les spectres de diffraction des rayons X des deux composés Zr_2Ni cristallin et $Zr_{67}Ni_{33}$ amorphe (**Figure ***). Interpréter la différence observée entre les deux spectres.
4. Quel paramètre peut-on déterminer à partir du diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage amorphe $Zr_{67}Ni_{33}$.

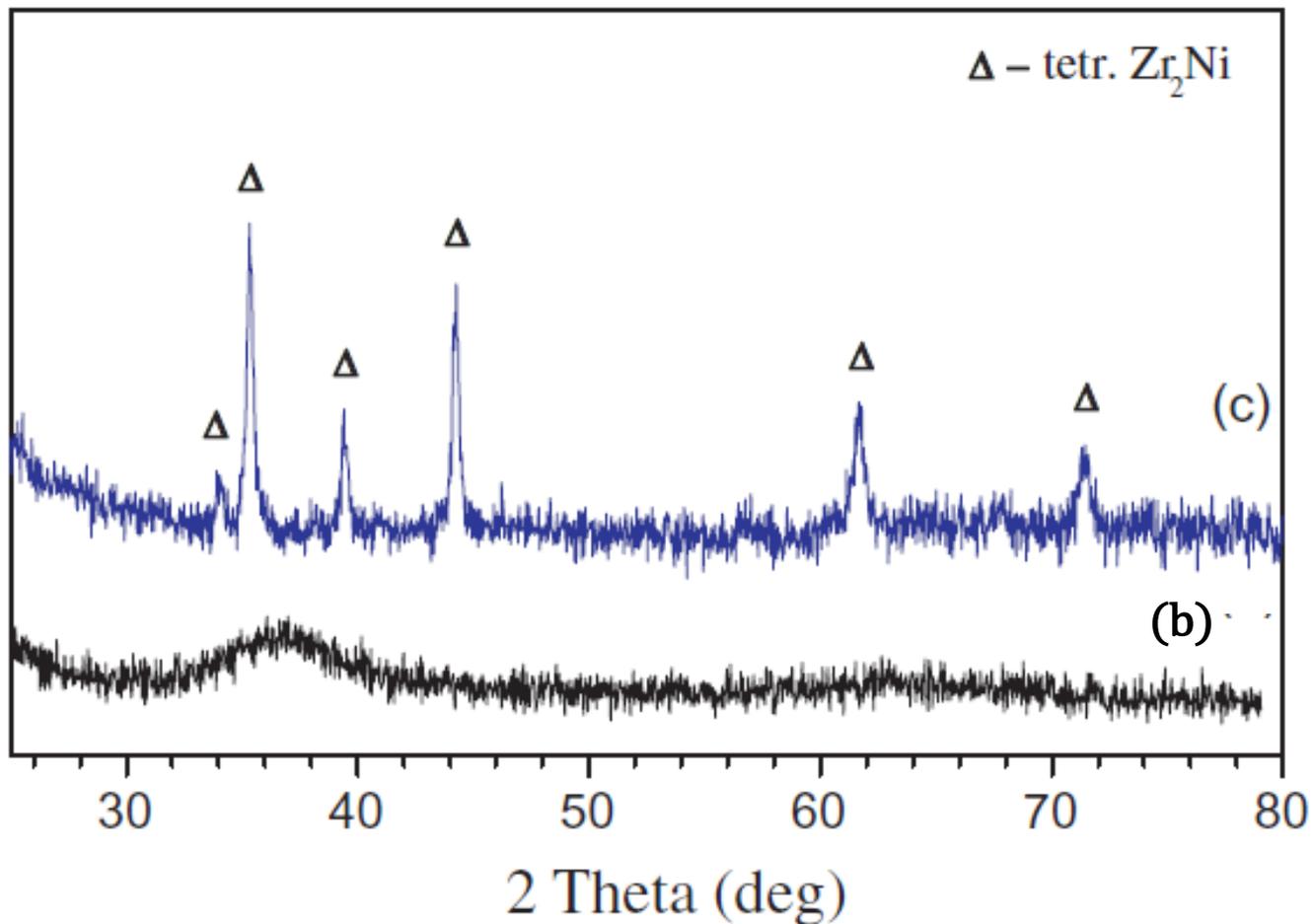


Figure : Diagrammes* de diffraction des rayons X
(c) Cristal Zr_2Ni (b) Alliage amorphe $Zr_{67}Ni_{33}$

* L. Mihailov et al, Journal of corrosion science volume 74 (2013) 308

1. Ce sont des matériaux où les atomes (ou les molécules) ne présentent aucun ordre à grande distance mais seulement un ordre à courte distance décrit, comme dans le cas des liquides, par une fonction de distribution.

2. Certains alliages amorphes présentent des propriétés magnétiques intéressantes et une bonne tenue à la corrosion.

3. Le diagramme de diffraction des RX du matériau amorphe $Zr_{67}Ni_{33}$ est différent de celui du matériau cristallin Zr_2Ni . Il est constitué d'une raie très large et diffuse, indiquant l'absence d'unité structurale qui se répéterait identique à elle-même à intervalle périodique dans les trois dimensions.

Le spectre de Zr_2Ni cristallin présente des pics bien résolus correspondant au réseau tétragonal.

4. A partir du diagramme de DRX d'un matériau amorphe le seul paramètre qui peut être déterminé est la fonction de distribution radiale. Celle-ci est obtenue à partir d'une analyse de Fourier de la courbe expérimentale de la diffraction des rayons X. Elle donne directement le nombre moyen d'atomes qui se trouvent à une distance quelconque d'un atome donné.

Bibliographie

1. INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

Charles Kittel - Dunod-Université (3^{ème} édition)

2. PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

Charles Kittel - Sciences Sup - Dunod (8^{ème} édition)

3. PHYSIQUE DES SOLIDES

Neil W. Ashcroft et N. David Mermin - EDP Sciences

4. INITIATION A LA PHYSIQUE DU SOLIDE - EXERCICES COMMENTES

J. CAZAUX - Masson Editeur