

symétriques et ces intersections permettent de définir les directions de diffraction. Le diagramme obtenu est un diagramme de points.

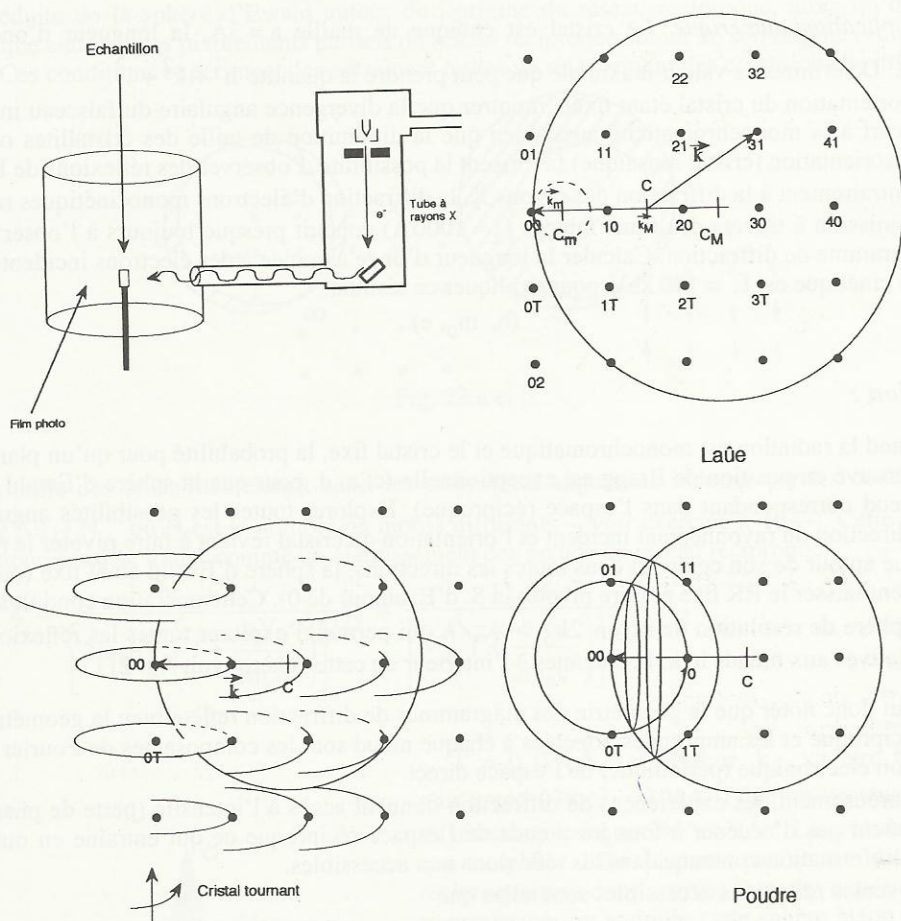


Fig. 20

Dans la méthode des poudres, la radiation est monochromatique. L'échantillon a été broyé et chaque grain a une orientation aléatoire par rapport à celle de ses voisins. Cette distribution aléatoire des orientations se repercute dans l'espace réciproque dans lequel les nœuds (h, k, l) homologues vont être distribués sur des sphères de rayon $|\vec{G}(h, k, l)|$. L'intersection de ces sphères avec la sphère d'Ewald, correspondent à des circonférences ; les vecteurs $\vec{k}$ de centre C et dont l'extrémité s'appuie sur une de ces circonférences définissent les directions de diffraction s'appuyant sur des cônes. Le diagramme de diffraction est un diagramme d'anneaux.

• Exercice 21 : Sphère de résolution

- On irradie un cristal à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ .

A l'aide de la construction d'Ewald, montrer que quand le cristal peut prendre toutes les orientations possibles, les seules réflexions (h, k, l) expérimentalement accessibles correspondent à des nœuds de l'espace réciproque inclus dans une sphère (la sphère de résolution) dont on déterminera le rayon.

b) *Application numérique.* Le cristal est cubique de maille $a = 3\text{\AA}$, la longueur d'onde est $\lambda = 0,5\text{\AA}$. Déterminer la valeur maximale que peut prendre la quantité $h^2 + k^2 + l^2$.

c) L'orientation du cristal étant fixée, montrer que la divergence angulaire du faisceau incident et son écart à la monochromaticité aussi bien que la diminution de taille des cristallites ou leur légère désorientation (cristal mosaïque) favorisent la possibilité d'observer des réflexions de Bragg.

d) Contrairement à la diffraction des rayons X, la diffraction d'électrons monocinétiques rapides par transmission à travers des films minces ($t \approx 1000\text{\AA}$) conduit presque toujours à l'observation d'un diagramme de diffraction. Calculer la longueur d'onde associée à des électrons incidents dont l'énergie cinétique est $E = 100\text{ keV}$, pour expliquer ce résultat.

(h, m_0, e)

• Solution :

a) Quand la radiation est monochromatique et le cristal fixe, la probabilité pour qu'un plan cristallin se trouve en position de Bragg est exceptionnelle (c. a. d. pour que la sphère d'Ewald passe par le nœud correspondant dans l'espace réciproque). Explorer toutes les possibilités angulaires entre la direction du rayonnement incident et l'orientation du cristal revient à faire pivoter le réseau réciproque autour de son centre et dans toutes les directions, la sphère d'Ewald étant fixe (ou réciproquement laisser le RR fixe et faire pivoter la S. d'E. autour de O). Cette opération conduit à définir une sphère de résolution de rayon $2k_0 = 4\pi/\lambda$ qui permet d'explorer toutes les réflexions de Bragg relatives aux nœuds h, k, l contenues à l'intérieur de cette sphère (voir fig. 21).

On peut donc noter que la géométrie des diagrammes de diffraction reflète bien la géométrie du réseau réciproque et les amplitudes affectées à chaque nœud sont les composantes de Fourier de la distribution électronique (périodique) de l'espace direct.

Malheureusement, les expériences de diffraction donnent accès à l'intensité (perte de phase) et ne permettent pas d'accéder à tous les nœuds de l'espace réciproque ce qui entraîne en outre la perte de l'information contenue dans les réflexions non accessibles.

b) Les seules réflexions accessibles sont telles que

$$G^2(h, k, l) = (h^2 + k^2 + l^2) (2\pi/a)^2 \leq (4\pi/\lambda^2) \quad \text{soit} \quad \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \leq 2a/\lambda = 12$$

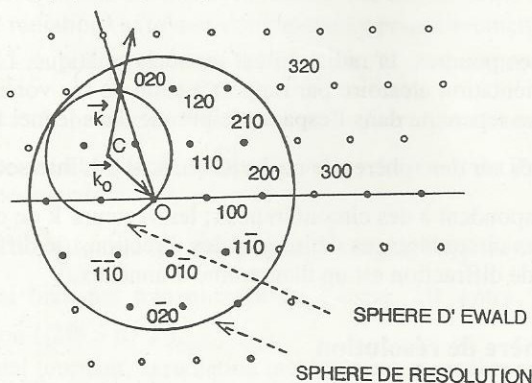


Fig. 21

c) L'influence de ces paramètres se déduit aisément de l'analyse des méthodes exposées dans le présent exercice et celui qui le précède. La non monochromaticité se traite comme la méthode de Laüé en restreignant l'intervalle k_m , k_M . La divergence finie du faisceau se traite comme une rotation réduite de la sphère d'Ewald autour de l'origine du réseau réciproque, alors qu'un cristal mosaïque entraîne des pivotements partiels du réseau réciproque autour de son origine (voir fig. 22a et b). Ces conditions expérimentales entraînent toutes un relâchement des conditions de diffraction.

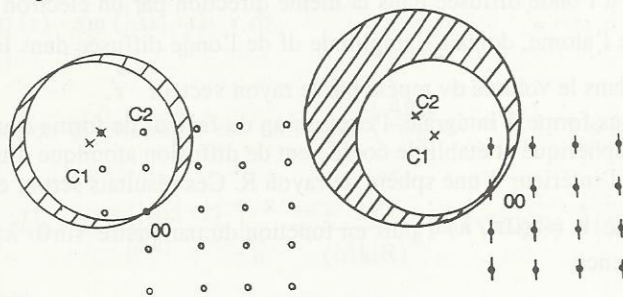


Fig. 22 a et b.

La taille des cristallites élargit aussi les contraintes angulaires induites par les conditions de Bragg $\Delta\theta \propto N^{-1}$ où N est le nombre de motifs diffusants —voir exercice n°16—. Cette influence peut donc aussi se traiter comme un élargissement des nœuds du réseau réciproque.

$$d) \lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV_0 \left(1 + \frac{eV_0}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2}} = \frac{12,26}{\left[V_0 \left(1 + \frac{eV_0}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2}} ;$$

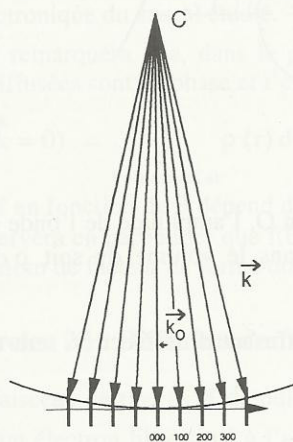


Fig. 23

$\lambda = 0,037 \text{ \AA}$. Le vecteur k_0 va être beaucoup plus grand ($2\pi/\lambda \approx 100 \text{ \AA}^{-1}$) que les vecteurs de base du réseau réciproque $2\pi/a \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. La probabilité pour que la sphère d'Ewald passe par un nœud du réseau réciproque sera donc accrue. Dans les expériences par transmission, on assimile cette sphère à son plan tangent passant par l'origine du réseau réciproque. En outre les conditions de diffraction sont relâchées par le fait que le nombre d'atomes participant à la diffraction est réduit ($N \approx 100$) dans le sens de l'épaisseur du film ce qui revient à élargir les nœuds du réseau réciproque dans la direction correspondante. La combinaison de ces deux facteurs (avec d'autres explicables par des théories dynamiques de la diffraction des électrons) font que l'on obtient toujours un diagramme constitué de nombreux points (monocristal) ou d'anneaux (polycristal) dans ce type d'expérience.

On notera que la diffraction des électrons lents par réflexion sur les surfaces monocristallines conduit toujours à l'obtention de diagrammes de diffraction mais pour des raisons différentes —voir Problème n°3—.

• Exercice 22 : Coefficient de diffusion atomique ou facteur de forme

Un faisceau de rayons X monochromatiques (λ) se propage dans le vide et rencontre un atome sphérique de rayon R . L'onde incidente, de vecteur d'onde $\vec{k}_0 = (2\pi/\lambda) \vec{u}_0$ est partiellement diffusée par les Z électrons de l'atome que l'on suppose distribués avec la densité ρ .

a) En se référant à l'onde diffusée dans la même direction par un électron supposé ponctuel et placé au centre O de l'atome, donner l'amplitude df de l'onde diffusée dans la direction $\vec{u}$ par les électrons contenus dans le volume dv repéré par le rayon vecteur $\vec{r}$.

b) En déduire, sous forme d'intégrale, l'expression du facteur de forme d'une distribution électronique à symétrie sphérique et établir le coefficient de diffusion atomique d'une distribution électronique uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R . Ces résultats seront exprimés en fonction de $\vec{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ avec $\vec{k} = (2\pi/\lambda) \vec{u}$ puis en fonction du paramètre $\sin\theta/\lambda$ qui est plus directement relié à l'expérience.

• Solution :

a) Le déphasage φ entre l'onde diffusée en M dans la direction $\vec{u}$ et l'onde diffusée en O dans la même direction est tel que (fig. 24) :

$$\varphi = 2\pi\delta/\lambda = 2\pi(\overline{OK} - \overline{MH})/\lambda = (2\pi/\lambda) \vec{r}(\vec{u} - \vec{u}_0) = (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{r} = \vec{\Delta k} \cdot \vec{r}$$

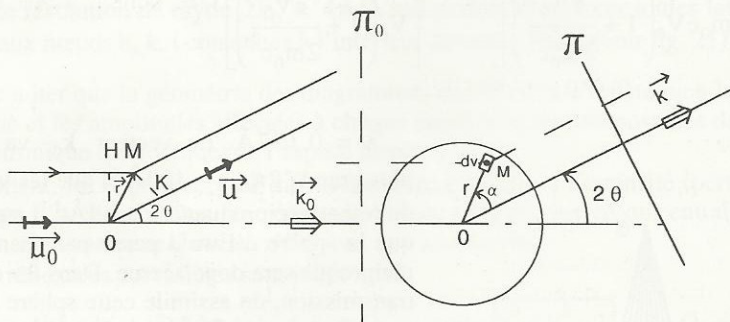


Fig. 24

Comparée à l'amplitude diffusée par un électron ponctuel en O , l'amplitude de l'onde diffusée en M est proportionnelle au nombre d'électrons contenus dans le volume dv soit ρdv , d'où $df = \rho dv \exp(-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{r})$.

b) Le pouvoir diffusant d'un atome rapporté au pouvoir diffusant d'un électron sera donc tel que : $f = \int_{\text{volume de l'atome}} \rho \cdot \exp(-i(\vec{\Delta k} \cdot \vec{r})) \cdot dv$.

Dans le cas d'une distribution à symétrie sphérique : $\rho = \rho(r)$, la symétrie de révolution autour de k permet de prendre comme élément de volume dv celui compris entre les sphères r et $r + dr$ et les demi cônes de demi angle α et $\alpha + d\alpha$ soit :

$$dv = 2\pi r^2 \sin \alpha \, dr \, d\alpha, \text{ (Fig. 24),}$$

$$d'où \quad = 2\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr \int_0^\pi [\exp(-i|\vec{\Delta k}|r \cos \alpha)] \cdot \sin \alpha \, d\alpha,$$

$$f = \frac{4\pi}{|\Delta k|} \int_0^R \rho(r) \cdot \sin(|\vec{\Delta k}| \cdot r) \cdot r \, dr.$$

Quand la distribution électronique est uniforme $\left(\frac{4\pi R^3}{3} \rho = Z\right)$, f s'intègre aisément par parties :

$$f = \frac{4\pi\rho}{|\Delta k|} \left[\frac{\sin(|\Delta k| \cdot r)}{|\Delta k|^2} - \frac{r \cos(|\Delta k| \cdot r)}{|\Delta k|} \right]_0^R = \frac{3Z}{(|\Delta k|R)^3} [\sin(|\Delta k|R) - |\Delta k| \cdot R \cdot \cos(|\Delta k|R)]$$

En remplaçant $|\vec{\Delta k}|$ par $4\pi \sin \theta / \lambda$, il est possible d'exprimer ces résultats en fonction du paramètre $\sin \theta / \lambda$ qui est plus accessible à l'expérience :

$$f = \frac{3Z}{\left(4\pi \sin \theta \cdot \frac{R}{\lambda}\right)^3} \left[\sin\left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} R\right) - \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} R \cdot \cos\left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} R\right) \right]$$

Remarques : • En modifiant en conséquence les bornes d'intégration on constate que l'amplitude de l'onde diffusée par l'ensemble d'un cristal (rapportée à l'amplitude diffusée par un électron) peut s'écrire :

$$A(\vec{\Delta k}) = \int_{\text{volume du cristal}} \rho(r) \exp(-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}) \, dv,$$

ce qui n'est autre que la transformée de Fourier dans l'espace des $\vec{\Delta k}$ (réciproque) de la distribution électronique du cristal étudié.

• On remarquera que, dans le prolongement du faisceau incident $\theta = 0, |\Delta k| = 0$ toutes les ondes diffusées sont en phase et l'expression intégrale de f se réduit à :

$$f(\vec{\Delta k} = 0) = \int_{\text{volume de l'at}} \rho(r) \, dv; \quad f \text{ est alors égal à } Z. \text{ A partir de cette valeur initiale l'évolu-}$$

tion de f en fonction de θ dépend de la façon dont les Z électrons sont distribués autour de l'atome (on observera en particulier que $f(\theta) = \text{Cste}$ si toute la charge électronique était concentrée en O) : d'où le nom de facteur de forme donné à f — voir aussi Pb 11.

• Exercice 23 : Diffusion des rayons X par un électron (Thomson)

Un faisceau de rayons X de pulsation ω polarisé suivant l'axe x se propage suivant l'axe z et éclaire un électron libre situé à l'origine. Sous l'action du champ électrique $E_0 e^{i\omega t}$ de cette onde E.M., l'électron se met à vibrer sinusoïdalement à la pulsation ω et donc à se comporter comme un dipôle oscillant $P_0 e^{i\omega t}$.

a) Sachant que le champ électrique rayonné par un tel dipôle à la distance $r = OM$ ($r \gg 2\pi c / \omega$)

est de la forme ($\alpha = \overrightarrow{OX}, \overrightarrow{OM}$) : $E_r = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega^2 \sin\alpha}{c^2 r} P_0 \exp i\omega \left(t - \frac{r}{c} \right)$,

montrer que le rapport entre l'amplitude du champ électrique rayonné et celle du champ électrique incident est de la forme $E_r/E_0 = \frac{r_e \sin\alpha}{r}$ dans laquelle r_e est une constante que l'on évaluera.

b) En déduire le rapport σ_e entre l'intensité rayonnée (dans 4π sterad.) et l'intensité incidente.

c) Le même mécanisme s'applique en principe au noyau atomique de charge Ze . Pourquoi néglige-t-on cet effet ?

d) L'électron est désormais lié et l'équation de son mouvement doit inclure une force de frottement opposé à sa vitesse (soit $-m\mathbf{v}/\tau$) et une force de rappel (de la forme $-m\omega_0^2 \mathbf{x}$ avec $\mathbf{x}$: élongation). Montrer que le rapport E_r/E_0 prend une forme semblable à la forme évaluée en a) à condition de pondérer r_e par un facteur complexe $\tilde{f}$ que l'on explicitera.

$$(e, \epsilon_0, m_0, \mu_0),$$

Solution :

a) $P_0 = -ex_0$ et $m\gamma = -m_0\omega^2 x_0 = -eE_0$

En faisant la substitution, on obtient

$$E_r/E_0 = \frac{r_e}{r} \sin\alpha$$

avec r_e (rayon classique de l'électron) = $e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_0 c^2) = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{m}$

b) $\sigma_e = \frac{I}{I_0} = r_e^2 \int_0^\pi 2\pi \sin^3\alpha d\alpha = 8\pi r_e^2 / 3 = 66,6 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$

$\sigma_e = 0,666$ barn (10^{-24}cm^2) ; c'est la section efficace de diffusion cohérente d'un électron.

c) Le calcul est formellement le même en remplaçant e par Ze et m_0 par M mais, même dans le cas le plus favorable (celui de l'hydrogène), l'amplitude diffusée par le noyau est 1840 fois plus faible que celle diffusée par un électron (rapport m/M) et l'intensité correspondante sera négligeable.

d) L'équation du mouvement de l'électron est désormais :

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m_0 dx}{\tau dt} + m_0 \omega_0^2 x = -eE_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{soit } x_0 = \frac{-e}{m_0 (\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega/\tau} E_0 e^{i\omega t}$$

Par rapport à l'électron libre traité en a, il suffit d'introduire ici un facteur de diffusion anormale, $\tilde{f}$, lié au rapport des accélérations obtenues dans les 2 situations :

$$\tilde{f} = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) - i\omega/\tau}$$

Ce facteur de diffusion est complexe et on sépare aisément partie réelle et partie imaginaire en le multipliant par la quantité conjuguée du dénominateur.

est de la forme $(\alpha = \vec{Ox}, \vec{OM}) : E_r = \frac{-1}{2} \frac{\omega^2 \sin \alpha}{c^2 r} P_0 \exp i \omega \left(t - \frac{r}{c} \right)$,

montrer que le rapport entre l'amplitude du champ électrique rayonné et celle du champ électrique incident est de la forme $E_r/E_0 = \frac{r_e \sin \alpha}{r}$ dans laquelle r_e est une constante que l'on évaluera.

b) En déduire le rapport σ_e entre l'intensité rayonnée (dans 4π stérad.) et l'intensité incidente. c) Le même mécanisme s'applique en principe au noyau atomique de charge Ze . Pourquoi néglige-t-on cet effet?

d) L'électron est désormais lié et l'équation de son mouvement doit inclure une force de frottement opposé à sa vitesse (soit $-m\dot{v}/\tau$) et une force de rappel (de la forme $-m\omega_0^2 x$ avec x : élongation). Montrer que le rapport E_r/E_0 prend une forme semblable à la forme évaluée en a) à condition de pondérer r_e par un facteur complexe $\tilde{r}$ que l'on explicitera.

$$(e, e_0, m_0, \mu_0),$$

Solution :

$$a) P_0 = -e x_0 \text{ et } m \dot{y} = -m_0 \omega^2 x_0 = -e E_0$$

En faisant la substitution, on obtient

$$E_r/E_0 = \frac{r_e}{r} \sin \alpha$$

$$\text{avec } r_e \text{ (rayon classique de l'électron)} = e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_0 c^2) = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

$$b) \sigma_e = \frac{I_0}{I} = r_e^2 \int_0^\pi 2\pi \sin^3 \alpha d\alpha = 8\pi r_e^2 / 3 = 66,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

$$c) \sigma_e = 0,666 \text{ barn } (10^{-24} \text{ cm}^2); c \text{ est la section efficace de diffusion cohérente d'un électron.}$$

c) Le calcul est formellement le même en remplaçant e par Ze et m_0 par M mais, même dans le cas le plus favorable (celui de l'hydrogène), l'amplitude diffusée par le noyau est 1840 fois plus faible que celle diffusée par un électron (rapport m/M) et l'intensité correspondante sera négligeable.

d) L'équation du mouvement de l'électron est désormais :

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\tau}{m_0} \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -e E_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{soit } x_0 = \frac{-e E_0 e^{i\omega t}}{m_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau)}$$

Par rapport à l'électron libre traité en a, il suffit d'introduire ici un facteur de diffusion anormale, $\tilde{r}$, lié au rapport des accélérations obtenues dans les 2 situations :

$$\tilde{r} = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) - i\omega/\tau}$$

Ce facteur de diffusion est complexe et on sépare aisément partie réelle et partie imaginaire en le multipliant par la quantité conjuguée du dénominateur.

• Montrer que les données du problème seraient insuffisantes si on envisageait qu'un des cristaux puisse être cubique simple.

• **Solution :**

Les angles Φ mesurés correspondent à 2θ .

Si le cristal est cubique centré, les réflexions interdites sont telles que $h + k + l = 2n + 1$. Les deux premières réflexions autorisées sont (110) et (200). Le rapport des $\sin\theta$ correspondants sera tel que :

$$\sin\theta_{200}/\sin\theta_{110} = d_{110}/d_{200} = 2/\sqrt{2} = 1,414$$

Si le cristal est cubique à faces centrées, les réflexions autorisées ont des indices de même parité. Les deux premières sont (111) et (200). Le rapport des $\sin\theta$ sera tel que :

$$\sin\theta_{200}/\sin\theta_{111} = 2/\sqrt{3} = 1,154$$

Si le cristal a la structure du diamant aux réflexions interdites par le réseau c.f.c., s'ajoutent celles interdites par le motif constitué de deux atomes identiques en (000) et $(1/4, 1/4, 1/4)$. Il s'agit des réflexions telles que $h + k + l = 2n + 2 = 2, 6, 10, \dots$

Les deux premières réflexions autorisées sont : (111) et (220). Le rapport des sinus sera tel que :

$$\sin\theta_{220}/\sin\theta_{111} = \sqrt{8/3} = 1,633$$

Les structures sont donc les suivantes : A = c.f.c. ; B = c.c. ; C = diamant.

On déduit ensuite les paramètres de maille de

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

$a(A) = 3,608 \text{ \AA}$; $a(B) = 4,265 \text{ \AA}$; $a(C) = 3,56 \text{ \AA}$ et il s'agit effectivement du diamant (voir fig. 1d).

Si un des cristaux était cubique simple, le rapport des deux premières réflexions autorisées —(100) et (110)— serait égal à $\sqrt{2}$ et le risque de confusion avec un réseau c.c. ne pourrait être levé qu'en prenant en compte les angles relatifs à la ... 7^e réflexion soit (220) dans le cas des c.s. et (321) dans le cas c.c.

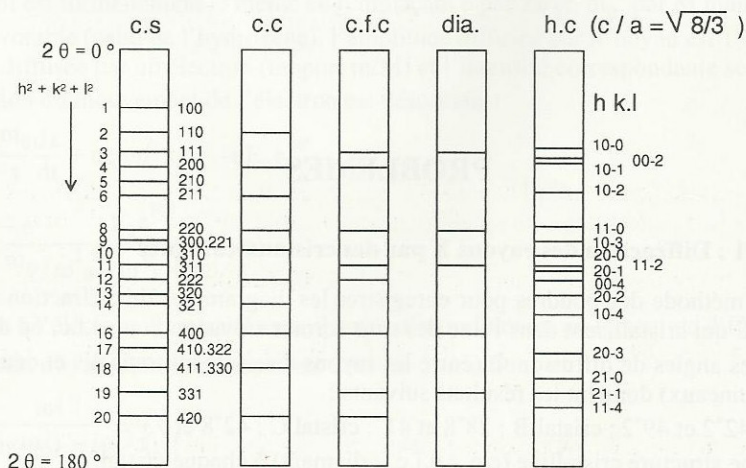


Fig. 25

La fig. 25 résume la séquence des différentes réflexions autorisées dans les diverses structures cubiques et dans la structure hexagonale compacte avec le rapport c/a idéal (fig. inspirée de [7] et énoncé de [1]).

• Problème n°2 : Analyse d'un diagramme de diffraction

La figure ci-dessous représente le profil des intensités des rayons X diffractés par un cristal cubique —diagramme de poudre—.

Déterminer le réseau de Bravais du cristal correspondant et indexer les réflexions observées.

Evaluer le paramètre de maille « a » sachant que la radiation utilisée est la radiation K_{α} du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Sachant que le motif est constitué de 2 atomes, l'un Z_1 en (000) l'autre Z_2 en $(1/2 \ 00)$; pouvez-vous fixer un ordre de grandeur pour le rapport Z_1/Z_2 des numéros atomiques.

Il s'agit en fait du diagramme de KBr ($Z_1 = 19$; $Z_2 = 35$). Pouvez-vous indiquer les causes des écarts entre l'évaluation théorique de Z_1/Z_2 et sa mesure.

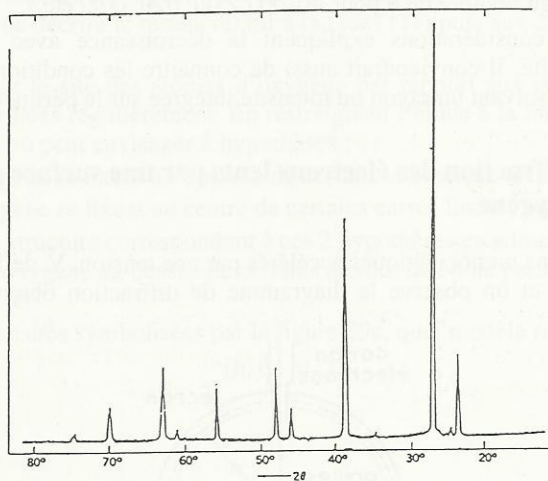


Fig. 26

• Solution :

Les deux premières réflexions se situent à $2\theta \approx 23^\circ 6'$ et $27^\circ 1'$. Le rapport des sinus des angles θ est sensiblement 1,145. Il est très proche du rapport attendu pour le réseau de Bravais c.f.c. 1,154 —voir solution du problème précédent—. Les réflexions autorisées ont des indices de même parité. La séquence des réflexions du diagramme est : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333).

Le paramètre de maille « a » se déduit de la mesure de l'angle $2\theta_{422} \approx 70^\circ$ soit $(2a/\sqrt{24}) \sin \theta = 1,54 \text{ \AA}$ et $a = 6,57 \text{ \AA}$

Le facteur de structure du motif est : $f_{Z_1} + f_{Z_2} e^{-i\pi h}$ ce qui implique que les intensités I des réflexions relatives aux valeurs de h (et l) impair sont plus faibles que les réflexions correspondant à des indices tous pairs. En première approximation le rapport $I(200)/I(111)$ devrait correspondre à

$(f_{Z_1} + f_{Z_2})^2 / (f_{Z_1} - f_{Z_2})^2 \approx (Z_1 + Z_2)^2 / (Z_1 - Z_2)^2$. La mesure de $I(200)/I(111) (\approx 4,9)$ conduit à une estimation de Z_1/Z_2 de l'ordre de 2,56 ce qui est assez loin de la valeur attendue de 1,84. En fait la valeur attendue doit prendre en compte le fait qu'il s'agit d'un cristal ionique $K^+ Br^-$ et le bon rapport théorique doit être ≈ 2 . Ce transfert de charge explique en particulier le fait que les cristaux de $K^+ Cl^-$ ($19 - 1 = 17 + 1$) présente des réflexions $h + k + l$ impair quasiment interdites.

Les causes de l'écart qui subsiste sont dues :

i) Aux facteurs de diffusion atomiques qui ne sont proportionnels aux numéros atomiques des atomes correspondants (Z_1 et Z_2) que pour des angles de diffusion nuls (direction de l'onde transmise). En dehors de cette direction spécifique, les facteurs de diffusion atomique décroissent quand l'angle de diffusion croît parce que la taille des atomes n'est pas négligeable devant la longueur d'onde λ , ce qui introduit un déphasage entre les ondes diffusées par les Z électrons — voir Exercice n°22.

ii) A l'agitation thermique qui induit une décroissance des intensités diffusées quand l'ordre des réflexions croît.

iii) Au fait que, dans la méthode des poudres, l'intensité d'une réflexion est proportionnelle au nombre de plans équivalents conduisant à la réflexion concernée. Ils sont au nombre de 8 pour la 111 ($1\bar{1}1$, $11\bar{1}$, etc.) et au nombre de 6 pour la 200 ($\bar{2}00$, 020 , 002 , etc.).

L'ensemble de ces considérations expliquent la décroissance avec 2θ des intensités des réflexions de même parité. Il conviendrait aussi de connaître les conditions d'enregistrement des intensités : profil relevé suivant un rayon ou intensité intégrée sur le périmètre de chaque anneau.

• Problème n°3 : Diffraction des électrons lents par une surface cristalline : absorption de l'oxygène

Un faisceau d'électrons monocinétiques accélérés par une tension, V , de 156 volts bombarde une surface monocristalline et on observe le diagramme de diffraction obtenu par réflexion — voir fig. 27,

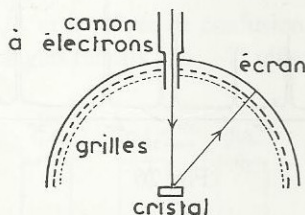


Fig. 27

1°) Montrer que le réseau réciproque d'une telle surface est constitué de tiges.

A l'aide de la construction d'Ewald et après avoir évalué la longueur d'onde associée aux électrons incidents, montrer que la figure de diffraction est formée de points quelle que soit l'incidence.

2°) a) On se place à incidence normale et la surface cristalline considérée est celle de la face (100) du nickel dont le réseau de Bravais est c.f.c. et le paramètre de maille vaut $c = 3,52 \text{ \AA}$.

Représenter l'espace réciproque correspondant dans le plan des vecteurs $\vec{A}, \vec{B}$ qui contient l'origine OO .

A l'aide d'une construction graphique, préciser l'ordre des différentes réflexions qui sont accessibles à l'expérience quand l'écran d'observation hémisphérique est centré sur le cristal.

b) Mêmes questions pour la face (111).

3°) On expose successivement les faces (111) et (100) à une pression partielle d'oxygène et les atomes d'oxygène forment un réseau superposé au réseau cristallin du nickel. Les diagrammes de diffraction subissent les modifications représentées sur les figures 28 et 29.

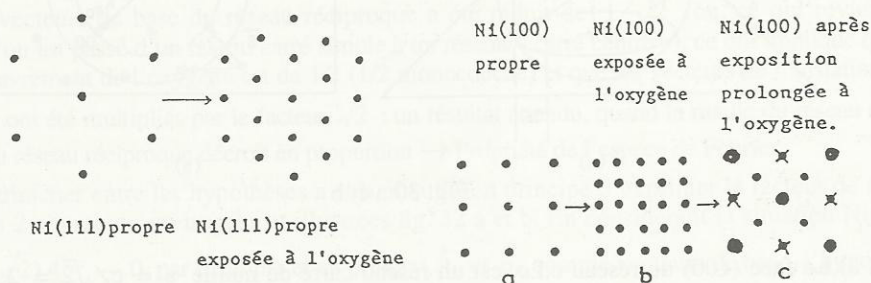


Fig. 28 et Fig. 29

En ne considérant d'abord que la géométrie de ces diagrammes, caractériser la nouvelle maille élémentaire permettant de décrire le réseau relatif à la face (111) puis aux 2 réseaux successifs relatifs à la face (100).

4°) On s'interroge sur le site des atomes d'oxygène par rapport aux atomes de nickel tout en sachant qu'ils sont distribués régulièrement. En restreignant l'étude à la face (100) exposée le plus longtemps à l'oxygène, on peut envisager 2 hypothèses :

- Les atomes d'oxygène se fixent à l'aplomb de certains atomes de nickel.
- Les atomes d'oxygène se fixent au centre de certains carrés limités par les atomes de nickel.

Evaluer le facteur de structure correspondant à ces 2 hypothèses en admettant pour simplifier que la présence d'atomes d'oxygène au-dessus de certains atomes de Ni ne perturbe pas l'amplitude diffusée par les atomes de Ni.

Compte tenu des intensités symbolisées par la figure 29c, quel modèle retenez-vous : a ou b ?

(h, e, m_0)

Solution :

1°) - Dans le cas d'un réseau bidimensionnel (cf. Ex. I. 19), le réseau réciproque sera constitué de tiges perpendiculaires au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (qui est aussi le plan $\vec{A}, \vec{B}$) et les traces de ces tiges dans ce plan se déduisent de l'origine à l'aide des vecteurs de translation $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

On peut aussi noter que l'espace réciproque est l'espace de Fourier (à 3d) de l'espace direct. Dans l'espace direct la présence de la surface dans une direction normale à celle-ci se traduit par une fonction de Dirac ce qui conduit à une fonction constante dans la direction homologue de l'espace réciproque. Les intersections des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald (telle que D sur la Fig. 30a) déterminent la direction des rayons diffusés donnant lieu à des interférences constructives, c'est-à-dire à des points sur le diagramme de diffraction. Dans le plan $\vec{A}, \vec{B}$, les réflexions observables sont contenues dans le cercle de rayon $|k_0| = 2\pi/\lambda$ et matérialisées par la trace des tiges dans ce plan (Fig. 30b).

$$\lambda = h / [2m_0 e V_0 (1 + e V_0 / 2m_0 c^2)]^{1/2}$$

$$\lambda (\text{\AA}) \approx 12,26 / \sqrt{V} \approx 0,98 \text{\AA} \text{ car la correction relativiste est négligeable.}$$

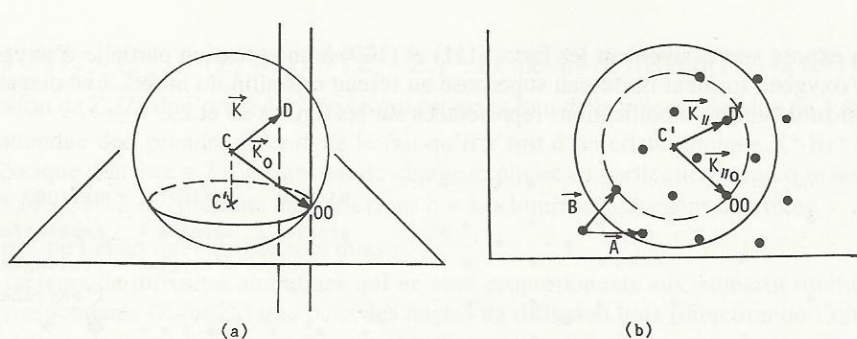


Fig. 30 a et b

2°) a) La face (100) du réseau c.f.c. est un réseau carré de maille $a = c/\sqrt{2} = 2,49 \text{ \AA}$ car le réseau carré centré n'est pas un réseau de Bravais à 2 dimensions (cf. Ex. I 17). Le module des vecteurs de base $\vec{A}, \vec{B}$ du réseau réciproque est tel que $|\vec{A}| = 2\pi/a = 2,52 \text{ \AA}^{-1}$

Les réflexions (h, k) accessibles expérimentalement correspondent à des nœuds du réseau réciproque inclus dans la projection de la sphère d'Ewald sur la surface soit :

$$(h^2 + k^2) (2\pi/a)^2 \leq (2\pi/\lambda)^2$$

On ne peut visualiser que les réflexions de type 01 et 11 car $h^2 + k^2 \leq 2,5$, soit 9 au total (10, $\bar{1}0$, 01, $0\bar{1}$, 11, $1\bar{1}$, $\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}$) en incluant la réflexion spéculaire 00.

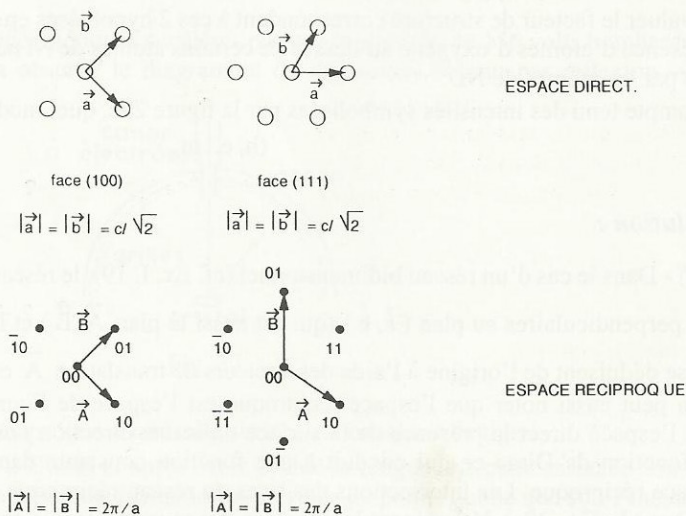


Fig. 31

2°) b) Voir Fig 31.

3°) Après examen de la modification du diagramme de diffraction provoquée par l'apport d'oxygène, on peut dire que les atomes d'oxygène sont distribués régulièrement sur la surface (diagrammes de points et non diagrammes d'anneaux) et que lorsque l'on passe de la face (111) ou de la face (100) de nickel propre à la même face recouverte d'oxygène (premier stade d'oxydation pour la

face 100), les vecteurs de base du réseau réciproque (c.-à-d. du diagramme de diffraction) ont été réduits de moitié — ce qui implique que les distances interreticulaires ont doublé dans chaque direction du réseau direct et que le taux de recouvrement est donc d'un atome d'oxygène pour 4 atomes de nickel. Dans le cas de l'exposition prolongée de la face Ni (100) à l'oxygène, on constate que chacun des vecteurs de base du réseau réciproque a été réduit de $1/\sqrt{2}$ (ou, ce qui revient au même, que l'on est passé d'un réseau carré simple à un réseau « carré centré »), ce qui implique que le taux de recouvrement de l'oxygène est de $1/2$ ($1/2$ monocouche) et que les vecteurs de translations du réseau direct ont été multipliés par le facteur $\sqrt{2}$: un résultat attendu, quand la maille du réseau direct croît, celle du réseau réciproque décroît en proportion $\rightarrow$ Propriété de l'espace de Fourier.

4°) Pour trancher entre les hypothèses a et b, il suffit en principe d'exprimer le facteur de structure dans les 2 situations envisagées et illustrées fig. 32 a et b. En considérant la situation Ni(100)

— $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) 45^\circ - 0$, par exemple et en prenant $\vec{a}_s$ et $\vec{b}_s$ comme vecteurs de base, l'hypothèse a) correspond à un réseau carré et un motif composé d'un atome d'oxygène en 00 et 2 atomes de nickel en 0, 0 et $1/2, 1/2$,

Le facteur de structure sera tel que :

$$F(h, k) = f_0 + f_{\text{Ni}} (1 + e^{-i\pi(h+k)})$$

Il conduit à 2 types de taches de diffraction d'intensité inégale, celles correspondant à $h+k$ pair qui seront fortes $\approx (f_0 + 2f_{\text{Ni}})^2$ et celles correspondant à $h+k$ impair qui seront faibles $\approx f_0^2$

Dans l'hypothèse b, le réseau est le même qu'en a) mais le motif est constitué d'un atome d'oxygène en 00 et de deux atomes de Ni en $1/2, 0$ et $0, 1/2$.

Le facteur de structure correspondant est :

$$F(h, k) = f_0 + f_{\text{Ni}} (e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k})$$

Ce facteur de structure conduit à des intensités de 3 types :

i) h et k sont impairs :

$$I \approx (f_0 - 2f_{\text{Ni}})^2$$

ii) h et k sont pairs : $I \approx (f_0 + 2f_{\text{Ni}})^2$

l'intensité est la plus forte.

iii) h et k sont de parité opposée :

$$I \approx f_0^2.$$

Compte tenu du diagramme représenté sur la figure 29c c'est cette dernière hypothèse qu'il convient de retenir avec i : $\times$; ii : $\bullet$ et iii : $\circ$.

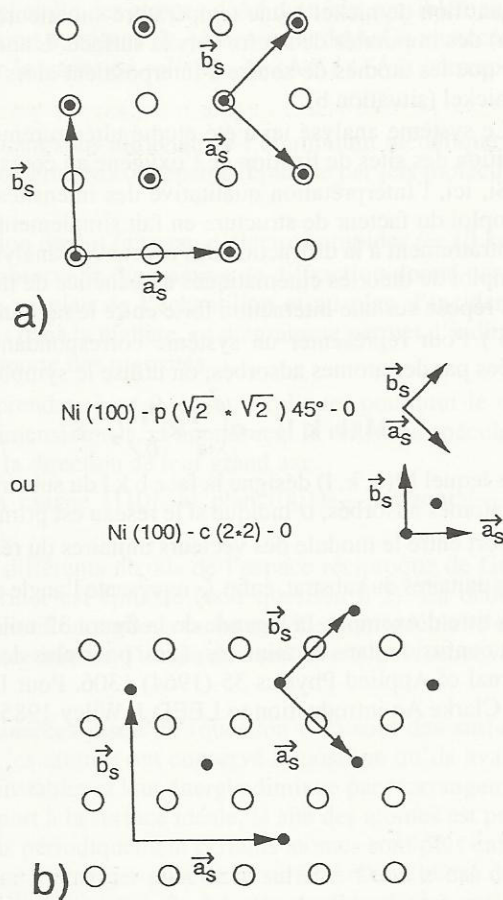


Fig. 32 a et b

Commentaires sur la diffraction des électrons lents et la cristallographie des surfaces

1°) Les électrons incidents, particules chargées, sont sensibles au potentiel cristallin qui a la périodicité du cristal.

Ayant une énergie cinétique relativement faible, ils ont un pouvoir pénétrant très faible et ne sont sensibles qu'aux toutes premières couches atomiques de la surface. L'obtention systématique d'un diagramme de diffraction est lié à cette sensibilité superficielle et diffère donc des causes d'obtention systématique du diagramme de diffraction électronique par transmission (cf. Fig. 23, Ex. 21).

La contrepartie de cette sensibilité superficielle est la nécessité de maintenir dans l'enceinte de diffraction des pressions inférieures à 10^{-10} torr. En effet, le produit de la pression par le temps d'exposition conduit à définir une unité, le langmuir (10^{-6} torr seconde), qui correspond à la condensation d'une monocouche atomique de gaz résiduel sur toutes les surfaces et en particulier sur l'échantillon observé en admettant un coefficient de collage unitaire pour les atomes et les molécules de ce gaz.

L'admission contrôlée d'oxygène dans l'enceinte repose sur ce même mécanisme aisément explicable par la théorie cinétique des gaz et les taux de couverture obtenus ($\theta = 1/4$ et $1/2$) correspondent donc sensiblement à des expositions de $1/4$ et $1/2$ langmuir.

2°) Le système le plus anciennement étudié est celui du soufre sur le nickel car, en portant un échantillon de nickel à une température supérieure à 800°C , on provoque une migration (ségrégation) des impuretés de soufre vers la surface. L'analyse fine des intensités diffusées a permis d'établir que les atomes de soufre s'interposaient alors régulièrement et spontanément entre les atomes de nickel (situation b).

Le système analysé ici a été étudié ultérieurement et la démarche suivie a permis d'élucider la position des sites de fixation de l'oxygène au cours des premiers stades d'oxydation du nickel.

Si, ici, l'interprétation qualitative des intensités est suffisante pour résoudre le problème posé, l'emploi du facteur de structure en fait simplement suggéré est en général parfaitement insuffisant. Contrairement à la diffraction des rayons X l'analyse des intensités en diffraction d'électrons exclut l'emploi de théories cinématiques au bénéfice de théories dites dynamiques parce que cette diffraction repose sur une interaction forte entre le rayonnement et la matière.

3°) Pour représenter un système correspondant à un substrat en présence de superstructures créées par des atomes adsorbés, on utilise le symbolisme suivant :

$$M(h, k, l) - \alpha \left(\frac{a_s}{a} \times \frac{b_s}{b} \right) \zeta - S$$

dans lequel $M(h, k, l)$ désigne la face hkl du substrat de la substance M , S est le symbole chimique des atomes adsorbés, α indique si le réseau est primitif (p) ou centré (c), $(a_s/a) \times (b_s/b)$ représente le rapport entre le module des vecteurs unitaires du réseau des atomes adsorbés et le module des vecteurs unitaires du substrat, enfin ζ représente l'angle entre $\vec{a}_s$ et $\vec{a}$ et il est omis quand cet angle est nul.

A titre d'exemple, la légende de la figure 32 utilise cette notation. Néanmoins, celle-ci peut prêter à confusion dans certains cas, aussi pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à E.A. Wood, *Journal of Applied Physics* 35 (1964) 1306. Pour la diffraction des électrons lents en général voir L.J. Clarke *An introduction to LEED* J. Wiley 1985.

• **Problème n°4 : Diffraction des électrons rapides (RHEED) appliquée à l'épitanie et à la reconstruction des surfaces**

(RHEED : Reflection high energy electron diffraction)

Le réseau de Bravais de l'arséniure de gallium ainsi que celui de l'aluminium est cubique à faces centrées. Le paramètre cristallin est respectivement $a(\text{AsGa}) = 5,635 \text{ \AA}$ et $a(\text{Al}) = 4,05 \text{ \AA}$.

1°) Cristallographie de surface. En adoptant une échelle commune, représenter dans le plan (001) la distribution des atomes d'arsenic (dans GaAs) ainsi que celle des atomes d'aluminium (dans Al). Le motif de l'AsGa est composé d'un atome d'As en 000 et d'un atome de Ga en $1/4, 1/4, 1/4$.

2°) Accord de maille. On se propose de réaliser l'épitanie de l'aluminium sur l'AsGa, c'est-à-dire de faire croître de l'aluminium monocristallin sur de l'AsGa lui-même monocristallin. Pour qu'une telle opération ait une chance de succès, il faut en principe que les 2 cristaux intervenant dans l'épitanie aient un désaccord de maille $\Delta a/a$, inférieur à quelques %. Montrer graphiquement que l'épitanie de Al (001) sur AsGa (001) est néanmoins concevable à condition que les axes [100] de AsGa et de Al fassent entre eux un angle de 45° .

Pour des raisons d'encombrement stérique, les sites des atomes d'Al ne doivent pas coïncider avec les sites des atomes d'As et la densité superficielle des atomes d'Al doit être sensiblement la même que celle de l'aluminium massif. L'adaptation du réseau de Al au réseau de AsGa va nécessiter une légère contraction ou dilatation. Evaluer la variation relative, $\Delta a(\text{Al})/a(\text{Al})$ correspondante.

3°) Diffraction. On réalise l'épitanie en sublimant sous ultravide de l'aluminium métallique sur un substrat monocristallin d'AsGa porté à une température convenable (épitanie par jets moléculaires).

On contrôle l'opération en éclairant l'échantillon par un faisceau d'électrons rapides ($\sim 10 \text{ keV}$) à incidence rasante ($\alpha \approx$ quelques degrés). On observe le diagramme de diffraction donné par les électrons réfléchis sur un écran perpendiculaire au plan de l'échantillon et au plan d'incidence. Compte tenu de la faible pénétration des électrons dans la matière, ce diagramme permet d'indiquer si la surface est parfaitement plane ou si elle comporte des rugosités.

a) A l'aide de la construction d'Ewald (on prendra : $\lambda = 0,12 \text{ \AA}$), expliquer pourquoi le diagramme de diffraction d'une surface (réseau bidimensionnel), et notamment la réflexion spéculaire (0, 0), est constitué de taches allongées. Préciser la direction de leur grand axe.

b) Le plan d'incidence, vertical, contient la rangée [110] du plan (001) —horizontal— de l'AsGa.

Représenter dans le plan de l'échantillon les différents nœuds de l'espace réciproque de GaAs (001) ainsi que ceux de Al (100) quand ce dernier est épitanie (voir question n°2). En déduire l'écart angulaire, dans le plan horizontal de l'échantillon, entre la tache de réflexion spéculaire et le premier spot de diffraction dans le cas de la surface initiale d'AsGa non recouverte puis recouverte d'une monocouche d'Al.

4°) Reconstruction. En fait les surfaces considérées jusqu'ici (question n°2) sont des surfaces idéales (dites non-reconstruites) dans lesquelles les atomes ont conservé la position qu'ils avaient dans le cristal massif. Or, de telles surfaces sont instables et leur énergie diminue par réarrangement (reconstruction) des atomes superficiels. Par rapport à la surface idéale, le site des atomes est pratiquement inchangé dans le plan de la surface mais périodiquement certains atomes sont plus enfoncés dans le cristal alors que d'autres ont tendance à émerger plus de la surface. Dans le cas de la surface (100) de AsGa légèrement enrichie (stabilisée) en arsenic, les atomes d'As émergents forment dans certaines conditions un sur-réseau périodique ayant une maille respectivement 4 fois plus grande (direction [110]) et 2 fois plus grande (direction $[1\bar{1}0]$) que la maille de base de la surface

idéale. Une telle reconstruction est notée (2×4) (pour les notations dans le cas général : voir le commentaire n°3 du problème qui précède).

Représenter la reconstruction 2×4 de GaAs (001) dans l'espace direct puis dans l'espace réciproque. Préciser l'influence de cette reconstruction sur le diagramme de diffraction compte tenu du fait que les atomes émergents auront un facteur de diffusion atomique légèrement supérieur à celui des atomes enfoncés.

5°) Oscillations d'intensité. Quand l'épitaxie de l'aluminium s'effectue monocouche par monocouche (modèle de Franck, Van der Merwe par opposition à une croissance par îlots prismatiques), l'intensité de la tache centrale (de réflexion spéculaire) évolue sinusoidalement en fonction du taux de couverture, θ , du substrat. Elle est maximale quand le nombre n de monocouches déposées est entier mais elle passe par un minimum quand $\theta = n + 1/2$ (voir Fig. 33).

Pouvez-vous expliquer simplement ce résultat en supposant que l'angle α d'incidence par rapport à la surface est quelconque.

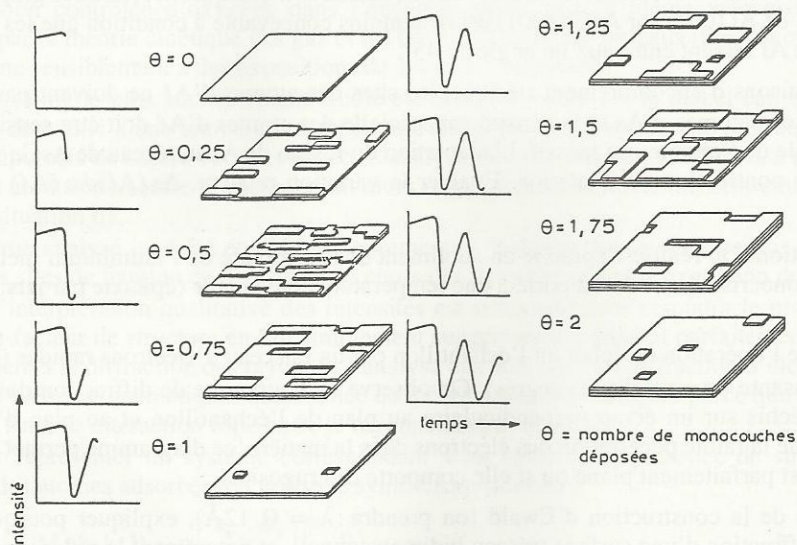


Fig. 33

• Solution :

1°) Voir Fig. 34 (à gauche)

On notera que la face (001) d'un cristal cubique à faces centrées présente des nœuds distribués suivant un réseau carré centré de côté « a » mais qu'un tel réseau n'est pas un réseau de Bravais à 2 dimensions (voir Ex. n°17). Le réseau de Bravais est carré simple de maille $a/\sqrt{2}$ dont les côtés, pour As Ga, sont parallèles aux axes $[110]$ et $[\bar{1}10]$.

2°) Voir Fig. 34 à droite.

Les atomes d'Al doivent s'insérer entre les atomes d'As tout en faisant en sorte que les densités superficielles d'Al et d'As soient sensiblement conservées : $n_s(\text{Al})/n_s(\text{As}) = a^2(\text{AsGa})/a^2(\text{Al}) = 1,936 \approx 2$. Les atomes d'Al sur la face (001) de As Ga, forment un réseau carré simple de maille $a(\text{Al})/\sqrt{2}$, les arêtes de ce réseau sont // aux axes $[100]$ et $[010]$ de As Ga et elles font donc un angle de 45° avec leurs homologues du réseau de l'arsenic.

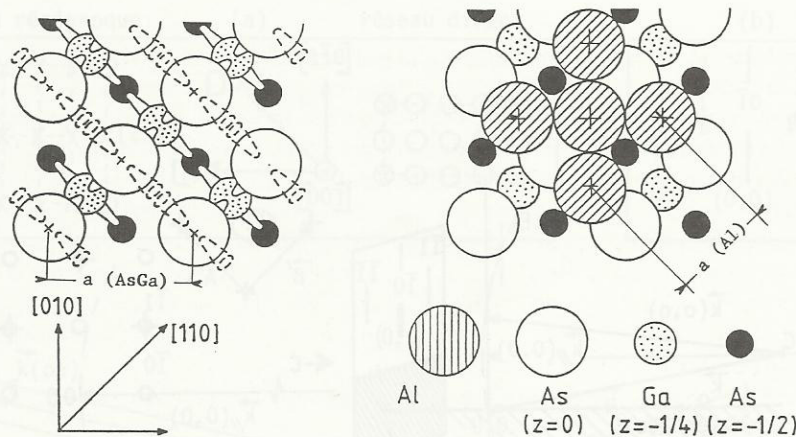


Fig. 34

Dans l'aluminium massif la distance qui sépare 2 atomes en contact était $a(\text{Al})/\sqrt{2} = 2,864\text{\AA}$ alors que dans la couche épitaxiée, cette distance est $a(\text{As Ga})/2 = 2,817\text{\AA}$. Le réseau d'Al épitaxié est contraint $\Delta a/a \approx -1,6\%$.

3°) a. Le réseau réciproque d'un réseau bidimensionnel est un réseau formé de tiges perpendiculaires à la surface (voir Ex. I n°19 et problème précédent).

Dans le plan de l'échantillon, la trace de ce réseau est un réseau carré caractérisé par $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 2\pi/d$. Pour la face (001) de AsGa, $|\vec{A}| = \frac{2\pi}{a(\text{As Ga})/\sqrt{2}} \approx 1,57\text{\AA}^{-1}$, sa direction est parallèle à la rangée [110].

Pour l'aluminium épitaxié sur cette face, $|\vec{A}'| = 2,23\text{\AA}^{-1}$, ($\vec{A}' \parallel [100]$). Le rayon de la sphère d'Ewald, $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda \approx 52\text{\AA}^{-1}$ est plus de 20 fois plus grand que la longueur des vecteurs de base du réseau réciproque.

Compte tenu de cette différence de dimension, à incidence rasante la sphère d'Ewald sera pratiquement tangente à la tige passant par l'origine du réseau réciproque. La tache, OO, de réflexion spéculaire aura donc une forme allongée ; elle sera contenue dans le plan d'incidence, son grand axe étant perpendiculaire au plan de l'échantillon (voir la représentation du plan d'incidence donnée par la fig. 35). Si la surface était rugueuse, les électrons rasants traverseraient les petits cristaux pris matiques pour donner un diagramme de diffraction formés de points parce que le réseau réciproque serait lui-même formé de points et non de tiges car il serait relatif à un réseau tridimensionnel. En particulier les points situés sur la normale à la surface au point OO (Fig. 35) seraient équidistants de $2\pi/c$ et ne formeraient pas une tige continue.

3°) b) La Fig. 36 représente la trace des différents nœuds des réseaux réciproques dans le plan de l'échantillon.

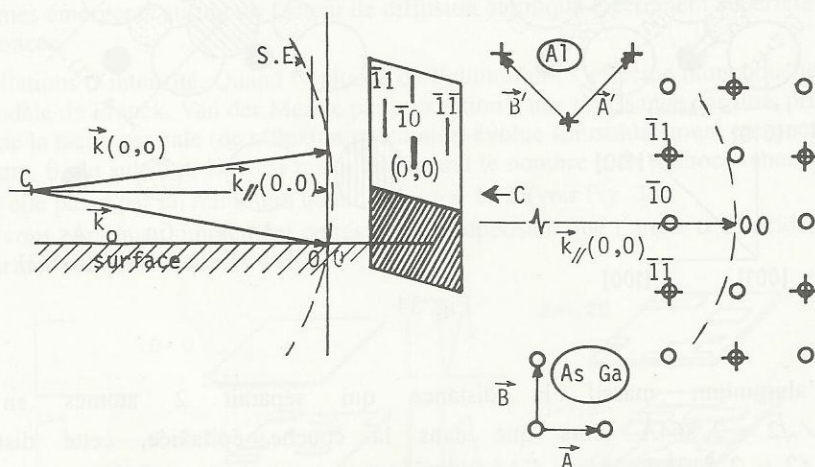


Fig. 35 et Fig. 36

On visualisera sur l'écran les intersections de la sphère d'Ewald avec les différentes tiges du réseau réciproque [à condition que les directions ainsi définies soient contenues dans l'angle solide utile, c'est-à-dire l'angle solide sous lequel le point symétrique (+ à la surface de l'échantillon) de la source d'électrons voit la partie utile de l'écran]. Pour l'arsenic et l'aluminium, il s'agit de 2 taches symétriques $\bar{1}1$ et $\bar{1}\bar{1}$ (en utilisant les vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$ du réseau bidimensionnel de l'arsenic sur la face (001) de GaAs). En outre, pour l'arsenic, la tache $\bar{1}0$ située au-dessous de la tache de réflexion sélective apparaît (alors qu'elle est interdite pour l'aluminium).

Par rapport à la direction de $\vec{k}(0,0)$, les écarts angulaires, β , de ces 2 taches symétriques (communes aux deux diagrammes) seront sensiblement donnés par $\beta \approx \text{tg} \beta = \frac{|\vec{A}|}{|\vec{k}_0|} = 0,03 \text{ rd} = 1^\circ,73$.

4°) La figure 37a représente le réseau direct et le réseau réciproque de la face (001) reconstruite, de As Ga.

L'allure du diagramme de diffraction, conditionnée par le réseau réciproque, va présenter des taches supplémentaires liées à la reconstruction. Le faisceau incident contenant l'axe $[110]$, c'est essentiellement la périodicité d'ordre 2 le long de l'axe $[1\bar{1}0]$ qui va apparaître sous forme de 2 taches satellites moins intenses situées en particulier entre les taches ($\bar{1}1$) et ($\bar{1}0$) d'une part et les taches ($\bar{1}0$) et ($\bar{1}\bar{1}$) d'autre part (taches marquées B sur la Fig. 37b). Une rotation azimuthale de l'échantillon de 90° provoquerait l'apparition de 3 taches satellites équidistantes entre les taches principales ($\bar{1}1$) et ($\bar{1}0$) au lieu d'une seule.

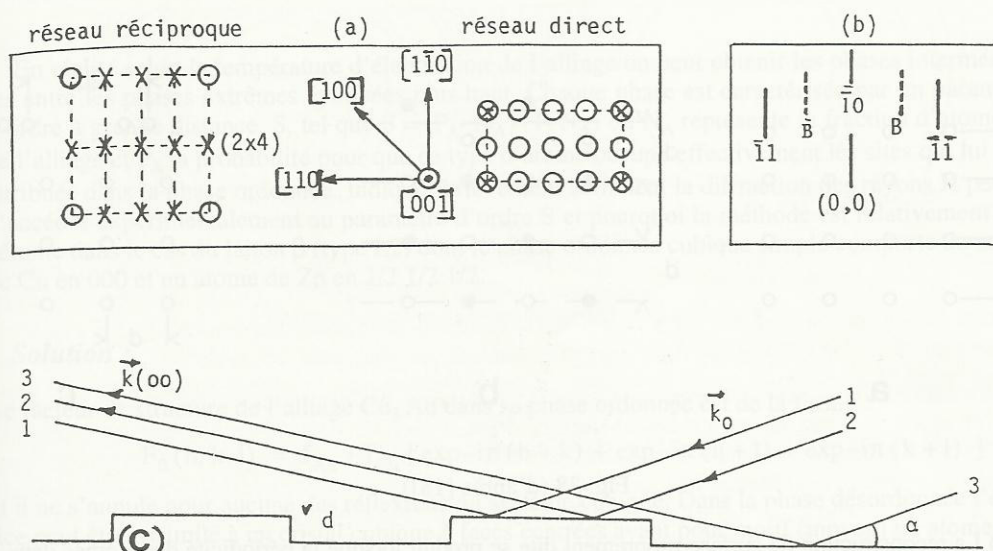


Fig. 37

5°) Les rayons spéculairement réfléchis par les terrasses sont tous en phase puisqu'ils ont une différence de marche nulle entre eux (rayons 1 et 2 de la Fig. 37c). Par contre, la différence de marche entre un rayon réfléchi par une terrasse d'une part et par une vallée d'autre part (rayons 1 et 3) est $2d \sin \alpha$. Or α , l'angle d'incidence rasante, ne peut être en position de Bragg que de façon purement accidentelle. Les interférences entre ces rayons sont destructives et l'effet d'autant plus marqué que α sera proche de $2d \sin \alpha = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ —formule simplifiée qui ne tient pas compte des effets de réfraction dus au potentiel interne—. Ajouté à des effets d'ombre purement géométriques, c'est au moins ainsi que Van Hove et al. expliquent ce phénomène spécifique de la croissance couche par couche (Franck, Van der Merwe), et qui permet de contrôler le nombre de couches déposées (voir Surf. Sci. 168 - 1986 - 423 pour plus de détails sur ces oscillations ainsi que F. Turco et al. Revue de Physique Appliquée 22 - 1987 - 827).

Remarques finales

1°) En fait, même dans le cas d'une surface atomiquement plane, tous les électrons ne sont pas susceptibles d'interférer. Il faut qu'ils soient issus de la zone de cohérence (spatiale et temporelle) Δx , qui est limitée par la dispersion énergétique des faisceaux incidents $\Delta E/E$ et par la divergence du faisceau sur l'échantillon β_s . On obtient $\Delta x = \lambda/2\beta_s [1 + \Delta E/2E]^{1/2}$ soit typiquement $\approx 1000\text{\AA}$.

2°) La présence de la surface modifie la position normalement occupée par les atomes dans le réseau tridimensionnel. On distingue en fait trois types de déplacements illustrés sur la figure n°38.

a) La relaxation de surface se caractérise par une variation de l'écartement entre le dernier plan atomique et le plan sous-jacent.

Il peut s'agir de relaxation normale vers l'intérieur $d' < d$ ou vers l'extérieur $d' > d$, voire de relaxation parallèle à la surface.

b) L'ondulation de surface se manifeste dans les matériaux ionocovalents comme Ga As lorsque les anions et les cations subissent un déplacement vertical alterné (exemple As vers l'extérieur et Ga vers l'intérieur).

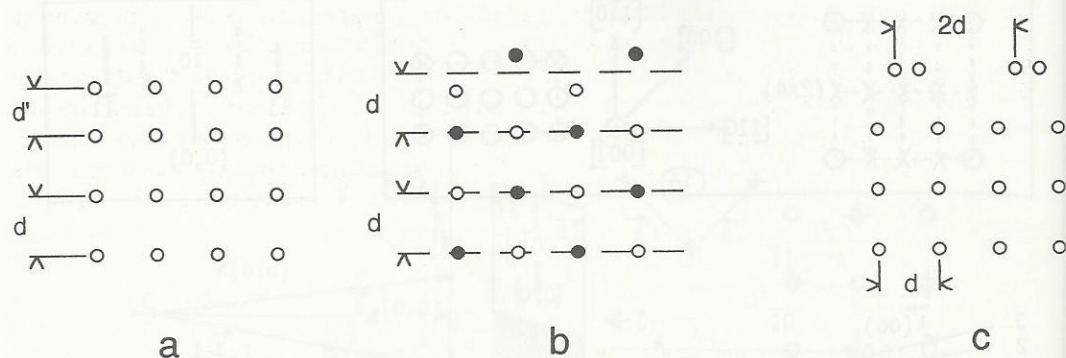


Fig. 38 (d'après [18]).

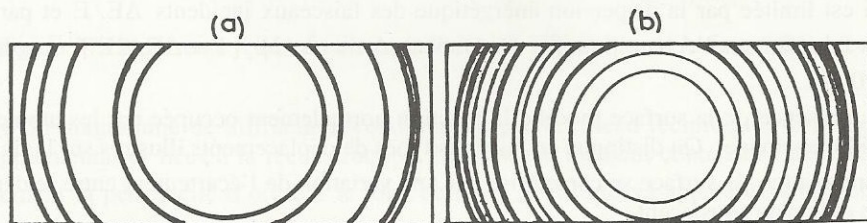
c) La reconstruction de surface proprement dite se produit lorsque la périodicité des atomes dans le plan de la surface n'est plus la même que celle du solide à 3 d. La situation évoquée dans la question n°4 combine en fait « reconstruction et ondulation ». Voir Noguera [18] pour plus de détail sur le point 2°.

3°) Outre son intérêt au plan fondamental pour la science des surfaces, l'épithaxie présente un intérêt capital au plan appliqué notamment pour l'industrie des semiconducteurs. Elle conditionne en effet la réalisation de la plupart des dispositifs intervenant en microélectronique et optoélectronique que qu'il s'agisse de contact métal-semiconducteur (contact ohmique ou diode Schottky) ainsi que des structures plus élaborées comme les super-réseaux à puits quantiques. (... Pb. 10 et Pb. V 9).

• Problème n°5 : Distinction entre alliages ordonnés et alliages désordonnés

Suivant les conditions d'élaboration, l'alliage Cu_3Au (type L 12) peut être obtenu dans la phase ordonnée ou désordonnée. La phase ordonnée correspond à un cristal cubique simple ayant un atome d'or en 000 et 3 atomes de cuivre respectivement en $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$ et $0 \ 1/2 \ 1/2$. Dans la phase désordonnée tous les sites précédents sont aléatoirement occupés soit par des atomes d'Or ($P_{\text{Au}} = 25\%$) soit par des atomes de cuivre ($P_{\text{Cu}} = 75\%$).

Etablir l'expression des facteurs de structure de chacune de ces deux phases. Indexer les anneaux relatifs aux diagrammes de poudre correspondants, diagrammes 39 a et b représentés sur les figures ci-dessous. Au préalable, on aura précisé quel diagramme correspond à la phase ordonnée.

Fig. 39 : Diagrammes de poudre de Cu_3Au

En réalité selon la température d'élaboration de l'alliage on peut obtenir les phases intermédiaires entre les phases extrêmes évoquées plus haut. Chaque phase est caractérisée par un paramètre d'ordre à grande distance, S , tel que $S = (P_A - N_A)/(1 - N_A)$ où N_A représente la fraction d'atomes A de l'alliage et P_A la probabilité pour que ce type d'atome occupe effectivement les sites qui lui sont attribués dans la phase ordonnée. Indiquer brièvement comment la diffraction des rayons X permet d'accéder expérimentalement au paramètre d'ordre S et pourquoi la méthode est relativement inopérante dans le cas du laiton β (type L2) dont la phase ordonnée cubique simple comporte un atome de Cu en 000 et un atome de Zn en $1/2 \ 1/2 \ 1/2$.

Solution :

Le facteur de structure de l'alliage Cu_3Au dans sa phase ordonnée est de la forme :

$$F_0(h, k, l) = f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}} \{ \exp -i\pi(h+k) + \exp -i\pi(h+l) + \exp -i\pi(k+l) \}$$

et il ne s'annule pour aucune des réflexions du système cubique. Dans la phase désordonnée l'édifice peut être assimilé à un cristal cubique à faces centrées ayant pour motif (moyen) un atome résultat de l'association de $3/4$ de Cu et de $1/4$ de Au. Le facteur de structure est alors :

$$F_D(h, k, l) = f_{(3\text{Cu} + \text{Au})/4} \{ 1 + \exp -i\pi(h+k) + \exp -i\pi(h+l) + \exp -i\pi(k+l) \}$$

Les réflexions pour lesquelles les indices h, k et l n'ont pas la même parité seront donc interdites et leur absence dans le diagramme expérimental sera donc caractéristique d'une phase désordonnée.

Les intensités attendues dans les 2 situations extrêmes se déduisent aisément du tableau donnant le facteur de structure des différentes réflexions.

Cu_3Au	Réflexions	$F_0(hkl)$ — Alliage ordonné	$F_D(hkl)$ — Alliage désordonné
	(100)	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0
	(110)	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0
	(111)	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$	$4f_{\frac{3\text{Cu}}{4} + \frac{1}{4}\text{Au}}$
	(200)	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$	$4f_{\frac{3\text{Cu}}{4} + \frac{1}{4}\text{Au}}$
	(210)	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0
	(211)	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0
	(220)	$f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$	$4f_{\frac{3\text{Cu}}{4} + \frac{1}{4}\text{Au}}$
	(221) (300) confondues	$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0
		$f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ (RS)	0

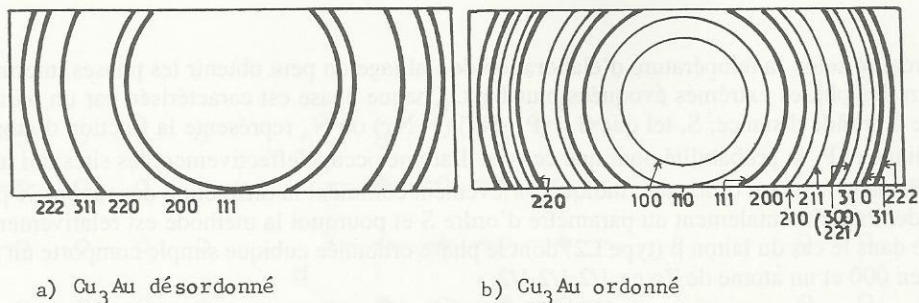


Fig. 40 : Indexation des anneaux de diffraction.

La mesure des intensités des raies normalement interdites par la structure complément désordonnée (et appelées raies de surstructure) permet donc d'accéder expérimentalement au paramètre d'ordre S de Bragg et Williams (paramètre qui varie entre 0 et 1 quand on passe de la phase désordonnée à la phase complément ordonnée). La diffraction des rayons X est relativement inopérante dans le cas du laiton β car les raies de surstructure (qui correspondent à $h + k + l$ impair) ont une amplitude très faible même pour la phase complètement ordonnée ($f_{\text{Zn}} - f_{\text{Cu}} \approx Z(\text{Zn}) - Z(\text{Cu}) = 30 - 29$). Dans un tel cas, déjà évoqué pour KCl (Pb. n°2), la diffraction des neutrons s'avère plus précise : voir Problème n°7.

• Problème n°6 : Etude radiocristallographique de l'alliage Au Cu

L'édifice cristallin relatif à la phase ordonnée de Au Cu (type L10) est représenté sur la figure 41.

1°) Décrire (réseau de Bravais et motif) cet édifice. Enumérer la séquence des premières réflexions non équivalentes relatives au réseau dans un ordre qui correspondrait à des angles de Bragg croissants. Donner l'expression du facteur de structure. En déduire la règle précisant l'amplitude des différentes réflexions (fortes, faibles, interdites?)

2°) La phase désordonnée de cet alliage est cubique ($c = a$) et les sites des atomes de cuivre et d'or désormais équivalents sont occupés de façon aléatoire par un type d'atome ou l'autre. Décrire le nouvel édifice cristallin. Enumérer l'ordre des premières réflexions non équivalentes autorisées (après avoir donc éliminé les réflexions interdites);

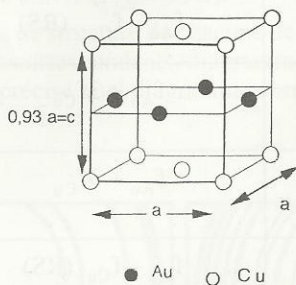


Fig. 41

◊ Solution :

1°) La maille représentée est une maille d'ordre 2 car si on prend l'origine sur un atome de Cu situé à un sommet, on constate que des nœuds du réseau sont aussi situés au centre des faces carrées.

Le réseau de Bravais tetragonal (ou quadratique) à 2 bases centrées (c) n'existant pas, la description correcte de l'édifice est : réseau quadratique avec $a' = a\sqrt{2}/2$, $c' = c$; motif 1 Cu en 000, 1 Au en $1/2 \ 1/2 \ 1/2$.

Les distances entre les plans inter réticulaires sont données par $d_{hkl} = \left[\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{a'^2} + \frac{l^2}{c'^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$ et permettent d'établir l'ordre des réflexions non équivalentes classées par valeurs de θ croissantes, soit $d(hkl)$ décroissant, : (001), (100), (101), (111), (002) etc.

Toutes les réflexions sont autorisées et celles telles que $h + k + l$ impair seront moins intenses que les autres. Toutefois, en anticipant sur la description de la phase désordonnée cfc on pourrait aussi décrire l'édifice représenté comme étant quadratique avec $a' = a$, $c' = c$ dont le motif serait : 2 Cu en 000 et $1/2 \ 1/2 \ 0$; 2 Au en $1/2 \ 0 \ 1/2$ et $0 \ 1/2 \ 1/2$.

La séquence des réflexions non équivalentes serait alors (100), (001), (110), (101), (111), (200), (002), (210), (201), (102), (211), (112)...

Le facteur de structure correspondrait à l'expression :

$$F(h, k, l) = f_{Cu} (1 + e^{-i\pi(h+k)}) + f_{Au} (e^{-i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)})$$

et les réflexions interdites correspondraient à des valeurs de h et de k ayant des parités différentes. De plus les réflexions correspondant à h, k et l de même parité seraient fortes ($F_M = 2f_{Cu} + 2f_{Au}$) alors que les réflexions telles que l a une parité différente de celle de h et k seraient faibles ($F_m = 2f_{Cu} - 2f_{Au}$).

La séquence des réflexions autorisées s'établirait ainsi : (001) et (110) : F_m puis (111), (200) et (002) : F_M ; (201) (112) : F_m ; (220) et (202) : F_M etc.

On retrouverait bien sûr, le même espace réciproque avec la même géométrie (si on a pris soin d'effacer les réflexions interdites) et les mêmes intensités aux mêmes angles de Bragg car la nature se moque de la façon dont nous décrivons. Par contre l'indexation des nœuds serait différente puisque les repères $\vec{a}, \vec{b}$ dans le plan carré ayant changé, les orientations de $\vec{B}, \vec{A}$ auraient changé en conséquence.

2°) La phase ordonnée est cfc avec un atome $\frac{Cu}{2} + \frac{Au}{2}$ en 000.

Les réflexions pour lesquelles h, k et l n'ont pas la même parité sont interdites.

La séquence des réflexions autorisées est (111), (200), (220), (311), (222) etc. Par rapport à la description des réflexions relative à la maille quadratique d'ordre 2, on observera que la séquence obtenue ici résulte de la disparition des réflexions antérieurement faibles et de la condensation en une seule réflexion de 2 réflexions initialement non équivalentes (exemple 200 et 002).

• Problème n°7 : Diffraction des neutrons par le diamant

La figure ci-dessous représente l'adaptation d'un diagramme de diffraction de neutrons par le diamant (c.f.c. avec 2 atomes de C en 0, 0, 0 et $1/4, 1/4, 1/4$; maille $a = 3,56 \text{ \AA}$ - voir fig. 1d).

Corrigée de facteurs expérimentaux et des effets liés à la température, elle représente de fait la variation angulaire des intensités diffusées en considérant, ici, qu'elles sont uniquement proportionnelles au carré du facteur de structure $F(h, k, l)$.

- Indexer les 3 réflexions représentées sur la figure.
- Justifier le fait qu'elles ont un poids inégal.
- En déduire la longueur d'onde associée, λ , et l'énergie cinétique E_c (en eV) des neutrons incidents.

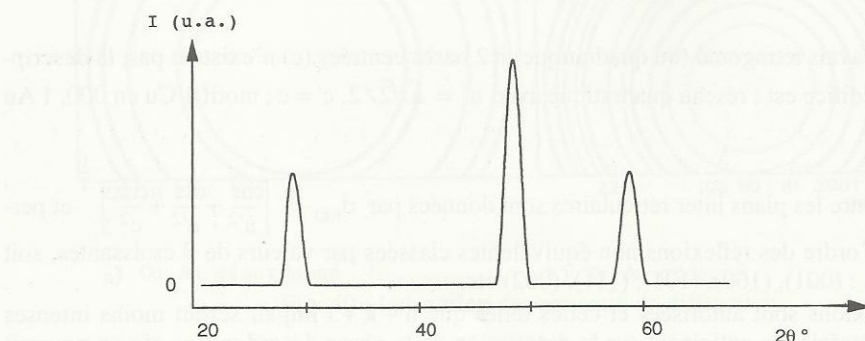


Fig. 42

Par rapport à la diffraction des rayons X mise en œuvre avec des longueurs d'onde comparables (cf Fig. 26, Pb 2) on peut observer que le facteur de diffusion atomique des neutrons, $f(n)$ ne dépend pas de θ . Que vous inspire cette remarque?

(M, h, e).

◊ **Solution :**

$$F(h, k, l) = \underbrace{f_c \left(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right)}_{\text{motif}} \underbrace{\left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right)}_{\text{Réseau c.f.c.}}$$

L'ordre des 3 premières réflexions autorisées est (111), (220) et (311) -cf Fig. 25-. En intensité, leur poids est donné par $F(h, k, l) \times F^*(h, k, l)$ soit respectivement : $2(4f_c)^2$, $(8f_c)^2$ et $2(4f_c)^2$, le coefficient 2 provenant de $(1+i)(1-i)$. L'angle $2\theta_{311}$ est sensiblement égal à 58° .

— La loi de Bragg pour cette réflexion conduit à $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$

$$\lambda = h/Mv; E_c = (1/2) Mv^2 = h^2/2M\lambda^2 \text{ soit } E(\text{eV}) = [0,28/\lambda (\text{\AA})]^2$$

$$E = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV.}$$

— Le facteur de diffusion atomique des neutrons est isotrope parce que les neutrons (neutres) n'interagissent pas avec les électrons (comme le font les rayons X) mais ici avec le noyau atomique. La dimension de ce noyau est petite devant λ alors que la taille du cortège électronique est comparable à λ . La composition des phases qui est prise en compte dans le facteur de diffusion atomique des rayons X (voir problème n°2) n'a pas de raison d'être pour les neutrons thermiques.

Commentaires sur la diffraction des neutrons (Prix Nobel 1994).

Les neutrons considérés ici sont appelés thermiques car leur énergie est de l'ordre de $k_B T$ (soit $25 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ à l'ambiante); ils sont fournis par des réacteurs nucléaires comme celui de l'Institut Langevin Laüe à Grenoble.

En diffraction cristalline et par rapport aux rayons X, l'intérêt de leur mise en œuvre réside dans le fait que l'amplitude diffusée par un atome ne présente pas de corrélation avec son numéro atomique (alors qu'elle est $\approx$ proportionnelle à Z pour les rayons X). Ainsi l'amplitude diffusée par les éléments légers comme H, C est comparable à celle des autres éléments et qu'elle peut être significativement différentes pour 2 éléments voisins.

Les applications de la diffraction neutronique concernent donc l'analyse structurale de matériaux comme les polymères (C-H) ou des alliages de type CuZn (qui donnaient lieu en diffraction des

rayons X à certaines réflexions de trop faible amplitude même dans leur phase ordonnée : $f_{\text{Cu}} - f_{\text{Zn}}$ car $Z = 28$ et $Z = 29$; voir Pb n°5 et aussi Pb n°2 pour KCl.

Le neutron est aussi doté d'un spin $\pm 1/2$ ce qui lui permet d'interagir avec les moments magnétiques des atomes (dans une interaction cette fois non ponctuelle) et conduit à leur emploi pour l'analyse des structures magnétiques (ferro, ferri, antiferro etc). C.G. Shull a obtenu le prix Nobel de Physique en 1994 pour des travaux de ce type — voir Problème n°11 pour plus de détails —.

A ces interactions élastiques (sans changement de λ et donc cohérentes) s'ajoutent des interactions avec échange d'énergie avec les phonons et les magnons (voir Pb III 7 pour ces interactions inélastiques) et dont l'étude valut à BN Brockhouse de partager le prix Nobel avec Shull.

• Problème n° 8 : Diffraction des structures modulées. Application aux ondes de densité de charge

On considère une rangée atomique comportant N atomes équidistants de « a » (N est pair, très grand). La charge électronique portée par chaque atome est la somme d'un terme commun à tous les atomes et d'un terme variant sinusoidalement avec la position, dans la rangée, de l'atome considéré (la périodicité de cette modulation est « d » ($> a$)). Pour l'atome en position ma , le facteur de diffusion atomique sera donc donné par l'expression :

$$f(\vec{m}\vec{a}) = f_1 + f_2 \cos \vec{q} \cdot \vec{m}\vec{a}$$

dans laquelle : $|\vec{q}| = 2\pi/d$ et $\vec{q} // \vec{a}$.

1°) En prenant en compte le terme de déphasage, $e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}$, établir l'expression donnant l'amplitude diffusée par les N atomes dans la direction $\vec{k}$ quand ces atomes sont soumis à un rayonnement incident de vecteur d'onde $\vec{k}_0$ ($|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ et $\Delta\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}$). En déduire les conditions imposées à $\Delta\vec{k}$ pour que l'amplitude diffusée résultante ne soit pas nulle. Représentation dans l'espace réciproque.

Vérifier que quand la modulation est nulle, on retrouve bien les conditions habituelles de diffraction $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$ et montrer que la présence de la modulation induit l'existence de raies satellites dans le diagramme de diffraction. (conseil : exprimer le cosinus en utilisant la notation d'Euler).

2°) On considère l'hypothèse $d = 2a$. Où se situent les raies satellites? Quelle est leur amplitude? Quelle est l'amplitude des raies principales? Comparer avec le résultat établi directement à l'aide du facteur de structure d'une rangée d'atomes alternés. Considérer en particulier les résultats relatifs à $|\Delta\vec{k}| = 2\pi/a$ et $|\Delta\vec{k}| = \pi/a$.

3°) La modulation sinusoidale a une période incommensurable avec la période du réseau : d/a est irrationnel.

Dans le cas de la chaîne considérée, préciser la position des raies satellites par rapport aux raies principales pour $d/a = 3,6$.

Dans un cristal lamellaire de type « graphite » (cf. Ex. I. 17) on considère une onde de densité de charge de la forme $\Delta\rho(\vec{r}) = \Delta\rho(\cos \vec{q}_1\vec{r} + \cos \vec{q}_2\vec{r} + \cos \vec{q}_3\vec{r})$ et incommensurable ; représenter schématiquement l'allure du diagramme de diffraction (ou du réseau réciproque) obtenu par transmission d'électrons à incidence normale sachant que $|q_1| = |q_2| = |q_3| = 2\pi/3,6a$; que ces 3 vecteurs sont co-planaires (plan des couches) à 120° les uns des autres et dirigés parallèlement aux axes principaux du réseau.

◊ **Solution :**

$$1^\circ) A = \sum_{m=1}^N f(m\vec{a}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot m\vec{a}}$$

En développant $f(m\vec{a})$, on obtient un premier terme, $\sum_{m=1}^N f_1 e^{-i\Delta\vec{k} \cdot m\vec{a}}$, qui correspond à l'amplitude diffusée par le réseau non perturbé. Cette amplitude sera non nulle (et égale à Nf_1) uniquement quand $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$ (n entier). C'est la condition habituelle $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ (voir résumé de cours).

En utilisant les notations d'Euler, le 2ème terme se réduit à :

$$\sum_{m=1}^N (f_2/2) (e^{i\vec{q} \cdot m\vec{a}} + e^{-i\vec{q} \cdot m\vec{a}}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot m\vec{a}}$$

Il sera non nul pour $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q}) \cdot \vec{a} = 2\pi n$. Les amplitudes des raies satellites correspondantes seront alors égales à $Nf_2/2$.

La figure 43 représente la distribution électronique dans l'espace direct (en haut) et l'amplitude pondérée des taches de diffraction dans l'espace réciproque (en bas).

Pour les raies principales, $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$ correspond à $\Delta k_{//} = n2\pi/a$ (avec $\Delta k_{//}$ projection de $\Delta\vec{k}$ sur l'axe $Ox \parallel \vec{a}$).

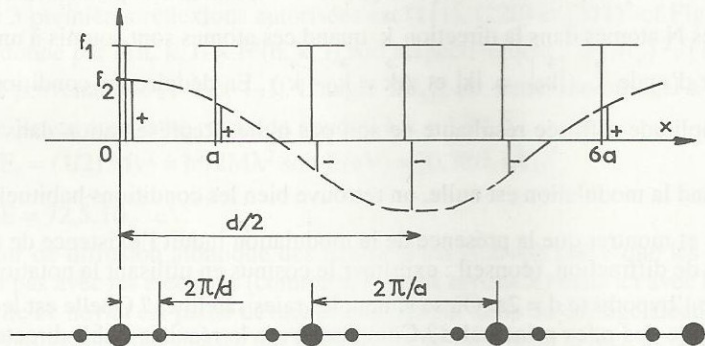


Fig. 43

Pour les raies satellites, $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q}) \cdot \vec{a} = 2\pi n$ conduit à $\Delta k_{//} \cdot a = 2\pi n \mp 2\pi a/d$. Ces raies, de poids $Nf_2/2$, disparaissent quand f_2 est nul.

2°) Dans l'hypothèse où $d = 2a$, les raies satellites adjacentes vont se rejoindre et se confondre. Leur amplitude sera Nf_2 . L'amplitude des raies principales n'a pas changée.

Ce résultat peut être obtenu directement en considérant qu'il s'agit désormais d'un réseau de maille $d = 2a$ constitué d'un atome Z_1 en O tel que $f_{Z_1} = f_1 + f_2$ et d'un atome Z_2 , en position $1/2$ (de d), tel que $f_{Z_2} = f_1 - f_2$.

Ce n'est autre que la situation étudiée dans l'exercice I. 18. Il y a $N/2$ motifs et le pas du réseau réciproque est π/a . L'amplitude affectée aux nœuds pairs (tels que $\Delta k_{//} = 2\pi/a$, par exemple) sera

2°) Dans le cas du composé ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, expliciter l'expression générale de $F(hkl)$ et indiquer l'évolution de $F(200)$ en fonction de x . Remarque.

Solution :

$$1^\circ) F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp -i2\pi (hu_j + kv_j + lw_j), \text{ soit ici :}$$

$$F(h, k, l) = \left(f_{\text{As}} + f_{\text{Al}} e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \sum_{j'} \exp -i2\pi (hu_{j'} + kv_{j'} + lw_{j'}).$$

Le terme $\left(\right)$ représente la contribution du motif et le terme $\sum_{j'}$, celle du réseau c.f.c avec $u_{j'}, v_{j'}, w_{j'} = (000), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 1/2 \ 1/2) \text{ et } (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Les réflexions pour lesquelles h, k et l n'ont pas la même parité sont interdites, d'où le tableau :

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	Fig. 44
$F(h, k, l)$	$f_{\text{As}} + if_{\text{Al}}$	$f_{\text{As}} - f_{\text{Al}}$	$f_{\text{As}} + f_{\text{Al}}$	$f_{\text{As}} - if_{\text{Al}}$	$f_{\text{As}} - f_{\text{Al}}$
AlAs	$33 + i \ 13$	20	46	$33 - i \ 13$	20
GaAs	$33 + i \ 31$	2	64	$33 - i \ 31$	2

Quand on a affaire au silicium, outre les réflexions interdites par le réseau c.f.c, seront interdites les réflexions telles que $h + k + l = 2 + 4n$, à cause des 2 atomes identiques constituant le motif comme les réflexions (200) et (222) par exemple (cf. Pb n°1)

$$2^\circ) F(h, k, l) = \left(f_{\text{As}} + [xf_{\text{Ga}} + (1-x)f_{\text{Al}}] e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \sum_{j'}$$

$F(200) = f_{\text{As}} - xf_{\text{Ga}} - (1-x)f_{\text{Al}}$. Quand x passe de 0 à 1, $F(200)$ va décroître linéairement de 20 à 2 (la réflexion 200 de GaAs est presque interdite). La mesure de l'intensité de cette réflexion (FF^x) doit permettre l'évaluation de x et donc d'établir la composition du semiconducteur ternaire.

(... Ex. V. 30)

• Problème n°10 : Facteur de structure des super-réseaux

On considère un cristal unidimensionnel, infini, de maille $d = Na$ dont le motif est constitué par N atomes chimiquement différents mais équidistants de « a » (le facteur de diffusion atomique de l'atome en position j sera f_j).

1°) Comment se simplifie dans ce cas, l'expression générale du facteur de structure $F(h, k, l)$.

2°) En fait le motif est constitué de N_1 atomes de l'espèce A ($f_j = f_A$) suivis de N_2 atomes de l'espèce B ($f_j = f_B$) de telle manière que l'édifice cristallin est désormais un super-réseau unidimensionnel (avec $N = N_1 + N_2$).

Après avoir effectué les sommes apparaissant dans $F(h)$, reformuler $F(h)$ en fonction de f_A , f_B et $\alpha = \exp -i(h2\pi/N)$.

3°) Préciser l'expression de $F(h)$ dans les 3 hypothèses suivantes:

a) $h = nN$ (n entier)

b) $h = nN/N_1 \neq n'N$

c) $h = (2n + 1)N/2$, N étant pair et N_1 impair.

4°) Expliciter l'ordre (h) des réflexions interdites quand $N_1 = N_2$ puis $N_1 = N_2/2$.

Vérifier la validité des résultats obtenus dans le cas simple où $N_1 = N_2 = 1$.

Des résultats établis en 3° déduire qu'à partir de l'ordre des réflexions maximales et des réflexions interdites, il est théoriquement possible de déterminer N_1 et N_2 .

5°) Dans le cas général, exprimer la quantité FF^x qui conditionne l'intensité des rayons X diffractés par un tel édifice. On supposera pour simplifier que f_A et f_B sont réels et on exprimera le résultat en fonction des fonctions trigonométriques de l'angle $2\pi/N$ de ses multiples ou sous-multiples. Dans l'hypothèse où $N_1 = N_2 = N/2$, donner la loi de variation de l'intensité des premières réflexions autorisées quand N est très grand devant l'ordre des réflexions.

6°) Dresser un tableau comparatif donnant l'intensité des réflexions $1 \leq h \leq 13$ pour les 3 cas de figures suivants :

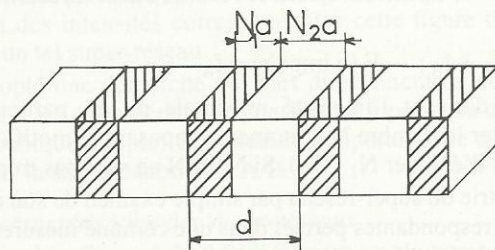
$\alpha) N_1 = N_2 = 6$; $\beta) N_1 = 5$; $N_2 = 7$; $\gamma) N_1 = 6$; $N_2 = 7$

avec $f_A = 3 f_B$. Remarques.

7°) L'édifice cristallin, désormais tridimensionnel, se déduit de la rangée décrite en 2° par des translations perpendiculaires à cette rangée du type $n\vec{a} + m\vec{b}$ ($\vec{a}$ suivant y , $\vec{b}$ suivant z avec $\vec{a} = \vec{b}$) de telle manière que le cristal résultant est constitué par l'empilement de N_1 couches atomiques de l'élément A (c.s de maille a) suivies de N_2 couches de l'élément B, cette structure se répétant à l'infini — voir figure —

Quelle est l'expression générale du facteur de structure de ce super-réseau? Y a-t-il un changement significatif par rapport à la situation à une dimension.

8°) Représenter l'allure du diagramme de diffraction du super-réseau en se limitant au plan xOy . Partant de la représentation du réseau réciproque on affectera à chaque nœud une tache dont la taille sera proportionnelle à l'intensité des rayons X diffusés par les plans réticulaires de même indice dans l'hypothèse où $N_1 = N_2 = 6$.



• **Solution :**

1°) L'expression générale (à 3d) du facteur de structure

$$F(h, k, l) = \sum f_j \exp -i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)$$

prend ici la forme

$$F(h) = \sum_{j=0}^{N-1} f_j \exp -i2\pi(hj/N)$$

car en coordonnées réduites (unité $d = Na$) la position de l'atome j est $u_j = j/N$.

2°) Appliqué à un motif composé de N_1 atomes A suivis de N_2 atomes B, la forme de $F(h)$ devient :

$$F(h) = f_A \sum_{j=0}^{N_1-1} \exp -i2\pi h(j/N) + f_B \sum_{j=N_1}^{N-1} \exp -i2\pi(j/N)$$

En effectuant la somme des 2 progressions géométriques de raison $\alpha = e^{-ih\Phi}$ avec $\Phi = 2\pi/N$, on obtient :

$$F(h) = f_A \frac{1 - \alpha^{N_1}}{1 - \alpha} + f_B \alpha^{N_1} \frac{1 - \alpha^{N_2}}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Cette forme est indéterminée (0/0) quand $\alpha = 1$ (voir 3°a) sinon elle peut s'écrire (car $\alpha^N = 1$) :

$$F(h) = (f_A - f_B) (1 - \alpha^{N_1}) / (1 - \alpha) \quad (2)$$

3°) a) Quand l'ordre des réflexions h est tel que $h = nN$ (n entier) l'expression (1) est indéterminée (0/0). On lève l'indétermination en effectuant le rapport des dérivées (par rapport à n ou h). On obtient : $F(h = nN) = N_1 f_A + N_2 f_B$.

L'amplitude des réflexions est maximale (en particulier pour $h = N$).

b) Quand $h = n N/N_1 \neq kN$, le numérateur s'annule sans annuler le dénominateur (exp. 2).

Les réflexions correspondantes sont interdites.

c) Quand N_1 est impair et N pair, l'expression 2 de $F(h)$ se simplifie — $F(h) = f_A - f_B$ — pour $h = (2n+1) N/2$ car les exponentielles sont égales à -1.

4°) Quand $N_1 = N_2$, les réflexions paires seront interdites (voir 3°b) à l'exclusion de la réflexion $h = n(N_1 + N_2)$ qui, elle, sera maximale (voir 3°a).

Quand $N_1 = N_2/2 = N/3$, les réflexions h multiples de 3 seront interdites (à l'exclusion des réflexions multiples de N).

Dans le cas où $N_1 = N_2 = 1$, on retrouve bien le résultat établi directement dans l'exercice I-18 à savoir :

$$F(h \text{ pair}) = f_A + f_B; \quad F(h \text{ impair}) = f_A - f_B.$$

L'ordre des réflexions donnant l'intensité maximale (et en particulier la première de ces réflexions) permet de trouver le nombre N d'atomes composant le motif (3°a) alors que l'ordre des réflexions interdites permet d'évaluer N_1 (3°b). Si N_1 et N ne sont pas trop élevés, il est donc possible de déterminer la géométrie du super-réseau par simple examen de son diagramme de diffraction. L'analyse des intensités correspondantes permet dans une certaine mesure d'effectuer l'analyse chimique (par l'intermédiaire de f_A et f_B qui sont sensiblement proportionnels à $Z(A)$ et $Z(B)$ — voir Pb n°9 —.

5°) En multipliant par les grandeurs conjuguées, les fonctions du type $1 - e^{i\Phi}$ deviennent $2 - e^{i\Phi} - e^{-i\Phi} = 2 - 2\cos\Phi = 4\sin^2(\Phi/2)$ d'où $F(h) \cdot F^*(h) = \frac{(f_A - f_B)^2 \sin^2(N_1 h \pi / N)}{\sin^2(h \pi / N)}$, résultat qui ne s'applique que dans l'hypothèse où il n'y a pas d'indétermination : $h \neq nN$. Dans l'hypothèse inverse : $F(h) F^*(h = nN) = (N_1 f_A + N_2 f_B)^2$.

Quand le nombre d'atomes constituant le super-réseau est grand et que les sous-couches ont la même épaisseur, l'intensité des premiers ordres de réflexion obéit à :

$$F(h) \cdot F^*(h) \equiv \frac{N^2}{h^2 \pi^2} (f_A - f_B)^2$$

Seuls les ordres impairs sont autorisés et leur intensité décroît comme $1/h^2$.

6°) Voir tableau (unité f_B^2).

h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$N_1 = N_2 = 6$	60	0	8	0	4,3	0	4,3	0	8	0	60	580	60
$N_1 = 5$ $N_2 = 7$	56	4	4	4	0,3	4	0,3	4	4	4	56	484	56
$N_1 = 6$ $N_2 = 7$	51	1,4	8	1,3	3	1,8	1,8	3	1,3	9	1,4	51	625

Cette application numérique confirme l'analyse générale effectuée en 3°, à savoir que l'observation des intensités diffractées permet de déduire les nombres N_1 et N_2 de couches constituant le super-réseau. En particulier l'ordre pour lequel l'intensité est maximale permet de déterminer $N = N_1 + N_2$ ($h = 12$ pour α et β ; $h = 13$ pour γ). En outre, les réflexions paires (excepté $h = nN$) sont interdites quand $N_1 = N_2$.

7°) En termes cristallographiques, la (super) maille est quadratique ($d = Na$; $b = c = a$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans cette super maille les coordonnées v_j et w_j sont telles que $v_j = w_j = 0$ d'où $F(h, k, l) = F(h)$ quelles que soient les valeurs particulières prises par k et l .

8°) Le super-réseau réciproque peut être construit à partir de 3 vecteurs $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ orthogonaux et tels que : $|\vec{B}| = |\vec{C}| = 2\pi/a$; $|\vec{A}| = 2\pi/d$. En se limitant au plan (A, B) les nœuds successifs le long des rangées ($h, 0$) seront donc N fois plus resserrés que les nœuds successifs le long des rangées ($0, k$).

La figure 45 représente une partie du réseau réciproque correspondant. Ayant pondéré les nœuds de ce réseau en fonction des intensités correspondantes cette figure donne aussi l'allure du diagramme de diffraction d'un tel super-réseau.

N.B. : Nous avons adopté une démarche qui part directement du super-réseau pour aboutir au diagramme de diffraction. Une autre démarche consisterait à partir du diagramme de diffraction du réseau élémentaire (ici cubique simple) et à étudier l'apparition de raies satellites associées à la super périodicité créée par la stratification A/B/A/B.

Commentaires sur la caractérisation des super-réseaux

Les structures multicouches (N_1 couches de l'élément ou du composé A, N_2 couches de l'élément ou du composé B) sont des structures préparées par évaporation séquentielle des constituants

5°) En multipliant par les grandeurs conjuguées, les fonctions du type $1 - e^{i\Phi}$ deviennent $2 - e^{i\Phi} - e^{-i\Phi} = 2 - 2\cos\Phi = 4\sin^2(\Phi/2)$ d'où $F(h) \cdot F^*(h) = \frac{(f_A - f_B)^2 \sin^2(N_1 h \pi / N)}{\sin^2(h \pi / N)}$, résultat qui ne s'applique que dans l'hypothèse où il n'y a pas indétermination : $h \neq nN$. Dans l'hypothèse inverse : $F(h) F^*(h = nN) = (N_1 f_A + N_2 f_B)^2$.

Quand le nombre d'atomes constituant le super-réseau est grand et que les sous-couches ont la même épaisseur, l'intensité des premiers ordres de réflexion obéit à :

$$F(h) \cdot F^*(h) \cong \frac{N^2}{h^2 \pi^2} (f_A - f_B)^2$$

Seuls les ordres impairs sont autorisés et leur intensité décroît comme $1/h^2$.

6°) Voir tableau (unité f_B^2).

h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$N_1 = N_2 = 6$	60	0	8	0	4,3	0	4,3	0	8	0	60	580	60
$N_1 = 5$ $N_2 = 7$	56	4	4	4	0,3	4	0,3	4	4	4	56	484	56
$N_1 = 6$ $N_2 = 7$	51	1,4	8	1,3	3	1,8	1,8	3	1,3	9	1,4	51	625

Cette application numérique confirme l'analyse générale effectuée en 3°, à savoir que l'observation des intensités diffractées permet de déduire les nombres N_1 et N_2 de couches constituant le super-réseau. En particulier l'ordre pour lequel l'intensité est maximale permet de déterminer $N = N_1 + N_2$ ($h = 12$ pour α et β ; $h = 13$ pour γ). En outre, les réflexions paires (excepté $h = nN$) sont interdites quand $N_1 = N_2$.

7°) En termes cristallographiques, la (super) maille est quadratique ($d = Na$; $b = c = a$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans cette super maille les coordonnées v_j et w_j sont telles que $v_j = w_j = 0$ d'où $F(h, k, l) = F(h)$ quelles que soient les valeurs particulières prises par k et l .

8°) Le super-réseau réciproque peut être construit à partir de 3 vecteurs $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ orthogonaux et tels que : $|\vec{B}| = |\vec{C}| = 2\pi/a$; $|\vec{A}| = 2\pi/d$. En se limitant au plan (A, B) les nœuds successifs le long des rangées (h, 0) seront donc N fois plus resserrés que les nœuds successifs le long des rangées (0, k).

La figure 45 représente une partie du réseau réciproque correspondant. Ayant pondéré les nœuds de ce réseau en fonction des intensités correspondantes cette figure donne aussi l'allure du diagramme de diffraction d'un tel super-réseau.

N.B. : Nous avons adopté une démarche qui part directement du super-réseau pour aboutir au diagramme de diffraction. Une autre démarche consisterait à partir du diagramme de diffraction du réseau élémentaire (ici cubique simple) et à étudier l'apparition de raies satellites associées à la super périodicité créée par la stratification A/B/A/B.

Commentaires sur la caractérisation des super-réseaux

Les structures multicouches (N_1 couches de l'élément ou du composé A, N_2 couches de l'élément ou du composé B) sont des structures préparées par évaporation séquentielle des constituants

A puis B (l'opération étant répétée) en utilisant par exemple l'épitaxie par jets moléculaires — voir Pb. n°4 —.

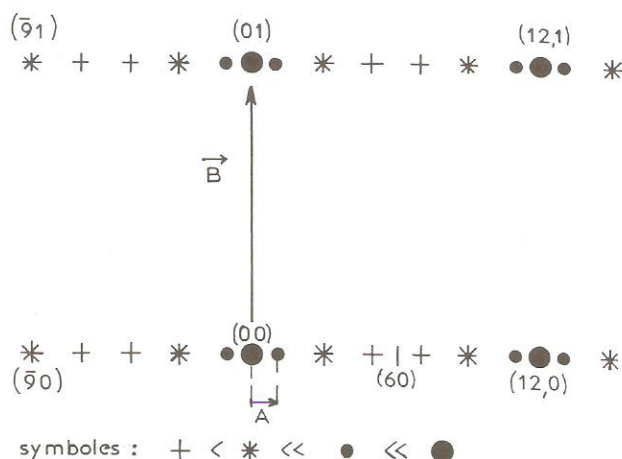


Fig. 45

La période de ces structures (de 10 à 200 Å) en fait des objets particulièrement intéressants comme monochromateurs et polariseurs de neutrons ainsi que comme miroirs à rayons X opérant à incidence normale (ainsi les systèmes W/C permettront peut être de tourner la difficulté qu'il y a à focaliser les rayons X — voir commentaire de l'exercice IV n°30).

Enfin pour la physique des solides, les super-réseaux semiconducteurs présentent un intérêt considérable tant du point de vue fondamental qu'appliqué depuis qu'Esaki et Tsu ont proposé en 1970, de telles microstructures. L'incidence de la super périodicité sur les états électroniques sera analysée dans les problèmes V 9 et 9 bis.

Quelle que soit leur constitution - sandwich magnétique / non magnétique (Fe/Ag ou Ni/Cu) ou sandwich SC_1/SC_2 — il convient de les caractériser soit au cours de leur fabrication — par diffraction d'électrons à incidence rasante : Pb n°4 — soit à l'issue de celle-ci. Dans ce dernier cas, la méthode privilégiée est (avec la microscopie électronique) la diffraction des rayons X. Le but du présent exercice est d'illustrer la puissance de cette méthode qui permet de déterminer le nombre de couches des constituants ainsi que leur composition chimique (voir aussi l'exercice précédent qui illustre une situation favorable) à partir de l'examen du diagramme de diffraction X. Quand les conditions d'épitaxie ne sont pas strictement satisfaites, les déformations du réseau imposées par les accords de maille peuvent aussi être analysées par cette méthode (voir Pb. II. 5 pour une étude élémentaire de ces déformations).

• Problème n°11 : Diffraction des rayons X et des neutrons : Probabilité de présence des électrons 3d du vanadium

I. Etude par diffraction des rayons X

1°) Lorsqu'un échantillon de vanadium pulvérulent est soumis à l'action d'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ Å}$, il se produit une diffraction dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Numéro de la raie	1	2	3	4	5	6	7~
Angle de Bragg	22,1°	30,5°	38,5°	46,0°	53,5°	61,7°	72,0°
Amplitude	32,6	30,2	23,6	22,4	19,2	17,8	16,6

Rétablir l'expression qui se déduit de la formule de Bragg et qui fait apparaître le paramètre « a » ainsi que les indices de Miller h, k, l de chaque raie pour un système cubique.

A partir des données précédentes, montrer que le vanadium cristallise avec le réseau cubique centré, calculer le paramètre de la maille et indexer les raies.

Quelles sont les valeurs de f_x , facteur de diffusion atomique, pour chacune des raies observées? Pouvez-vous préciser qualitativement les raisons pour lesquelles f_x est une fonction de l'angle θ et de la longueur d'onde λ ?

2°) Il convient, dans une deuxième étape, d'établir la relation qui lie f_x à la densité électronique supposée de symétrie radiale. Quel est le déphasage existant entre un rayon diffusé et passant par le centre O de l'atome et un rayon diffusé passant par un point M de coordonnées r et α , défini selon la figure ci-dessous?

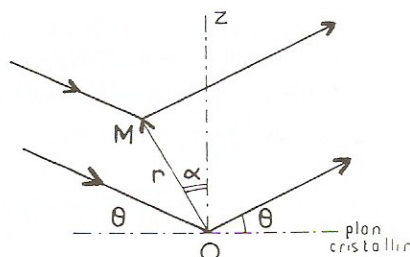


Fig. 46

Si $\rho(r)$ représente la densité d'électrons en M, montrer que la grandeur f_x , définie comme le rapport de l'amplitude diffusée par l'atome à celle diffusée par un électron, se met sous la forme :

$$f_x = \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{\sin \mu r}{\mu \cdot r} \cdot dr \quad (1)$$

où $U(r) \cdot dr$ représente le nombre d'électrons contenu entre deux sphères de rayons r et r + dr.

Expliciter μ en fonction de θ et de λ .

II. Etude par diffraction des neutrons

1° - L'échantillon de vanadium est soumis maintenant à l'action d'un faisceau de neutrons issus d'un réacteur nucléaire dont la température interne est égale à 27°C. Quelle sera la longueur d'onde associée? ($h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$).

2° - Le faisceau de neutrons donne un spectre de diffraction très semblable au précédent à deux remarques près : les raies sont déplacées vers les angles de Bragg plus faibles et il en est apparu une supplémentaire ; commenter ces résultats.

Les raies ont toutes la même amplitude égale à + 0,35. On appelle f_N le facteur de diffusion nucléaire des atomes. Quelle est sa valeur? Pourquoi cette indépendance vis-à-vis de λ et de θ ?

Dans la suite du problème, on considérera que f_N est négatif comme le montrent des considérations sur lesquelles il n'est pas possible de s'étendre ici.

3° - Le faisceau de neutrons est maintenant polarisé, c'est-à-dire que tous les spins des neutrons sont parallèles. Par ailleurs le vanadium est placé dans un champ magnétique.

Il se produit une dépolarisation du faisceau neutronique que l'on peut mesurer. Le facteur de dépolarisation R est défini comme étant le rapport de l'intensité des deux états de polarisation parallèle et antiparallèle. On donne les valeurs suivantes de R pour les premières raies.

Numéro de la raie	1	2	3	4	5
Valeur de R	0,9880	0,9920	0,9968	0,9980	0,9988

Montrer que le rapport est égal à :

$$1 + 4 \cdot \frac{f_M}{f_N}$$

si l'on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique de l'atome de vanadium et si f_M est petit devant f_N comme on le vérifiera.

4° - Puisque f_x peut être relié à $U(r)$, dire pourquoi f_M peut être aussi représenté par la formule analogue à la relation (1). On précisera la nouvelle signification physique de $U(r)$.

On suppose que $U(r)$ peut s'exprimer par une série de Fourier suivant l'expression :

$$U(r) = r \cdot \sum_m A_m \sin 2\pi m x.$$

Dans l'expression donnant f_M , ne peut-on remplacer $\sin \theta/\lambda$ par une autre grandeur, compte tenu de ce développement en série de Fourier ?

Préciser la valeur de x dans l'expression trouvée pour f_M . A quoi correspondra m dans l'expression transformée de $\sin \theta/\lambda$? Montrer que le remplacement de $\sin \theta/\lambda$ suggère une borne d'intégration raisonnable. Laquelle et pourquoi ? Calculer la valeur de A_m .

Parmi les raies observées, quelles sont celles que l'on doit prendre en considération ?

En déduire la valeur de $U(r)$ dont on calculera quelques points correspondants à :

$$r = 0,2\text{\AA}, \quad r = 0,4\text{\AA}, \quad r = 0,6\text{\AA}, \quad r = 0,8\text{\AA}, \quad r = 1,0\text{\AA}.$$

Construire la courbe U en fonction de r .

Cet énoncé est partiellement celui proposé à l'agrégation de chimie 1976.

♦ Solution :

I. Diffraction des rayons X

1° - Dans le système cubique, la distance « d » entre 2 plans réticulaires adjacents d'indice (h, k, l) est $d(hkl) = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

La formule de Bragg devient donc $\sin \theta(hkl) = \lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / 2a$.

Le facteur de structure $F(hkl) = \sum_j f_j \exp -i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ efface pour le réseau cubique centré, les réflexions telles que $h + k + l = \text{impair}$ et, par rapport au réseau cubique simple, il double l'amplitude diffusée par une maille ($F = 2f_j$).

Dans ces conditions, on peut dresser le tableau suivant :

Réflexion n°	h, k, l	$\theta(h, k, l)$ en degrés	$\sin \theta (h, k, l)$	$a(\text{\AA})$ (calculé)	f_x
1	1 1 0	21,1	0,360	3,025	16,3
2	2 0 0	30,5	0,507	3,034	15,1
3	2 1 1	38,5	0,622	3,030	11,8
4	2 2 0	46	0,719	3,028	11,2
5	3 1 0	53,5	0,804	3,029	9,6
6	2 2 2	61,7	0,880	3,029	8,9
7	3 2 1	72	0,951	3,029	8,3

Le coefficient de diffusion atomique décroît avec θ car les atomes ne sont pas ponctuels vis-à-vis de la longueur d'onde du rayonnement — c.f. Ex. I. 22.

2° - Le déphasage entre les rayons diffusés en O et en M est :

$$\varphi = \vec{\Delta k} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r} = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta \cdot \cos \alpha$$

Ce déphasage est le même pour tous les points d'une couronne de révolution autour de l'axe Oz dont le volume élémentaire est égal à $dv = 2\pi r^2 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot dr$

$f(x)$ correspond à l'intégrale étendue au volume de l'atome :

$$f_x = \int \rho(r) \exp i\varphi \cdot dv$$

soit
$$f_x = 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \int_0^\pi \exp i \left(\frac{4\pi r \sin \theta \cos \alpha}{\lambda} \right) \cdot \sin \alpha d\alpha.$$

$$f_x = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \cdot r^2 \frac{\sin(4\pi r \sin \theta) / \lambda}{(4\pi r \sin \theta) / \lambda} dr \text{ qui a bien la forme de l'intégrale proposée}$$

en posant :

$$U(r) = 4\pi \rho(r) r^2 \text{ et } \mu = 4\pi \sin \theta / \lambda.$$

II. Diffraction des neutrons

1°) La longueur d'onde associée aux neutrons est $\lambda = h/p$ avec $E_c = p^2/2M$, soit $\lambda(\text{\AA}) = 0,286/\sqrt{E_c}(\text{e.V.})$ or ici, $E_c = 3kT/2 \approx 40\text{meV}$ d'où $\lambda \approx 1,42\text{\AA}$.

2°) Les raies se resserrent parce que la longueur d'onde des rayonnements est plus courte ; la réflexion (4 0 0) apparaît aussi : $\sin \theta(400) = 2\lambda/a = 0,94 < 1$.

Le facteur de diffusion nucléaire est égal, au signe près, à la moitié de l'amplitude des raies soit $f_N = -0,175$; il est indépendant de λ et θ car, si le cortège électronique diffuse les rayons X, c'est le noyau qui diffuse pour l'essentiel les neutrons et la dimension de celui-ci, petite devant la longueur d'onde des incidents n'introduit pas de déphasage entre les points diffusants d'un même atome.

3°) Les neutrons polarisés interagissent avec les atomes de vanadium eux-mêmes polarisés dans le champ magnétique et la dépolarisation est liée au fait que le spin des atomes de vanadium sera soit parallèle soit antiparallèle au spin des neutrons incidents.

Si on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique d'un atome l'amplitude diffusée est proportionnelle dans un cas à $f_N + f_M$, dans l'autre cas à $f_N - f_M$, d'où le rapport des intensités :

$$R = \frac{I(\uparrow\uparrow)}{I(\downarrow\uparrow)} = \left(\frac{f_N + f_M}{f_N - f_M} \right)^2.$$

Quand f_M est petit devant f_N : $R \approx 1 + \frac{4f_M}{f_N}$, et l'évolution de f_M avec l'ordre de la réflexion est la suivante :

h k l	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\frac{f_M}{f_N}$	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	$-0,8 \cdot 10^{-3}$	$-0,5 \cdot 10^{-3}$	$-0,3 \cdot 10^{-3}$
f_M	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,875 \cdot 10^{-4}$	$0,525 \cdot 10^{-4}$

f_M est effectivement petit devant f_N .

4°) f_M décroît comme f_N car le spin des atomes de vanadium est créé par le spin des électrons, le spin atomique résultant étant dû aux électrons 3d des couches externes de vanadium. La diffusion magnétique est donc liée à la distribution de ces électrons qui est représentée par $U(r)$, d'où :

$$f_M = \int_0^\infty U(r) \cdot (\sin \mu r / \mu r) \cdot dr.$$

Comme d'une part, $\sin \theta / \lambda = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$ (voir I - 1°) et que, d'autre part, la distribution électronique $\rho(r)$ dans un cristal peut-être exprimée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G \exp i \vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_m \rho_m \exp i \frac{2\pi m}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot r$$

— en tenant compte de ce que $G(h, k, l) \cdot d(h, k, l) = 2\pi$ —, on peut, dans l'expression proposée pour $U(r)$, identifier x à la quantité sans dimension $\frac{r}{d(h, k, l)} = \frac{r(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{a}$ et l'entier m représentera l'ordre des différentes réflexions.

Enfin compte tenu du fait que l'intégration étendue au volume de l'atome peut, en première approximation, être limitée à la moitié de la distance interréticulaire le long de chacune des directions — soit $d(h, k, l)/2$ — on obtient l'expression suivante pour f_M :

$$\begin{aligned} f_M &= \int_0^{\frac{d}{2}} r \cdot \sum_m A_m \sin \frac{2\pi m r}{d} \cdot \frac{\sin 2\pi n r / d}{2\pi n r / d} \cdot dr \\ &= \frac{d}{2\pi n} \int_0^{\frac{d}{2}} \sum_m A_m \left[\cos \frac{2\pi(m-n)}{d} r - \cos \frac{2\pi(m+n)}{d} r \right] \cdot dr \end{aligned}$$

3°) Les neutrons polarisés interagissent avec les atomes de vanadium eux-mêmes polarisés dans le champ magnétique et la dépolarisation est liée au fait que le spin des atomes de vanadium sera soit parallèle soit antiparallèle au spin des neutrons incidents.

Si on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique d'un atome l'amplitude diffusée est proportionnelle dans un cas à $f_N + f_M$, dans l'autre cas à $f_N - f_M$, d'où le rapport des intensités :

$$R = \frac{I(\uparrow\uparrow)}{I(\downarrow\uparrow)} = \left(\frac{f_N + f_M}{f_N - f_M} \right)^2.$$

Quand f_M est petit devant f_N : $R \approx 1 + \frac{4f_M}{f_N}$, et l'évolution de f_M avec l'ordre de la réflexion est la suivante :

h k l	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\frac{f_M}{f_N}$	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	$-0,8 \cdot 10^{-3}$	$-0,5 \cdot 10^{-3}$	$-0,3 \cdot 10^{-3}$
f_M	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,875 \cdot 10^{-4}$	$0,525 \cdot 10^{-4}$

f_M est effectivement petit devant f_N .

4°) f_M décroît comme f_N car le spin des atomes de vanadium est créé par le spin des électrons, le spin atomique résultant étant dû aux électrons 3d des couches externes de vanadium. La diffusion magnétique est donc liée à la distribution de ces électrons qui est représentée par $U(r)$, d'où :

$$f_M = \int_0^\infty U(r) \cdot (\sin \mu r / \mu r) \cdot dr.$$

Comme d'une part, $\sin \theta / \lambda = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$ (voir I - 1°) et que, d'autre part, la distribution électronique $\rho(r)$ dans un cristal peut-être exprimée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G \exp i \vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_m \rho_m \exp i \frac{2\pi m}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot r$$

— en tenant compte de ce que $G(h, k, l) \cdot d(h, k, l) = 2\pi$ —, on peut, dans l'expression proposée pour $U(r)$, identifier x à la quantité sans dimension $\frac{r}{d(h, k, l)} = \frac{r(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{a}$ et l'entier m représentera l'ordre des différentes réflexions.

Enfin compte tenu du fait que l'intégration étendue au volume de l'atome peut, en première approximation, être limitée à la moitié de la distance interréticulaire le long de chacune des directions — soit $d(h, k, l)/2$ — on obtient l'expression suivante pour f_M :

$$\begin{aligned} f_M &= \int_0^{\frac{d}{2}} r \cdot \sum_m A_m \sin \frac{2\pi m r}{d} \cdot \frac{\sin 2\pi n r / d}{2\pi n r / d} \cdot dr \\ &= \frac{d}{2\pi n} \int_0^{\frac{d}{2}} \sum_m A_m \left[\cos \frac{2\pi(m-n)r}{d} - \cos \frac{2\pi(m+n)r}{d} \right] \cdot dr \end{aligned}$$

L'intégration conduira à un résultat nul sauf si $m = n$, d'où :

$$f_M = \frac{A_m \cdot d^2}{8\pi n} = \frac{A_m \cdot a^2}{8\pi n (h^2 + k^2 + l^2)} \text{ soit } A_m = \frac{8\pi f_M}{d^2} \cdot n$$

Seules, les réflexions (110) et (220) permettent d'obtenir les 2 premiers termes du développement de $U(r)$ — au lieu d'un seul — soit :

$$A_1 = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2} \text{ et } A_2 = 0,958 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

$$U(r) = r \left(A_1 \sin \frac{2\pi r}{d} + A_2 \sin \frac{4\pi r}{d} + \dots \right) \text{ d'où le tableau et la courbe ci-dessous}$$

$r(\text{\AA})$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
x	0	0,093	0,187	0,28	0,373	0,487
$U(r)$ $10^{-3} \cdot \text{\AA}^{-1}$	0	0,494	1,36	1,49	0,874	0,026

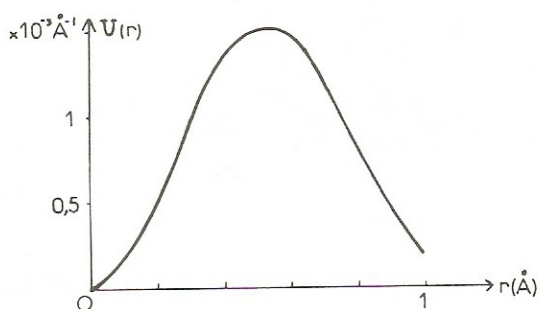


Fig. 47

REMARQUE : La probabilité de présence $\rho(r)$ d'un électron entre r et $r + dr$ est proportionnelle à $U(r)$, le coefficient de proportionnalité C peut être déduit de $C \int U(r) dr = 3$ (élect. / atome) — ici $C = 3 \cdot 10^3$ —. (... Pb III. 9)

• Problème n°12 : Caractérisation par diffraction des rayons X des composés d'insertion du graphite

Le graphite cristallise dans le système hexagonal $a = 2,455 \text{ \AA}$; $c = 6,7 \text{ \AA}$ et son motif est constitué de 4 atomes de carbone dont 2 sont localisés dans le plan de base, A, en 000 et $2/3, 1/3, 0$ (pour constituer une structure bidimensionnelle en nid d'abeille : voir ex. 17) et 2 autres dans le plan intermédiaire, B, en $0 0 1/2$ et en $1/3 2/3 1/2$ — voir figure 48.

1°) Donner l'expression du facteur de structure $F(h, k, l)$ du graphite. En déduire la règle régissant l'amplitude des réflexions sur les différents plans du réseau et préciser en particulier l'ordre des réflexions qui sont interdites.

2°) A l'aide d'un montage goniométrique (combinant une rotation de θ de l'échantillon à une rotation de 2θ du détecteur), on explore le diagramme de diffraction d'un monocristal de graphite en se limitant (pour simplifier), d'abord aux réflexions du type $(0, 0, l)$ puis ensuite aux réflexions du type $(h, 0, 0)$.

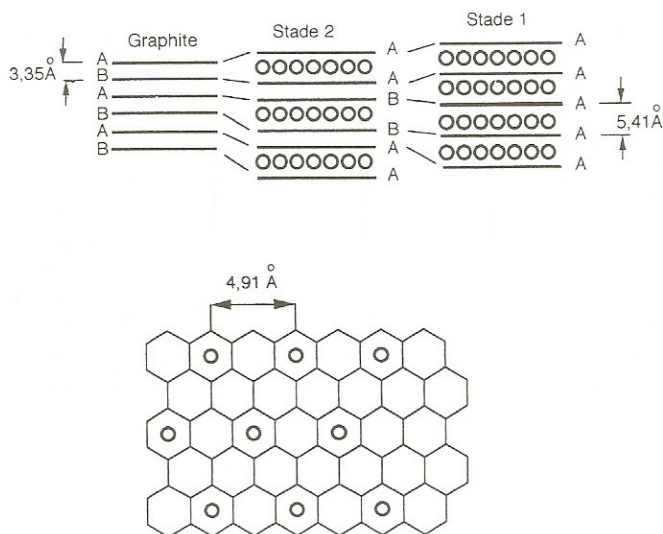


Fig. 49

2°) En explorant les angles de Bragg du type $\theta(0, 0, l)$, on explore le réseau réciproque le long de l'axe $\vec{C}$ et on étudie la stratification du graphite.

Les seules réflexions autorisées sont du type (002), (004), (006), ... et leur amplitude est maximale ($4f_C$) car pour les réflexions impaires il y a opposition de phase entre les ondes diffusées par deux plans adjacents.

L'application de la loi de Bragg, $2c \sin \theta(00l) = l\lambda$ permet d'obtenir $\theta(002) = 13^\circ 3'$; $\theta(004) = 27^\circ 4'$; $\theta(006) = 43^\circ 6'$.

En explorant les angles de Bragg du type $\theta(h, 0, 0)$, on explore le réseau réciproque le long de l'axe $\vec{A}$ et on étudie la distribution des atomes dans une couche. Toutes les réflexions sont autorisées ($l=0$ est pair) mais les réflexions telles que $h = 1, 2, 4, 5$ sont faibles ($F = f_C$) alors que les réflexions du type $h = 3, 6, 9$ ont l'amplitude maximale $4f_C$.

Les angles $\theta(h00)$ correspondants obéissent à $2a \sin \theta(h00) = h\lambda$ soit $\theta(100) = 18^\circ 28'$; $\theta(200) = 38^\circ 85'$; $\theta(300) = 70^\circ 2'$.

3°) La nouvelle structure cristalline est hexagonale $a = 4,91 \text{ \AA}$; $c = 5,41 \text{ \AA}$. En choisissant l'origine à l'aplomb d'un atome de K dans le plan des atomes de carbone, le motif peut être décrit par : 1 K en $0 \ 0 \ 1/2$ et 8 C en $1/8 \ 1/8 \ 0$; $3/8 \ 3/8 \ 0$; $5/8 \ 1/8 \ 0$; $7/8 \ 3/8 \ 0$; $1/8 \ 5/8 \ 0$; $3/8 \ 7/8 \ 0$; $5/8 \ 5/8 \ 0$ et $7/8 \ 7/8 \ 0$.

L'amplitude des réflexions du type 00l sera donnée par $F(00l) = 8f_C + f_K e^{-i\pi l}$.

Elles seront fortes pour l pair et faibles pour l impair, ce qui était aisément prévisible en considérant simplement que le déphasage des ondes diffusées par les plans atomiques de K sera de π par rapport aux ondes diffusées par les atomes de C quand le déphasage entre les ondes diffusées par 2 plans consécutifs de carbone est de 2π .

Les angles de Bragg correspondants sont les suivants $\theta(001) = 8^\circ 18'$; $\theta(002) = 16^\circ 53'$; $\theta(003) = 25^\circ 27'$; $\theta(004) = 34^\circ 7'$.

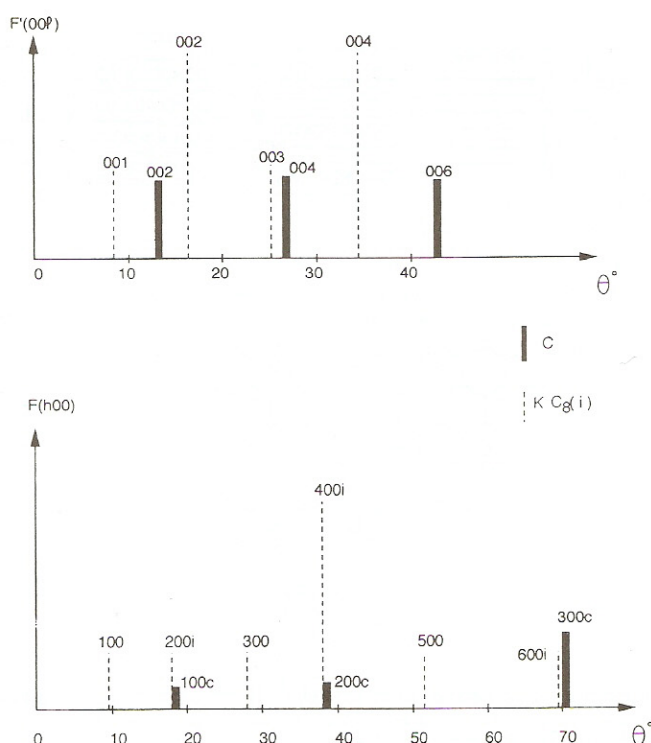


Fig. 50

Comme il était prévisible l'écartement des plans lié à l'insertion resserre la séquence des angles de Bragg.

L'amplitude des réflexions du type $h00$ sera donnée par :

$$F(h00) = f_K + 4f_C \left(\cos \frac{h\pi}{4} + \cos \frac{3h\pi}{4} \right)$$

Les réflexions telles que $h = 4n$ auront l'amplitude maximale ($F = f_K + 8f_C$), toutes les autres auront une amplitude minimale ($F = f_K$). Le paramètre a ayant doublé, les $\sin \theta$ de Bragg sont divisés par 2. $\theta(100) = 9^\circ 02'$; $\theta(200) = 18^\circ 28'$; $\theta(300) = 28^\circ 6'$; $\theta(400) = 38^\circ 85'$; $\theta(500) = 51^\circ 64'$.

4°) Voir figure 50.

5°) L'analyse complète du diagramme de diffraction n'apporte aucune information supplémentaire par rapport à l'analyse suivant l'axe $\vec{C}$ quant à la stratification étudiée. On peut donc limiter l'étude du diagramme à son exploration le long de la rangée des taches de diffraction qui est perpendiculaire aux plans des couches, un constat déjà formulé dans le problème I 10.

Commentaires sur les composés d'insertion

Il est effectivement possible d'insérer des éléments ou des molécules partiellement ionisées entre les feuillets des cristaux lamellaires : Li, K, H_2SO_4 dans C ; NH_3 , I_2 , dans MoS_2 , essentiellement par voie chimique ou électrochimique. L'insertion modifie les propriétés physiques à la fois du composé lamellaire initial et de l'insertat.

Outre le comportement bidimensionnel de ces matériaux synthétiques l'intérêt qu'ils suscitent au plan fondamental résulte du fait que leur caractère anisotrope est ajustable en fonction de la nature

des espèces insérées et du stade de l'insertion (le stade correspond aux nombres de couches du cristal lamellaire séparant deux couches de l'insertat : voir figure 49).

Les propriétés électroniques particulières de ces composés permettent d'envisager un certain nombre d'applications liées par exemple à l'excellente conductivité électrique parallèlement au plan des couches (mais l'espoir de fabriquer des supraconducteurs à haute température ne s'est pas réalisé à ce jour). Des applications en catalyse basées sur la modification sélective de la réactivité chimique des insertats ont été aussi envisagées ainsi que le stockage de l'énergie électrique à partir des réactions d'insertion-désinsertion.

Au-delà du cas spécifique des composés d'insertion, ce problème avait pour but d'illustrer une démarche courante en sciences des matériaux à savoir que l'élaboration d'un matériau nouveau est suivie obligatoirement par sa caractérisation structurale. Cette caractérisation sert à contrôler et affiner les processus d'élaboration mais elle est aussi indispensable à la compréhension des propriétés physiques spécifiques si on veut les déduire des arrangements atomiques. Dans l'arsenal des techniques de caractérisation structurale, la diffraction des rayons X occupe une place privilégiée même si la prédiction (et encore plus l'analyse) des résultats n'est pas toujours aussi aisée que dans l'exemple simplifié choisi ici.

QUESTIONS

Q 1) Quel est l'ordre de grandeur de la distance interatomique, d , dans un solide ? et de la densité atomique d'un cristal, N_V ; d'une surface N_S ; d'une rangée, N_L ?

Q 2) Dans les expériences de diffraction par les cristaux, que « voient » a) les rayons X, b) les électrons, c) les neutrons incidents ?

Q 3) Pourquoi obtient-on toujours un diagramme de diffraction avec des électrons qu'ils soient lents en opérant par réflexion ou qu'ils soient rapides en opérant par transmission à travers des films minces ?

Q 4) On éclaire un cristal avec des rayons X monochromatiques sous une incidence fixe quelconque. Que se passe-t-il ?

Q 5) En diffraction, à quoi correspond la réflexion 000.

Q 6) Favorise-t-on les conditions de diffraction en rapprochant les plans atomiques ?

Q 7) Qu'est-ce que l'épitaxie ?

Q 8) Que signifie Ni (100) c (2 x 2) 0 ?

Q 9) En physique des surfaces, qu'est le langmuir ?

Q 10) Qu'appelle-t-on une surface reconstruite ?

Q 11) Qu'est-ce qu'un alliage désordonné ? Comment peut-on expérimentalement le distinguer d'un alliage ordonné ?

Q 12) Qu'est-ce qu'un super-réseau ? Donner des exemples ?

Q 13) Quelle est la structure d'un composé d'insertion ?

Q 14) Quelle est la différence entre les deux expressions suivantes :

$$2d_{300} \sin \theta = \lambda \quad \text{et} \quad 2d_{100} \sin \theta = 3\lambda$$

Q 15) Quelles sont les différences attendues entre le diagramme de diffraction X de GaAs (structure de la blende figure 1c) et celui du germanium (structure du diamant figure 1d), la différence de maille cristalline étant mise à part ?

$$[Z(\text{Ga}) = 31 ; Z(\text{As}) = 33 ; Z(\text{Ge}) = 32]$$

Q 15 bis) Dans les diagrammes de diffraction X de KCl (cfc avec 1 K en 000 et 1 Cl en $\frac{1}{2}$ 00), quelles sont les réflexions quasiment interdites par le motif sachant que $Z(\text{K}) = 19$ et $Z(\text{Cl}) = 17$?

Q 16) On considère des particules dont la longueur d'onde associée est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Donner, en eV, leur énergie sachant qu'il s'agit :

a) de photons X ;

b) d'électrons ;

c) de neutrons.

Q 17) Représenter le réseau réciproque et la première zone de Brillouin de CsCl, NaCl et CaF₂ (Fig 1a, e et f respect.). Quelle différence y a-t-il entre les 2 derniers ?

• Réponses en fin d'ouvrage.