

0.376
1967
4

N° d'ordre 66

50376
1967
4

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE DE 3^e CYCLE
DE PHYSIQUE DU SOLIDE

Laboratoire de Rayons X

Etude Expérimentale
du Spectre de Phonons du Tellure
Existence de "Raies interdites"

Membres du Jury : M. WERTHEIMER Président
M. FOURET Examineur
M. SAADA Examineur



Présentée à Lille, le 11 Avril 1967

par

Guy LUSSIEZ

UNIVERSITE DE LILLE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

FACULTE DES SCIENCES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON,
CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORME, DOLLE,
FLEURY, GERMAIN, KOURJANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE,
PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN,
ZAMANSKI, KAMPE DE FERIET, ROUELLE.

DOYEN : Monsiuer TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESEURS : MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de chimie minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie, Calcul numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Industriell
BONTE Géologie appliquée
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie marine
DEHORS Physique industrielle
DELA TTE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie minérale
DESCOMBES Calcul différentiel et intégral
FOURET Physique
GABILLARD Radio-Electricité et Electronique
GLACET Chimie
GONTIER Mécanique des fluides
HEIM de BALZAC Zoologie
HOCQUETTE Botanique générale et appliqué
LEBEGUE Botanique (Amiens)

.../...

Mme	LEBEGUE	Physique (Amiens)
	LEBRUN	Radio-électricité et Elecyronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM	LIEBAERT	Radio-électricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie minérale
	MARION	Chimie (Amiens)
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des fluides
	MENESSIER	Géologie (Amiens)
	MONTARIOL	Chimie minérale appliqué
	MONTREUIL	Chimie biologie
	MORIAEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul numérique
	PROVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie minérale appliqué
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BEUFILS	Chimie appliqué
	BLANCHARD	Chimie organique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie générale (Amiens)
	CHEURVAULT	Mathématiques
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie minérale
Mme	DIXMIER	Mathématiques (Amiens)
Mme	DRAN	Chimie appliqué
MM.	FOATA	Mathématiques
	GAVORET	Physique
	GUILLAUME	Botanique
	HENRY	Physique (Amiens)
	HERZ	Calcul numérique
	HUARD DE LA MARRE	Calcul numérique
	LACOMBE	Méthématiques
	MAES	Physique

.../...

MM.	METTETAL	Zoologie (Amiens)
	MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
	NGUYEN PHONG CHAU	Physique
	PANET	Electromécanique
	RAUZY	Mathématiques
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie biologique
	TUDO	Chimie minérale appliquée
	VAZART	Botanique
	VAILLANT	Méthématiques
	VIDAL	Physique industrielle

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D' ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

A MA FEMME

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides. Rayons X de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur FOURET, Professeur. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour les nombreux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie Monsieur WERTHEIMER qui m'a fait l'honneur de présider le jury, d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur SAADA a accepté de juger mon travail, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je ne saurais oublier mes camarades WARIN et MORE qui m'ont aidé au cours de ce travail.

Je remercie la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui nous a permis par son aide financière d'entreprendre ce travail.

La diffusion des rayons X due à l'agitation thermique d'un cristal permet d'atteindre le spectre de fréquences si le cristal est parfait et si on prend la précaution d'éliminer les radiations de fluorescence excitées par le rayonnement incident et de retrancher la diffusion Compton.

Lorsque le cristal est imparfait, à la diffusion due aux mécanismes précédents se superpose d'une manière généralement compliquée la diffusion due aux imperfections.

Dans sa thèse, M. HULIN (1) a proposé un modèle dynamique simple pour le potentiel d'interaction entre les atomes d'un cristal de tellure. C'est ce modèle que nous avons utilisé pour étudier la diffusion des rayons à un cristal de Tellure.

Ce travail comprend :

1) l'étude de la dynamique du tellure. L'application de la théorie des groupes aux vibrations cristallines et le rappel du modèle adopté par M. HULIN. Le calcul des fréquences de vibration et des directions de vibrations a été effectué numériquement pour un vecteur d'onde porté par l'axe d'ordre 3.

2) l'étude expérimentale et théorique de la diffusion des rayons X due à l'agitation thermique pour un vecteur de diffusion porté par l'axe d'ordre 3.

Pour interpréter les résultats expérimentaux nous avons calculé à partir de la dynamique du Tellure le pouvoir diffusant du premier ordre et du second ordre. La comparaison avec l'étude expérimentale met en évidence l'existence de "raies interdites" (001) où $l = 3n + 1$.

3) Nous avons interprété l'existence de ces raies interdites comme dues à des défauts du cristal. Ceci nous a conduit à une étude expérimentale qui nous a permis de préciser leur position et leur symétrie dans le réseau réciproque. Pour leur interprétation, nous avons étudié plusieurs types possibles de dislocation de tellure et nous avons été conduits à une interprétation qualitative de ces raies.

A - Dynamique d'un cristal de Tellure

I - Rappel de la dynamique de Born (2) (3).

La connaissance du champ de forces qui règne dans le cristal permet de déterminer les fréquences, les amplitudes et les phases des oscillations atomiques..

La position d'un atome (m, j) situé en position j dans un motif cristallin m est définie par

$$\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_j^m$$

$\vec{m} = \sum_i m_i \vec{a}_i$ où \vec{a}_i sont les vecteurs de base du cristal, m_i des entiers relatifs.

\vec{j} définit la position moyenne de l'atome j à l'intérieur de la maille.

\vec{u}_j^m est le vecteur élongation de l'atome allant de sa position moyenne à sa position instantanée.

Par rapport à des axes de coordonnées rectangulaires Ox_α l'énergie potentielle W dans l'approximation harmonique s'écrira :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{m,j_\alpha} \sum_{p,k_\beta} C_{\alpha\beta}^{m,p} U_{\alpha}^m U_{\beta}^p \quad (I-1)$$

On décompose l'oscillation globale, accomplie par un atome (m, j) en oscillations harmoniques de la forme :

$$a_{\alpha}^m(\vec{w}) = \frac{\zeta_{\alpha}^j(\vec{w})}{\sqrt{\mu_j}} \exp i 2\pi \left[\nu t - \vec{w}(\vec{m} + \vec{j}) \right] \quad (I-2)$$

avec

$$\zeta_{\alpha}^j(\vec{w}) = \rho_{\alpha}^j(\vec{w}) \exp i 2\pi \eta_{\alpha}^j(\vec{w})$$

\vec{w} est le vecteur d'onde, μ_j la masse de l'atome j.

Les composantes harmoniques sont pilotées par des vecteurs d'onde égaux aux translations du réseau de GIBBS (4) : les plus petits d'entre eux appelés vecteurs de propagation fondamentaux (4) ont leur extrémité inscrite à l'intérieur de la 1ère zone de Brillouin.

Par application de la relation fondamentale de la dynamique, on trouve

$$\omega^2 \zeta_{\alpha}^j = \sum_{k\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} \zeta_{\beta}^k \quad (I-3)$$

avec

$$\sqrt{\mu_j \mu_k} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \exp^{i 2\pi \vec{w}(\vec{j}-\vec{k})} \sum_k C_{jk}^{\alpha\beta} \exp^{i 2\pi \vec{w} \cdot \vec{b}} \quad (I-4)$$

$$\text{avec } \vec{b} = \vec{m} - \vec{p}$$

En coordonnées cartésiennes rectangulaires les termes $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ forment les éléments d'une matrice hermitique $3g \times 3g$ (matrice de Fourier ; g étant le nombre d'atomes d'une maille élémentaire) les termes ζ_{α}^j forment une matrice colonne d'ordre $1 \times 3g$

(I-3) s'écrit alors :

$$(\omega^2 E - \gamma) \zeta = 0 \quad (I-5)$$

L'équation de compatibilité de (I-5) $\det(\omega^2 E - \gamma) = 0$ détermine pour un vecteur d'onde \vec{w} $3g$ fréquences réelles et positives pour un cristal stable.

II - Application de la théorie des groupes aux vibrations atomiques du tellure.

1°) La symétrie de la matrice de Fourier - Nous utiliserons les résultats obtenus par Streitwolf(5) Soit un cristal admettant le groupe spatial de symétrie G d'éléments de symétrie a tels que

$$a = (S | \vec{v}(S) + \vec{R}n) \quad (II-1)$$

S est un opérateur orthogonal de rotation, $\vec{R}n$ une translation du réseau ; $\vec{v}(S)$ une translation fractionnaire compatible avec la structure du réseau.

La matrice de Fourier $\gamma(\vec{w})$ pour le vecteur d'onde \vec{w} est liée à la matrice de Fourier $\gamma(S_{\vec{w}}^{\vec{w}})$ pour le vecteur d'onde $S_{\vec{w}}^{\vec{w}}$ par la relation

$$D(S, \vec{w}) \gamma(\vec{w}) = \gamma(S_{\vec{w}}^{\vec{w}}) D(S, \vec{w}) \quad (II-2)$$

où $D(S, \vec{w})$ est une matrice d'éléments

$$D_{\alpha\beta}^{jk}(S, \vec{w}) = \delta_{jok} S_{\alpha\beta} \exp^{-i 2\pi \vec{w} \cdot \vec{k}} \exp^{i 2\pi S \vec{w} \cdot \vec{k}} \quad (\text{II-3})$$

jo est l'atome de la maille élémentaire qui par l'opération $a \in G$ est transformé en j, $a\vec{k}$ le transformé de \vec{k} par a.

Si $a \in G(\vec{w})$ c'est à dire au groupe dont l'opérateur de rotation S laisse invariant \vec{w} à une translation près du réseau réciproque, les matrices $D_{\alpha\beta}^{jk}(S, \vec{w})$ laissent invariante la matrice de Fourier γ

$$D(S, \vec{w}) \gamma(\vec{w}) = \gamma(\vec{w}) D(S, \vec{w}) \quad (\text{II-3})$$

et forment une représentation des groupes $G(\vec{w})$.

Pour réduire la matrice de Fourier relative au vecteur d'onde \vec{w} on choisira une base adaptée à la symétrie : dans cette base, les matrices $D(S, \vec{w})$ se présenteront sous forme d'une somme directe de (leurs) représentations irréductibles du groupe

$$D(S, \vec{w}) = \sum_r n_r D^r(S)$$

où n_r représente le nombre de représentation $D^r(S)$ contenu dans $D(S, \vec{w})$.

D'après la théorie générale

$$n_r = \frac{1}{h} \sum_S \overline{\chi_r(S)} \chi(S)$$

où h est l'ordre du groupe $G(\vec{w})$, $\chi_r(S)$ est le caractère de la représentation irréductible $D^r(S)$, $\chi(S)$ est le caractère de la représentation $D(S, \vec{w})$

Chaque représentation irréductible apparaît n_r fois. On note ces différentes représentations identiques à une équivalence près par $D^{(r, \mu)}$ de $\mu = 1$ à n_r

Les vecteurs de base adaptés à la symétrie seront appelés $o_i^{(r, \mu)}$ où i varie de 1 à k_r k_r degré de la représentation $D^{(r)}$. On obtiendra les

vecteurs de base adaptés à la symétrie en appliquant à un vecteur arbitraire \vec{u} l'opérateur de projection

$$P_i^{(r)} = \sum_S D^{(r)}(S)_{ij} D(S_1 \vec{w})$$

soit

$$P_i^{(r)} \vec{u} = \sum_j e_i^{(r)} \sim e_i^{(r, u)}$$

2°) Application au cristal de Tellure.

Le cristal de Tellure appartient au groupe spatial $P3_121$. Il est décrit sur un réseau hexagonal dont les vecteurs \vec{a} et \vec{b} ont même module $a = 4,44 \text{ \AA}$, l'angle entre \vec{a} et \vec{b} est de $\frac{2\pi}{3}$, \vec{c} est perpendiculaire à \vec{a} et \vec{b} $c = 5,91 \text{ \AA}$

La maille élémentaire comporte 3 atomes repérés par les indices 1, 2, 3 disposés sur une hélice vertical de pas c , de rayon $\rho = 1,19 \text{ \AA}$. Les distances verticales des atomes sont $\frac{c}{3}$. Cette structure est expliquée sur les figures (1) et (2).

Le groupe facteur du groupe spatial comprend :

$(E, \vec{0})$ l'identité

$a_3 = (S_3, \frac{\vec{c}}{3})$ rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe d'ordre 3 suivie de la translation $\frac{\vec{c}}{3}$

$a_3^{-1} = (S_3^{-1}, -\frac{\vec{c}}{3})$ opération inverse de la précédente.

$a_2 = (S_2, \vec{0})$ rotation de π autour de \vec{b}

$a_2' = (S_2', -\frac{\vec{c}}{3})$ rotation de π autour de $(\vec{a} + \vec{b})$ suivie de la translation $-\frac{\vec{c}}{3}$

$a_2'' = (S_2'', \frac{\vec{c}}{3})$ rotation de π autour de \vec{a} suivie de la translation $\frac{\vec{c}}{3}$

Par la multiplication modulo \vec{c} , la table de multiplication du groupe facteur est identique à celle du groupe ponctuel 32.

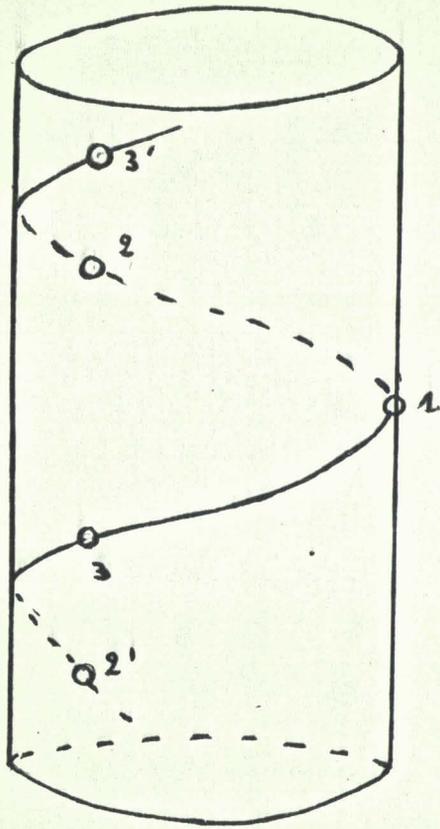
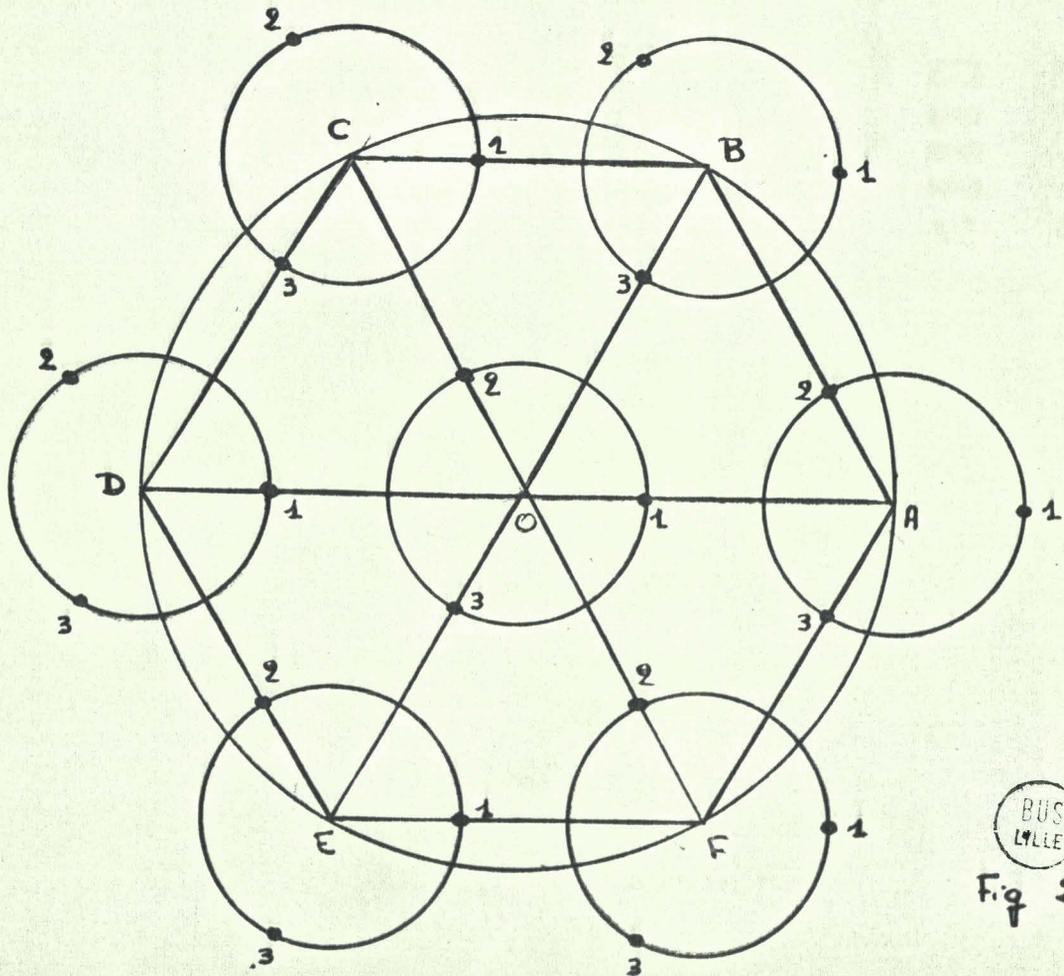
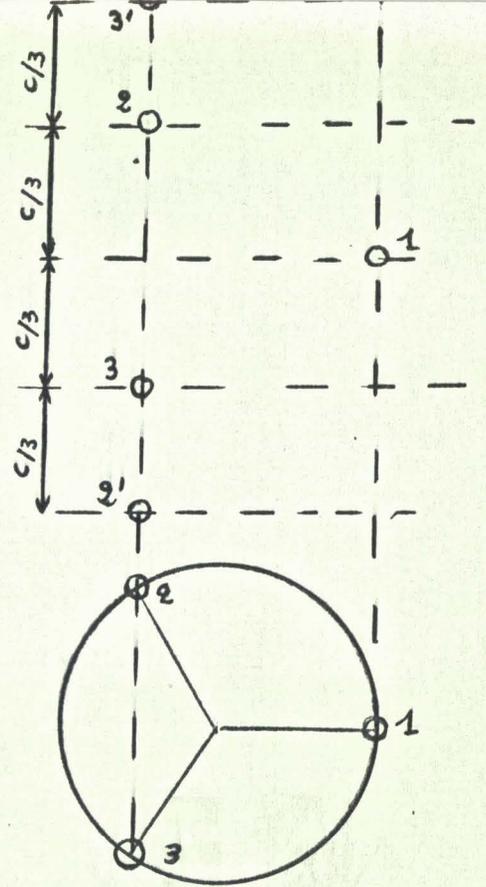


Fig 1



BUS
LILLE
Fig 2

a) le vecteur d'onde \vec{w} est orienté suivant \vec{b} - Le groupe du vecteur d'onde est isomorphe à C_2 .

Les éléments non nuls de $D(a_2 \vec{w})$ sont : $D_{\alpha\beta}^{11}(a_2 \vec{w}) = S_{2\alpha\beta}$; $D_{\alpha\beta}^{23}(a_2 \vec{w}) = S_{2\alpha\beta}$

$$D_{\alpha\beta}^{32}(a_2 \vec{w}) = S_{2\alpha\beta}$$

Les caractères des représentations irréductibles du groupe et de la représentation $D(a, \vec{w})$ sont

	E	S_2
A_1	1	1
A_2	1	-1
$D(a, \vec{w})$	9	-1

On en déduit

$$D = 4A_1 \oplus 5A_2$$

L'équation caractéristique de la matrice de Fourier se décompose en une équation du 4e degré et une équation du 5e degré. Par action des projecteurs $P(A_1) = D(E) + D(a_2)$, $P(A_2) = D(E) - D(a_2)$, on trouve comme matrice de changement de base assurant la décomposition de la matrice de Fourier

$$U_2 = \begin{array}{|ccc|ccc|ccc|} \hline & 1 & \cdot \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ & \cdot & 1 & \cdot \\ & \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \hline & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \hline \end{array}$$

b) le vecteur d'onde est porté par l'axe \vec{c} . Le groupe du vecteur d'onde est isomorphe à C_3 . La représentation D est formée par les matrices $D(E \vec{w})$, $D(a_3 \vec{w})$, $D(a_3^{-1} \vec{w})$; les éléments non nuls de $D(a_3 \vec{w})$ sont

$$D_{\alpha\beta}^{13}(a_3 \vec{w}) = \exp i \frac{2\pi k}{3} S_{3\alpha\beta}, \quad D_{\alpha\beta}^{21}(a_3 \vec{w}) = \exp i \frac{2\pi k}{3} S_{3\alpha\beta},$$

$D_{\alpha\beta}^{32}(a_3 \vec{w}) = \exp i \frac{2\pi k}{3} S_{3\alpha\beta}$; la matrice $D(a_3^{-1} \vec{w})$ est la matrice inverse de $D(a_3 \vec{w})$ ($k = \vec{w} \cdot \vec{c}$.)

Les caractères des représentations irréductibles de C_3 et de $D(a \vec{w})$ sont :

	E	C_3	C_3^{-1}
A_1	1	1	1
E_1	1	ϵ	ϵ^2
E_2	1	ϵ^2	ϵ

$$\epsilon = \exp i \frac{2\pi}{3}$$

et par conséquent :

$$D(a \vec{w}) = 3A_1 \oplus 3E_1 \oplus 3E_2$$

L'équation caractéristique de la matrice de Fourier se décompose en 3 équations du 3e degré. Les projecteurs permettant d'obtenir la base adaptée à la symétrie sont :

$$P(A_1) = E + D(a_3) + D(a_3^{-1})$$

$$P(E_1) = E + \epsilon D(a_3) + \epsilon^2 D(a_3^{-1})$$

$$P(E_2) = E + \epsilon^2 D(a_3) + \epsilon D(a_3^{-1})$$

La matrice de changement de base assurant la décomposition en blocs de la matrice de Fourier est en posant

$$\alpha = \exp i \frac{2\pi k}{3} \quad \bar{\alpha} = \exp -i \frac{2\pi k}{3}$$

$$\begin{array}{cccccccc}
 \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\alpha & \frac{1}{2}\alpha & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\alpha} & -\frac{1}{2}\bar{\alpha} & 0 \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & -\frac{1}{2}\alpha & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\alpha & \cdot & \frac{1}{2}\bar{\alpha} & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\alpha} & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{\alpha}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & \frac{\bar{\alpha}}{\sqrt{3}} \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\epsilon\alpha & \frac{1}{2}\epsilon\alpha & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\epsilon}\bar{\alpha} & -\frac{1}{2}\bar{\epsilon}\bar{\alpha} & 0 \\
 \cdot & \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & -\frac{1}{2}\alpha\epsilon & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\alpha\epsilon & \cdot & \frac{1}{2}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & 0 \\
 \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & \frac{\alpha\epsilon}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & \frac{\bar{\alpha}\bar{\epsilon}}{\sqrt{3}} \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\alpha\bar{\epsilon} & \frac{1}{2}\alpha\bar{\epsilon} & \cdot & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & -\frac{1}{2}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & 0 \\
 \cdot & \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & -\frac{1}{2}\alpha\bar{\epsilon} & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\alpha\bar{\epsilon} & \cdot & \frac{1}{2}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\bar{\alpha}\bar{\epsilon} & 0 \\
 \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & \frac{\bar{\alpha}\bar{\epsilon}}{\sqrt{3}} & \cdot & \cdot & \frac{\alpha\bar{\epsilon}}{\sqrt{3}}
 \end{array}$$

Lorsque le vecteur d'onde \vec{w} est à la limite de la zone de Brillouin, le groupe du vecteur d'onde est isomorphe au groupe diédrique D_3 . Les caractères des représentations irréductibles de D_3 et de $D(a, \vec{w})$ sont :

	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$D(a_3, \vec{w})$	9	0	-1



$$D(a \vec{w}) = A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E$$

L'équation caractéristique de la matrice de Fourier se décompose en une équation du 1^e degré, une équation du 2^e degré, deux équations du 3^e degré.

Au centre de la zone de Brillouin, la décomposition de la matrice de Fourier est donnée par H. Hulin (1).

L'application de la théorie des groupes nous a servi de guide dans la vérification de nos calculs.

III - Le modèle de M. Hulin

Nous admettons que le potentiel d'interaction entre les atomes est la somme de deux termes

$$W = W_r + W_a$$

W_r est le potentiel d'interaction par forces centrales ; Ce potentiel ne dépend que des distances séparant les atomes ; si \vec{X}_{jk}^{mp} est le vecteur joignant l'atome (m j) à l'atome (p k) on peut écrire

$$W_r = \frac{1}{2} \sum_{mj} \sum_{pk} \phi(|\vec{X}_{jk}^{mp}|^2) \quad \text{III.1}$$

W_a est le potentiel dû à la raideur des angles de liaison $\Theta^{pk_{mj}q1}$ entre un atome (m j) et les atomes voisins de la même chaîne (pk) et (q1)

Pour la commodité du calcul on met l'énergie W_a due aux forces angulaires sous la forme :

$$W_a = \frac{1}{2} \sum_{mj} \sum_{pk} \sum_{q1} \psi \left[\text{Log}(\cos^2 \Theta^{pk_{mj}q1}) \right] \quad \text{III.2}$$

Les déplacements étant faibles, on développe en série de Taylor l'énergie radiale et l'énergie angulaire. Pour le potentiel radial on ne fait intervenir que les interactions entre premiers et seconds voisins et en posant :

$$A = \frac{4}{m} \phi_1'' \quad B = \frac{4}{m} \phi_2'' \quad \text{III.3}$$

ϕ_1'' représente la dérivée seconde de ϕ pour l'interaction entre premiers voisins et ϕ_2'' la dérivée seconde ϕ pour les seconds voisins.

Nous aboutissons aux coefficients de couplage :

pour l'interaction radiale entre premiers voisins

$$C_{r\alpha\beta}^{m\ p\ j\ k} = A_m X_{j\alpha}^{m\ p\ k} X_{j\beta}^{m\ p\ k} \quad \text{pour } m, j \neq pk$$

$$C_{r\alpha\beta}^{m\ m\ j\ j} = -A_m \sum_{pk} X_{j\alpha}^{m\ p\ k} X_{j\beta}^{m\ p\ k} \quad (\text{III.4})$$

pour l'interaction radiale entre seconds voisins

$$C_{r\alpha\beta}^{m\ p\ j\ k} = B_m X_{j\alpha}^{m\ p\ k} X_{j\beta}^{m\ p\ k} \quad \text{pour } mj \neq pk$$

$$C_{r\alpha\beta}^{m\ p\ j\ k} = -B_m \sum_{pk} X_{j\alpha}^{m\ p\ k} X_{j\beta}^{m\ p\ k} \quad (\text{III.5})$$

Pour l'interaction angulaire entre premiers et seconds voisins on a :

$$C_{a\alpha\beta}^{m\ p\ j\ k} = -4\psi'' \sum_{q1} \left[\pi(X_{j\alpha}^{m\ q\ 1} + X_{j\alpha}^{m\ p\ k}) - \Delta(X_{j\alpha}^{m\ p\ k} + X_{j\alpha}^{m\ q\ 1}) \right] \times \left[\pi X_{j\beta}^{m\ q\ 1} - \Delta X_{j\beta}^{m\ p\ k} \right] \quad (\text{III.6})$$

$$C_{a\alpha\beta}^{p\ q\ k\ l} = 4\psi'' \left[\pi X_{j\alpha}^{m\ q\ 1} - \Delta X_{j\alpha}^{m\ p\ k} \right] \left[\pi X_{j\beta}^{m\ p\ k} - \Delta X_{j\beta}^{m\ q\ l} \right] \quad (\text{III.7})$$

On posera pour la suite

$$C = \frac{12}{m} n^2 (\pi\Delta)^2 \psi''$$

$$\zeta = \frac{c}{3}, \quad n = \frac{\rho\sqrt{3}}{2}; \quad \pi^{-1} = 2n^2 + \zeta^2; \quad \Delta^{-1} = 4n^2 + \zeta^2$$

A partir des coefficients de couplage on écrit les éléments de la matrice de Fourier. L'équation aux fréquences est du 9^e degré.

IV - Courbes de fréquences et d'amplitude pour un vecteur d'onde porté par l'axe d'ordre 3.

Pour le calcul numérique des fréquences de vibration et des directions de vibration, pour \vec{w} porté par l'axe d'ordre 3, nous avons effectué seulement le changement de base suivant qui rend la matrice

de Fourier γ symétrique. Si ζ_{α}^j est la composante α de l'amplitude réduite de l'atome j et si $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3$ sont les composantes des vecteurs propres à la matrice transformée nous avons posé

$$\zeta_1^1 = a_1 \qquad \zeta_2^1 = -i a_2 \qquad \zeta_3^1 = -i a_3$$

$$\zeta_1^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (b_1 + ic_1) \exp^{i\frac{2\pi k}{3}} \quad ; \quad \zeta_2^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (b_2 + ic_2) \exp^{i\frac{2\pi k}{3}} \quad ; \quad \dots$$

$$\zeta_3^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (b_3 + ic_3) \exp^{i\frac{2\pi k}{3}}$$

$$\zeta_1^3 = -\frac{\sqrt{2}}{2} (b_1 - ic_1) \exp^{-i\frac{2\pi k}{3}} \quad ; \quad \zeta_2^3 = -\frac{\sqrt{2}}{2} (b_2 - ic_2) \exp^{-i\frac{2\pi k}{3}}$$

$$\zeta_3^3 = -\frac{\sqrt{2}}{2} (b_3 - ic_3) \exp^{-i\frac{2\pi k}{3}}$$

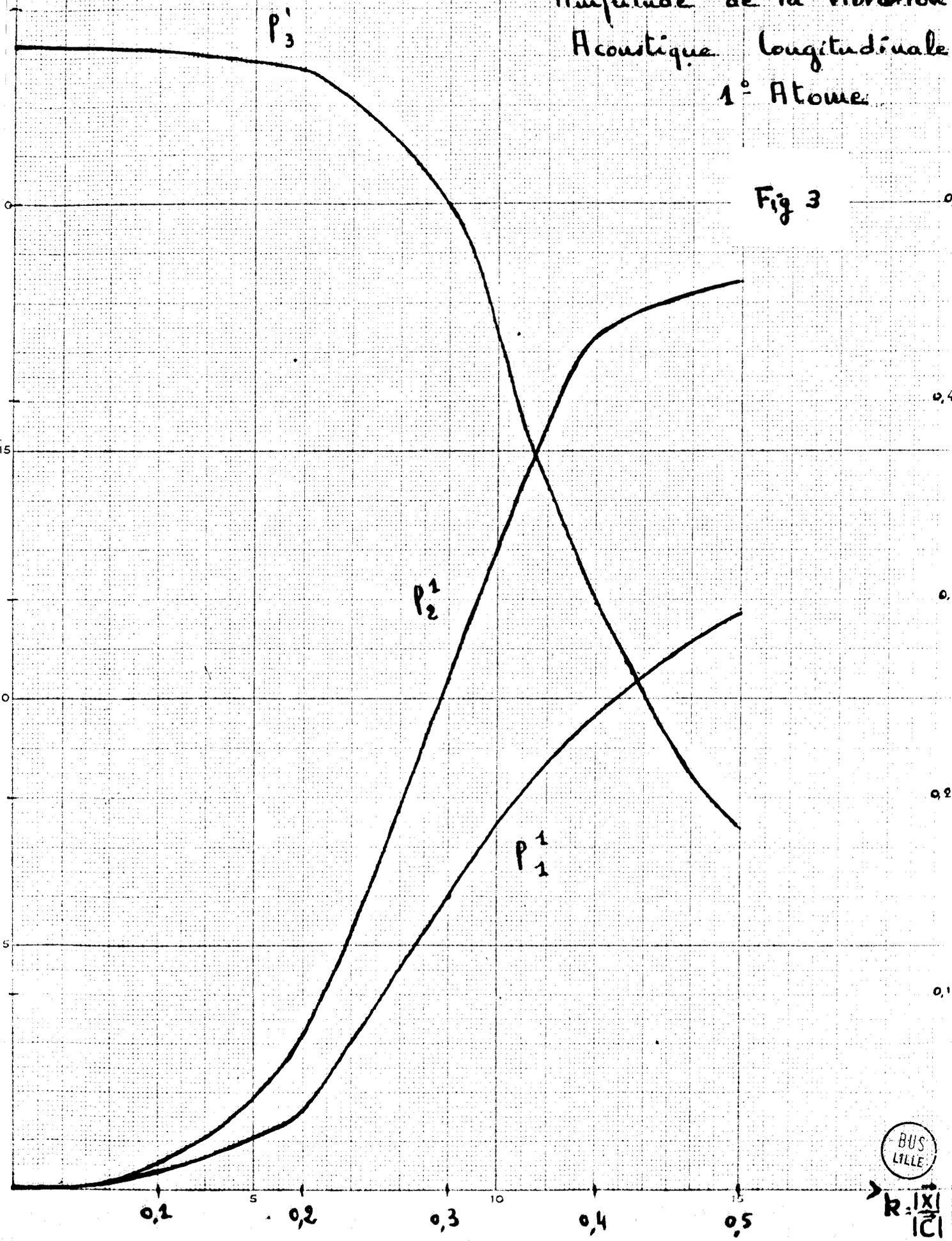
Nous avons pu ainsi grâce à un programme mis au point par le Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille déterminer les fréquences et les directions de vibration.

Les directions de vibrations ne sont pas en général susceptibles d'interprétation simple ; seules les vibrations au centre de la zone de Brillouin conduisent à des mouvements simples expliqués par M. Hulin.

Les résultats sont donnés sur les courbes Fig. 3 à 15.

Amplitude de la vibration
Acoustique longitudinale
1° Atome

Fig 3

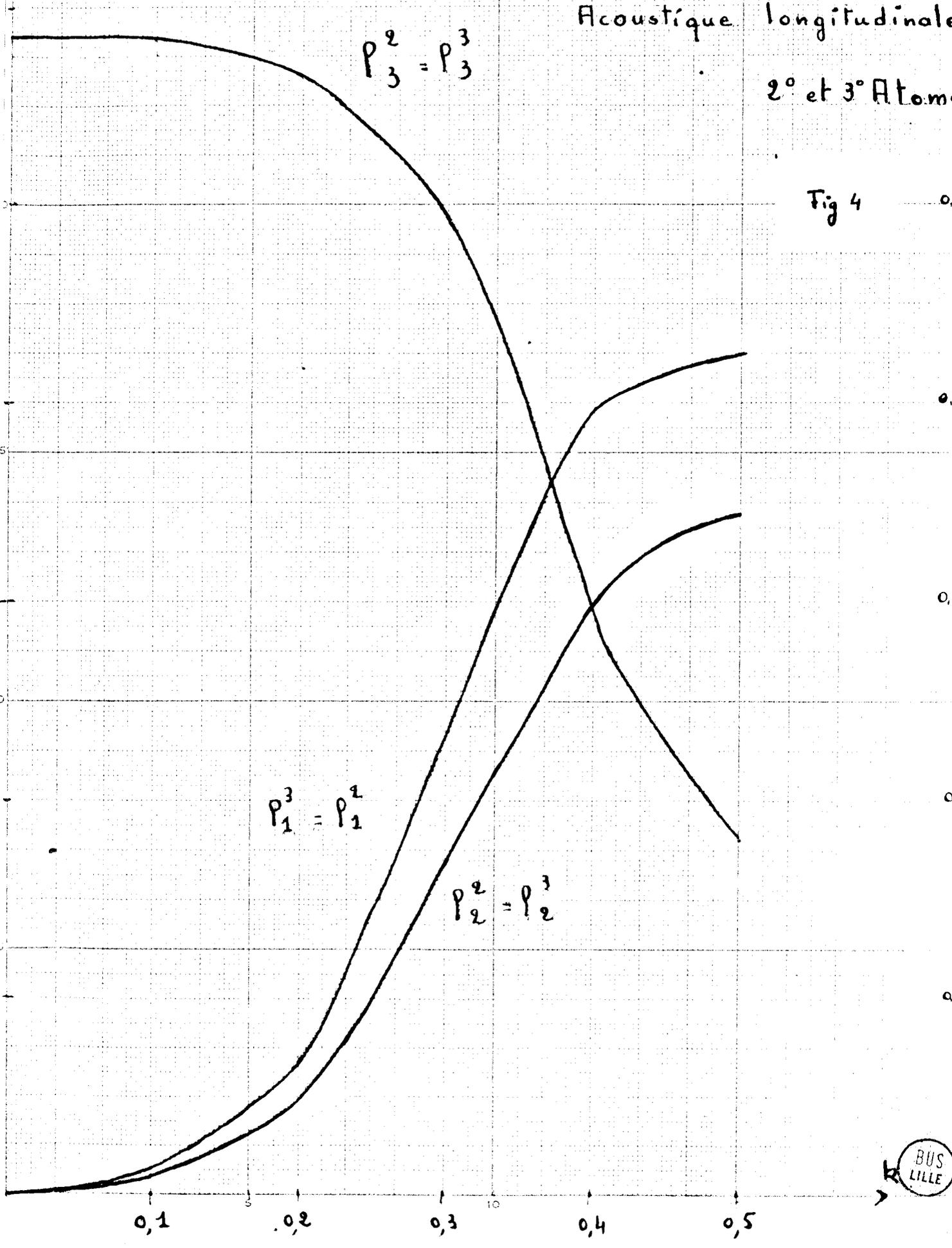


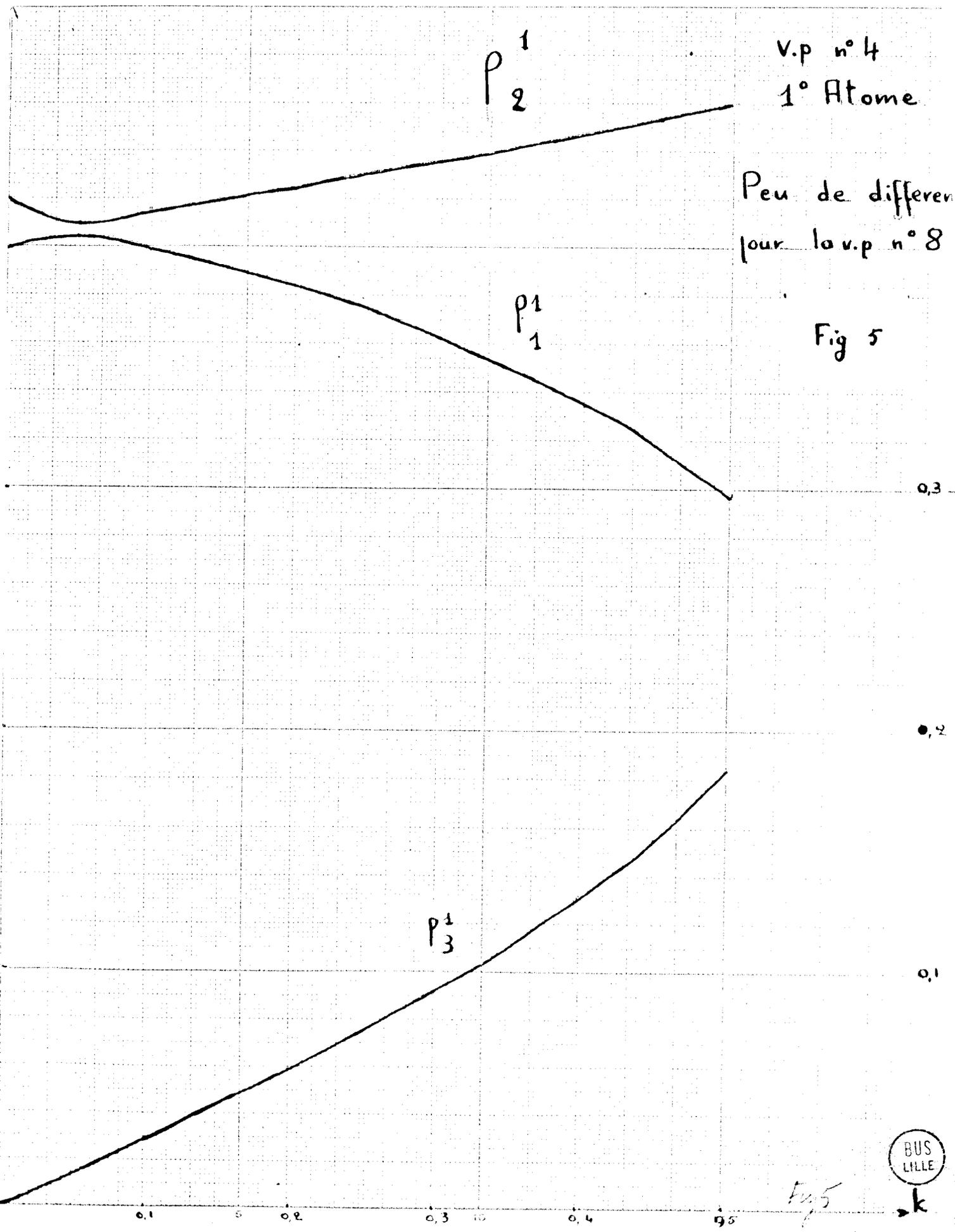
$k = \frac{|X|}{|C|}$

Acoustique longitudinale

2° et 3° Atome

Fig 4





V.P n°4
2° Atome
et 3° Atome

p_1^2

p_2^2

Peu de difference
avec la V.P n°8

Fig 6

0,3

0,2

0,1

p_3^3



Page

k

0,1

0,2

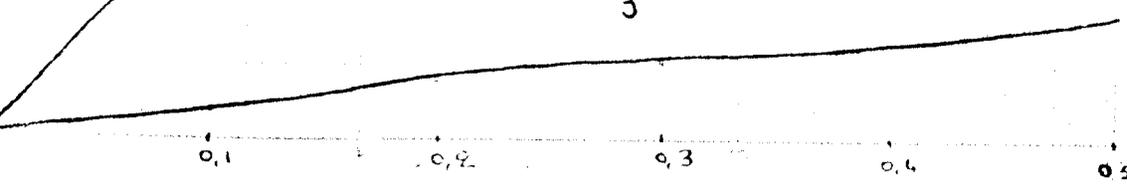
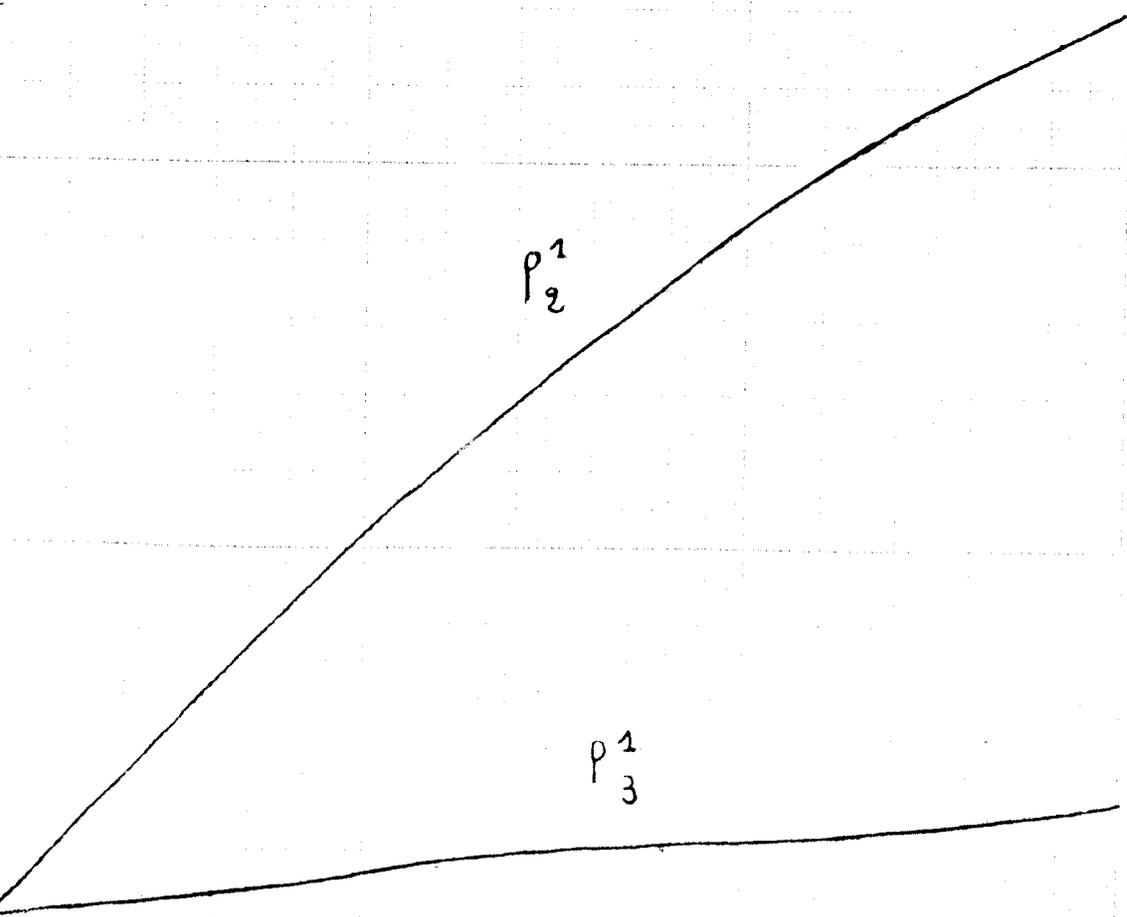
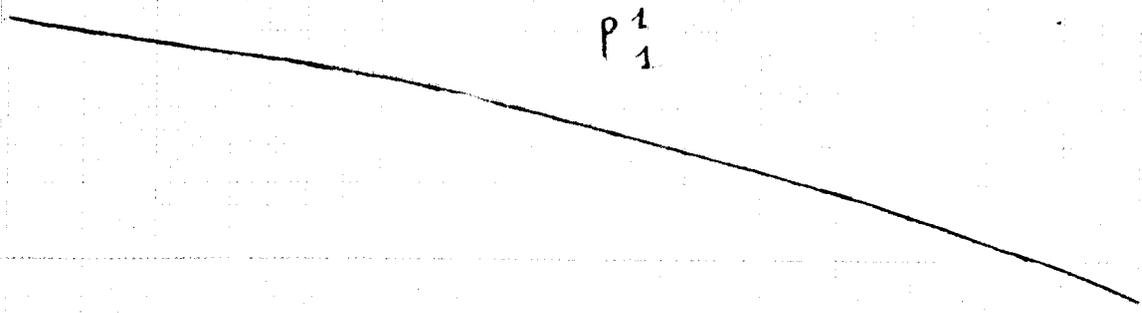
0,3

0,4

0,5

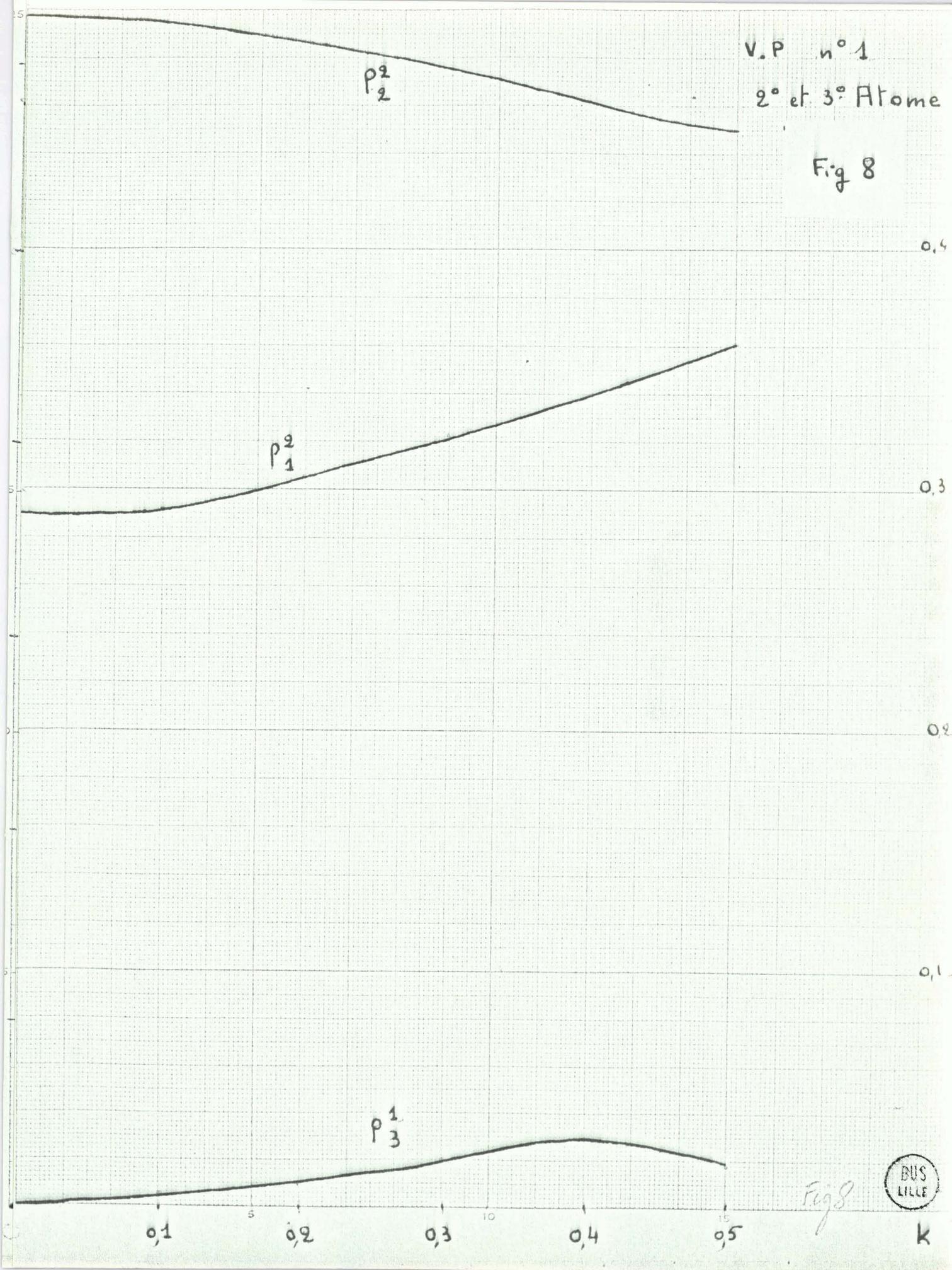
V.P n° 1
1° Atome

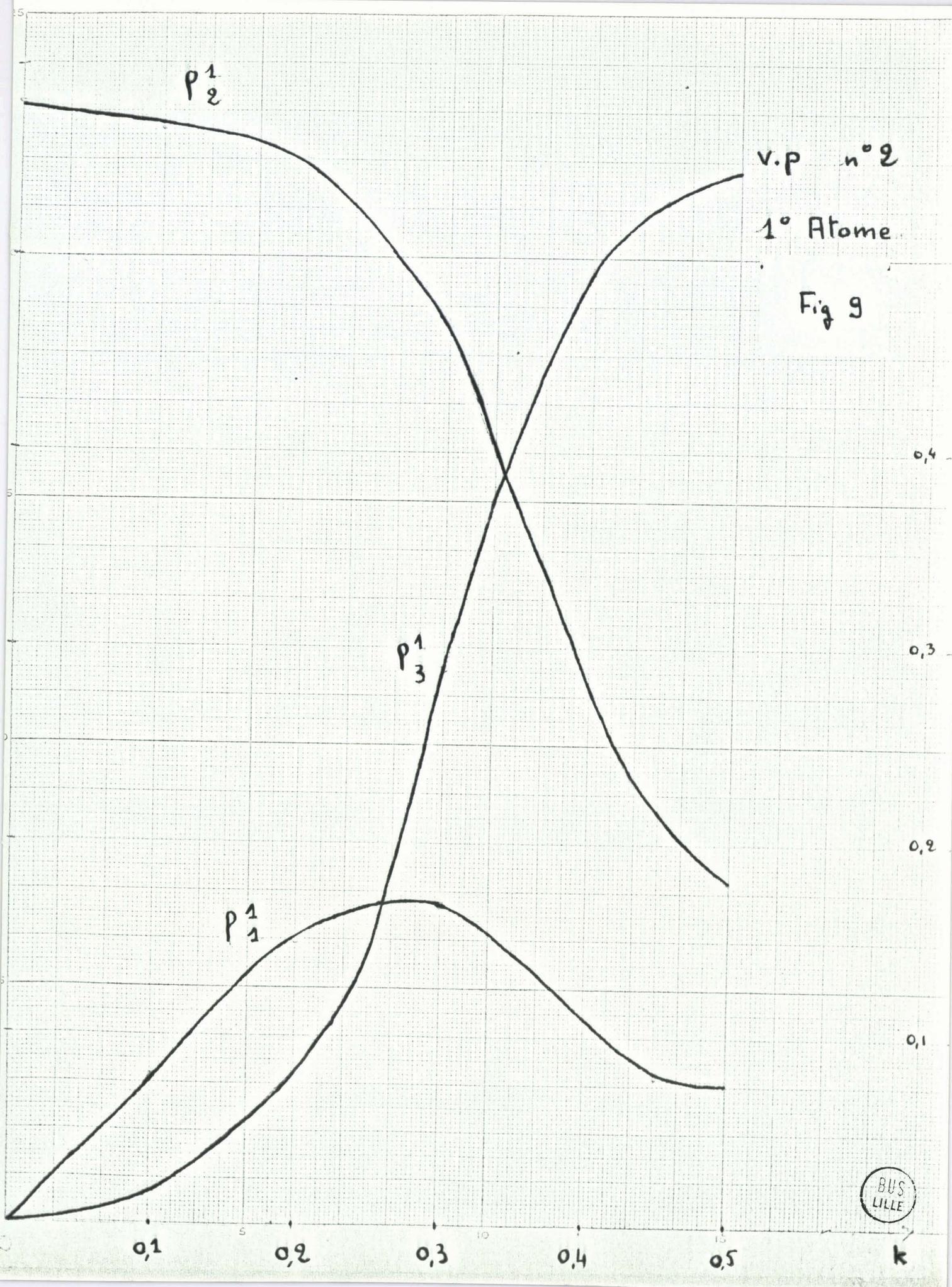
Fig 7

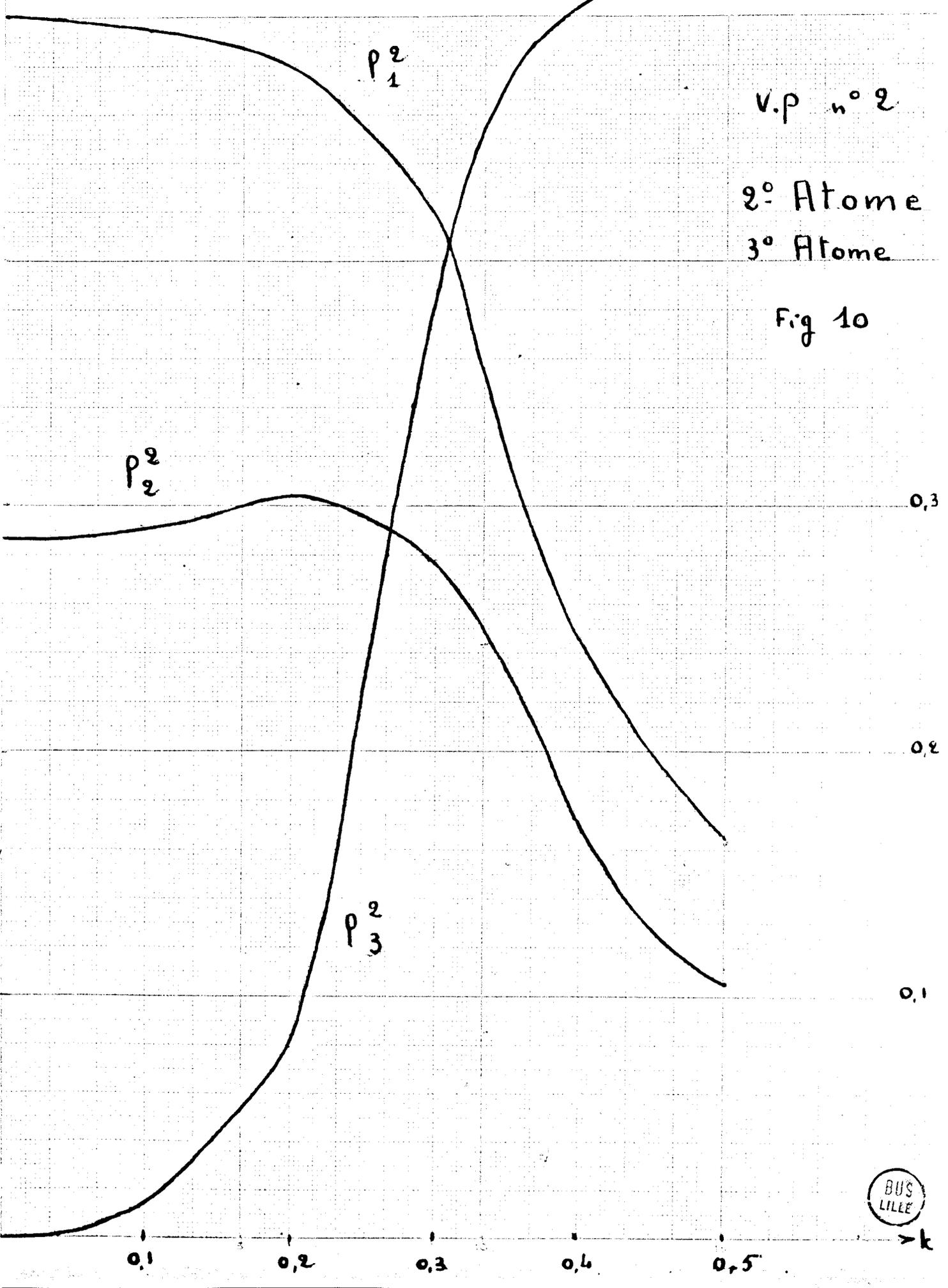


V.P n° 1
2° et 3° Atome

Fig 8

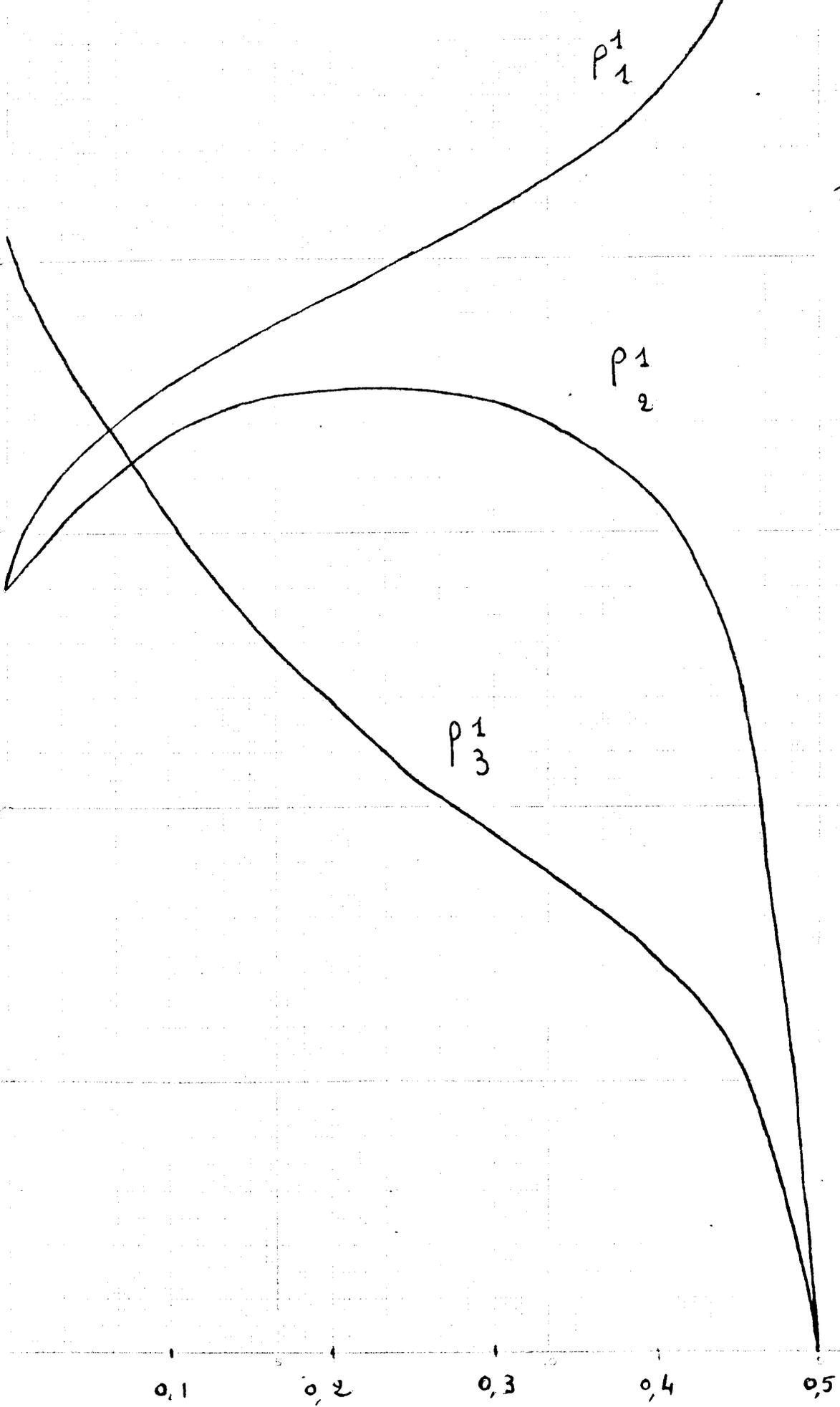






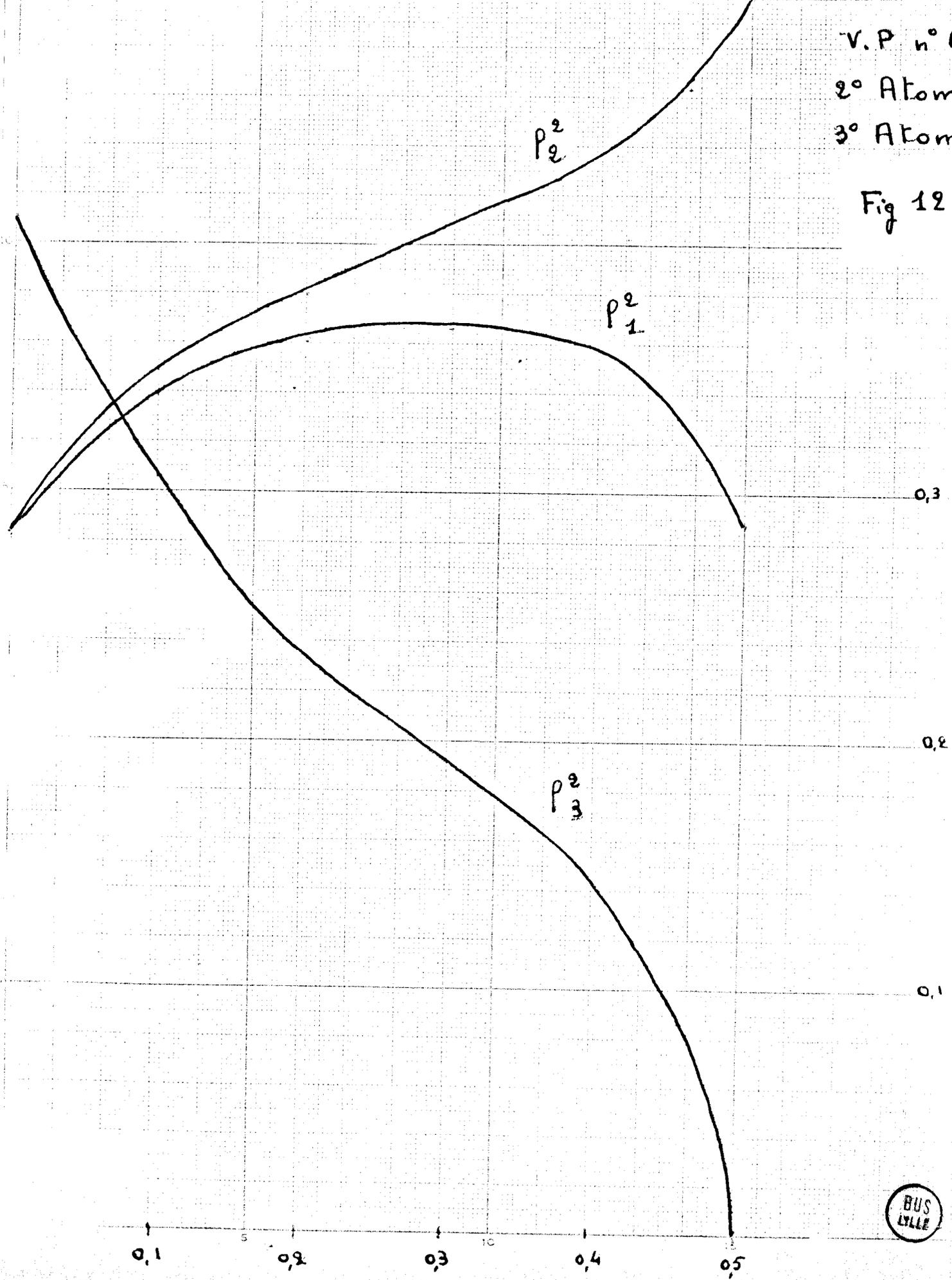
V.P n°6
1° Atome

Fig 11



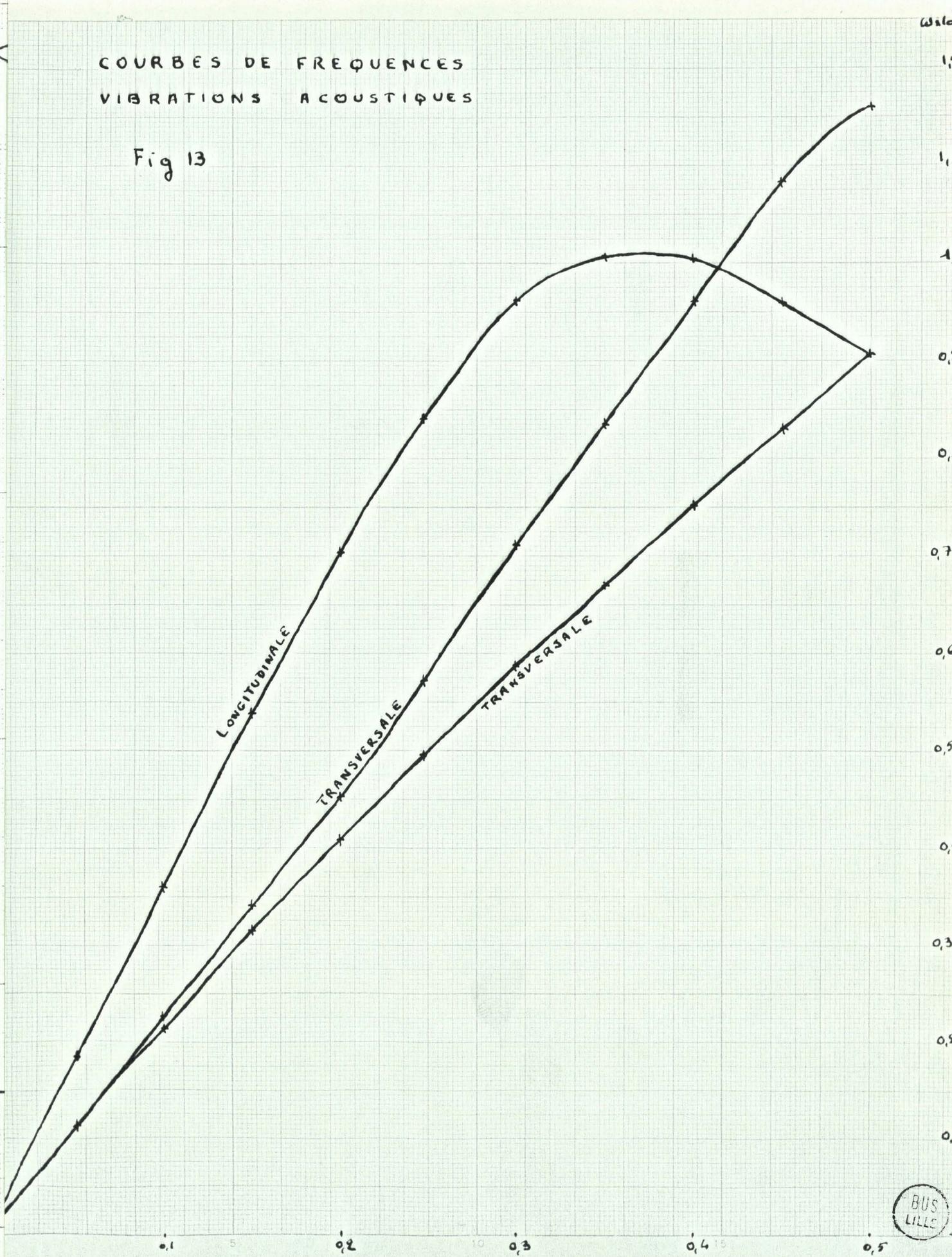
V.P n° 6
2° Atom
3° Atom

Fig 12



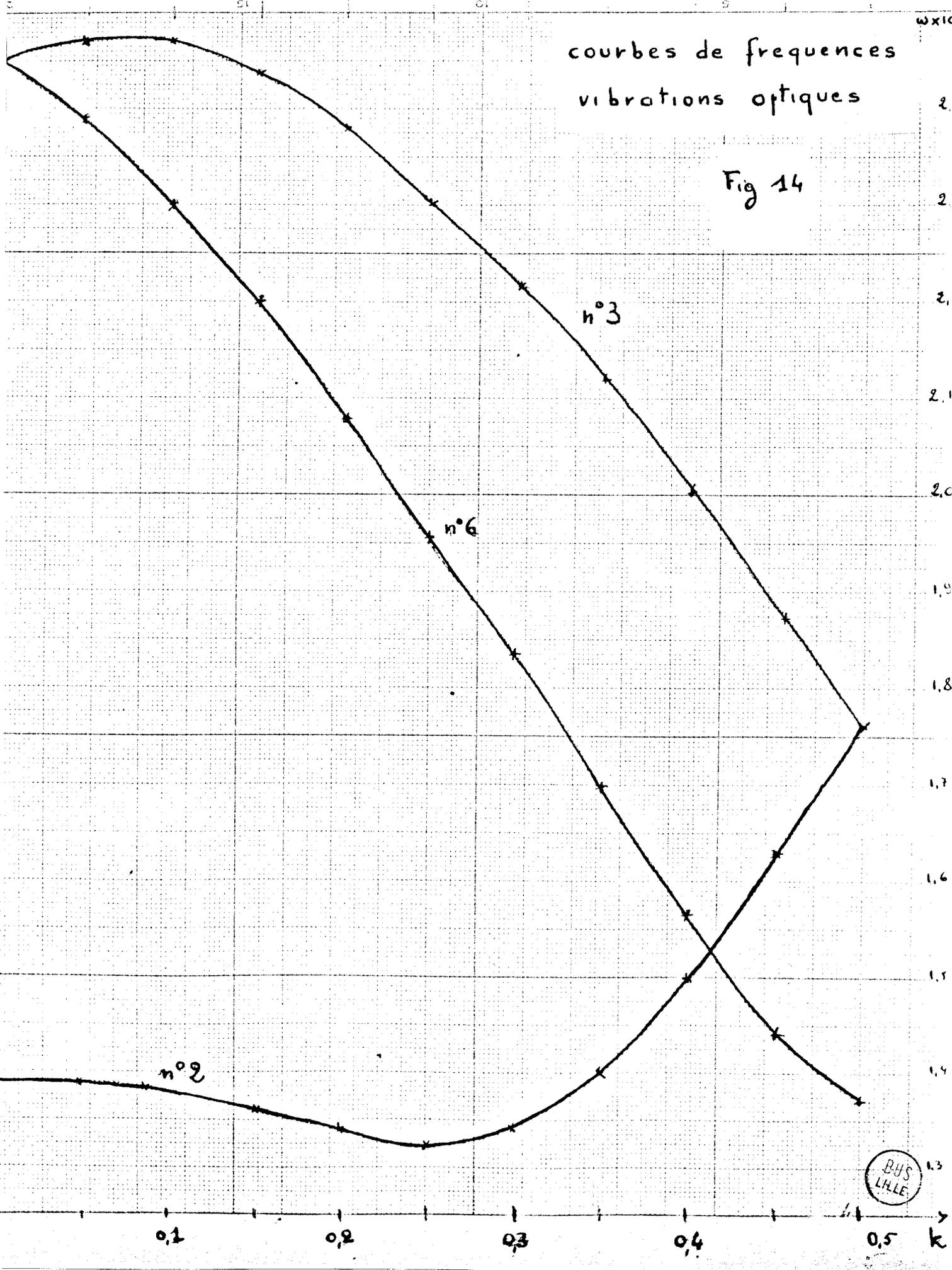
COURBES DE FREQUENCES
VIBRATIONS ACOUSTIQUES

Fig 13



courbes de frequences
vibrations optiques

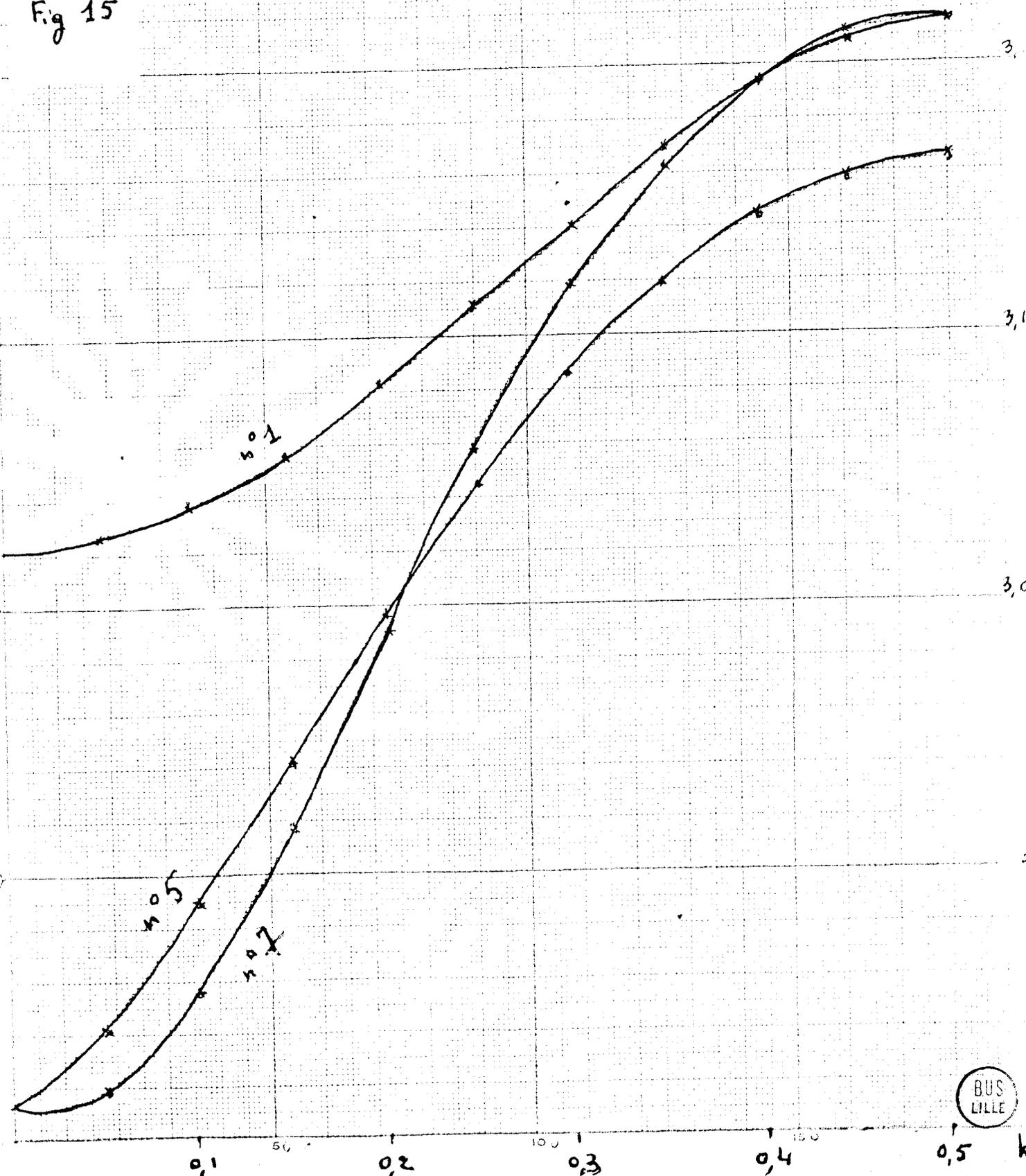
Fig 14



BUS
LHLE

courbes de frequences vibrations optiques

Fig 15



B - Etude de la diffusion des rayons X
suivant l'axe d'ordre 3.

V - Mesure de pouvoir diffusant global moyen.

L'appareillage utilisé ainsi que les réglages utilisés ont été décrits dans (6).

Le montage comprend trois parties essentielles : la source de rayons X, le cristal diffusant, les récepteurs servant à la mesure de l'intensité des rayons X.

Le tube à rayons X est un tube scellé Philips à anticathode de molybdène. La raie est rendue monochromatique par réflexion du faisceau sur une lame de quartz courbée qui isole le doublet K_{α} du molybdène du fond continu

$$\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0.709261 \text{ \AA} ; \quad \lambda_{K_{\alpha_2}} = 0.713453 \text{ \AA} ; \quad \text{et } \lambda_{\text{moyen}} = 0.710685 \text{ \AA}$$

Les cristaux de Tellure utilisés ont une pureté minimale de 99,999% ; ils sont fabriqués par le laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure et par la maison Wacker Chemie de Munich.

Le récepteur est soit une chambre d'ionisation, soit un photoscintillateur dont les signaux sont comptés à l'aide d'une baie de comptage classique (comprenant amplificateur, sélecteur d'amplitude, échelle de comptage).

1°) Méthodes de mesure.

Les mesures comparent à l'intensité incidente, l'intensité qui est diffusée dans un solide $d\Omega$ autour d'une direction donnée par le cristal.

Pour la mesure de l'intensité incidente I_0 nous avons interposé devant le scintillateur une plaque d'aluminium de 6 mm d'épaisseur. Le facteur de transmission de l'aluminium a été mesuré à l'aide de la chambre d'ionisation ; si ϕ_0 est le flux incident, ϕ_T le flux transmis

$$T = \frac{\phi_0}{\phi_T} = 3414$$

Les résultats des mesures ont été exprimés sous forme d'un pouvoir diffusant global moyen défini par :

$$P_{gm} = \frac{\phi}{\phi_0} \times \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \frac{\mu_e}{\bar{w}} \frac{1}{\Delta\Omega}$$

μ_e est le coefficient d'absorption du cristal rapporté à un électron
 $\mu_e = 1,426 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$.

\bar{w} est la fraction diffusée par un électron libre de Thomson dans les mêmes conditions

$$\Delta\Omega = \frac{4hl}{d^2} \quad \begin{array}{l} 2h \text{ hauteur de la fente de sortie, } 2l \text{ largeur de la fente} \\ \text{de sortie, } d \text{ distance de la fente de sortie au cristal} \end{array}$$

$$\Delta\Omega = 1,3589 \cdot 10^{-3} \text{ stéradian.}$$

a et b sont les angles des rayons moyens incidents et diffusés avec la surface du cristal - ici a = b

ϕ et ϕ_0 flux diffusé et flux incident reçus par le récepteur.

2°) Résultats des mesures effectuées.

→ Nous avons effectué deux séries de mesure -
 $X = \frac{\vec{S}' - \vec{S}}{\lambda}$ étant le vecteur de diffusion porté à partir de l'origine du réseau réciproque (λ longueur d'onde de la radiation, \vec{S}' et \vec{S} vecteurs unitaires portés dans la direction du rayon diffusé et du rayon incident) ; dans chacune de ces mesures le pôle de diffusion, extrémité de \vec{X} était sur l'axe d'ordre 3.

Le pouvoir diffusant global moyen P_{gm} est donné dans le tableau I, de $\vec{X} = (n + k)\vec{C}$ où \vec{C} est le vecteur réciproque de \vec{c} .

VI - Obtention du pouvoir diffusant du premier ordre.

1°) Le pouvoir diffusant global moyen est relatif à un faisceau incident et diffusé ayant une ouverture déterminée. Nous avons calculé les corrections dues à la divergence du faisceau incident et diffusé et nous avons constaté que ces corrections étaient négligeables sauf au voisinage des pôles de diffraction. Nous avons donc décidé de ne pas tenir compte de cette correction et nous avons pris la précaution d'utiliser

$$CALCUL DE P_1 = P_{GM} - P_c - P_2$$

n+k	P _{GM}	P _c	P ₂	P ₁	n+k	P _{GM}	P _c	P ₂	P ₁
1,5	3,52	0,13	0,02	3,37	5,1	4,73	0,38	0,91	3,44
1,6	3,38	0,14	0,03	3,21	5,2	4,545	0,385	0,88	3,28
1,7	3,236	0,145	0,04	3,05	5,3	4,79	0,39	0,92	3,48
1,8	3,40	0,15	0,05	3,20	5,4	5,13	0,395	0,97	3,765
1,9	4,47	0,16	0,06	4,25	5,5	6,39	0,40	1,025	4,965
2,0	5,74	0,17	ext	5,49	5,6	8,31	0,405	1,19	6,715
2,1	4,47	0,18	0,095	4,195	5,7	13,57	0,41	1,60	11,56
2,2	3,12	0,19	0,10	2,83	5,8	25,10	0,415	2,34	22,345
2,3	3,21	0,195	0,12	2,895	5,9		0,42	5,00	
2,4	3,55	0,205	0,14	3,205	6,0		0,425		
2,5	4,26	0,21	0,155	3,885	6,1		0,425	5,15	
2,6	5,60	0,22	0,21	5,17	6,2	190,42	0,43	2,67	187,32
2,7	9,18	0,23	0,31	8,64	6,3	13,14	0,435	1,735	10,97
2,8	17,44	0,24	0,53	16,67	6,4	8,56	0,44	1,325	6,795
2,9		0,25	1,16		6,5	6,53	0,445	1,175	4,91
3,0		0,26			6,6	5,42	0,45	1,145	3,825
3,1		0,265	1,39		6,7	4,56	0,455	1,12	2,985
3,2		0,27	0,78		6,8	4,22	0,46	1,11	2,65
3,3	9,85	0,28	0,54	9,03	6,9	6,83	0,465	1,17	5,795
3,4	6,089	0,29	0,45	5,35	7,0	20,73	0,465	ext	19
3,5	4,53	0,30	0,42	3,81	7,1	9,42	0,47	1,13	7,82
3,6	3,80	0,31	0,44	3,05	7,2	4,78	0,475	1,08	3,225
3,7	3,40	0,315	0,46	2,625	7,3	3,55	0,48	1,01	2,06
3,8	3,18	0,325	0,48	2,375	7,4	3,30	0,485	0,96	1,855
3,9	19,90	0,33	0,54	19,03	7,5	3,39	0,49	0,955	1,945
4,0	57,14	0,335	ext	56,24	7,6	3,42	0,49	0,95	1,98
4,1	13,63	0,34	0,585	12,705	7,7	3,46	0,495	1,30	1,965
4,2	3,38	0,34	0,58	2,45	7,8	3,55	0,495	1,06	1,995
4,3	3,32	0,345	0,58	2,395	7,9	3,85	0,50	1,095	2,255
4,4	2,75	0,35	0,585	1,815	8,0	4,35	0,50	ext	2,75
4,5	2,71	0,355	0,60	1,755	8,1	4,60	0,505	1,11	2,985
4,6	2,71	0,360	0,625	1,725	8,2	4,80	0,505	1,03	3,265
4,7	2,74	0,365	0,675	1,70	8,3	4,90	0,51	1,03	3,36
4,8	2,90	0,37	0,76	1,77	8,4	5,36	0,51	1,04	3,81
4,9	4,29	0,375	0,81	3,105	8,5	6,41	0,515	1,06	4,835
5,0	7,46	0,380	ext	6,22					

ext: valeur extrapolée de ses voisines dans le Tableau



Tableau I

des faisceaux de très faible divergence.

Pour obtenir le pouvoir diffusant P_a dû à l'agitation thermique il faut retrancher le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton. Celui-ci a été calculé d'après les données fournies par les Tables Internationales de Cristallographie Vol.III (7). Il est donné par le tableau I.

2°) Calcul du pouvoir diffusant du second ordre.

Laval décompose le pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique en série:

$$P_a = P_1 + P_2 + \dots$$

Nous limiterons cette série aux deux premiers termes.

P_1 est appelé le pouvoir diffusant du 1er ordre. Il est dû à l'interaction entre un photon X et un phonon du cristal.

P_2 est appelé le pouvoir diffusant du 2e ordre. Il est dû à l'interaction entre un photon X et deux phonons du cristal.

Seul P_1 a une expression simple et permet d'obtenir des renseignements sur les fréquences de vibration du cristal.

Nous avons calculé P_2 en utilisant le modèle dynamique de M. HULIN.

Soient \vec{W} et \vec{W}' les vecteurs d'onde relatifs à 2 phonons du type r et r', d'énergie $E(\vec{W}, r)$, $(E(\vec{W}', r'))$; r et r' repèrant pour un vecteur d'onde la branche de la courbe de fréquence. Pour un pôle de diffusion, extrémité du vecteur de diffusion \vec{X} , les phonons intervenant dans la diffusion du second ordre ont des vecteurs d'onde qui vérifient la condition :

$$\vec{X} = \vec{W} + \vec{W}'$$

\vec{M} est un noeud du réseau réciproque et l'on a :

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{2ZN'm^2} \sum_{\text{noeuds}} \rightarrow \sum_{w, r'} \left| \sum_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta \zeta_c^j(\vec{w}, r) \zeta_\beta^j(\vec{w}', r') \exp i2\pi \vec{M} \cdot \vec{J} \right|^2$$

$$\frac{E(\vec{w}, r)}{v^2(w, r)} \times \frac{E(\vec{w}', r')}{v^2(w', r')}$$

Z est le nombre total d'électrons d'une maille, N' le nombre de mailles m la masse d'un atome, f le facteur de diffusion atomique, H le facteur de Debye-Waller.

$$H = \exp - \frac{BX^2}{4} \quad \text{avec } B = 1,655 \text{ \AA}^2 \quad (7) \quad E(\vec{w}, r) \text{ énergie moyenne de l'onde élastique } (\vec{w}, r).$$

Les noeuds M qui interviennent dans le pouvoir diffusant du second ordre sont ceux situés à l'intérieur de la seconde zone de Brillouin centrée sur \vec{X} : dans le cas particulier étudié, ce sont les noeuds (00n) et (0,0,n + 1).

La contribution du pouvoir diffusant du second ordre relative à un noeud M s'obtient en considérant le point Q tel que $\vec{MQ} = \vec{w}$ et $\vec{QX} = \vec{w}'$; Q se trouve dans la partie commune aux zones de Brillouin centrées sur M et sur X. Pour effectuer le calcul numérique, on décompose chaque zone en 10 tranches de même épaisseur perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et chaque tranche est décomposée en 54 éléments de volume suivant les fig. 16 et 17. Le point Q est placé au centre de gravité de l'élément de volume. On calcule alors les valeurs propres et les vecteurs propres des matrices de Fourier pour $\vec{w} = \vec{MQ}$ et $\vec{w}' = \vec{QX}$: à cet effet un programme de calcul en arithmétique complexe a été mis au point par le Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille. La contribution d'un point Q au pouvoir diffusant du second ordre est alors :

$$\frac{|\vec{X}|^2 f^2 H^2}{1080Zm^2} \left| \sum_{j\alpha\beta} X_\alpha X_\beta \zeta_\alpha^j(\vec{w}, r) \zeta_\beta^j(\vec{w}', r') \exp i2\pi Mj \right|^2 \times \frac{E(\vec{w}, r)}{v^2(\vec{w}, r)} \frac{E(\vec{w}', r')}{v^2(\vec{w}', r')}$$

après assemblage des termes on obtient les résultats portés dans le Tableau I.

VII - Calcul du pouvoir diffusant du premier ordre.

Nous avons calculé le pouvoir diffusant du premier ordre en utilisant le modèle dynamique de M. Hulin. Laval (4) a montré que pour une position donnée du pôle de diffusion X dans le réseau réciproque, la diffusion du premier ordre devait être attribuée aux ondes élastiques pilotées par le vecteur d'onde \vec{MX} ; M étant le noeud le plus proche de X. (ici à \vec{MX} correspond 9 ondes élastiques). Le pouvoir diffusant du premier ordre a pour expression :

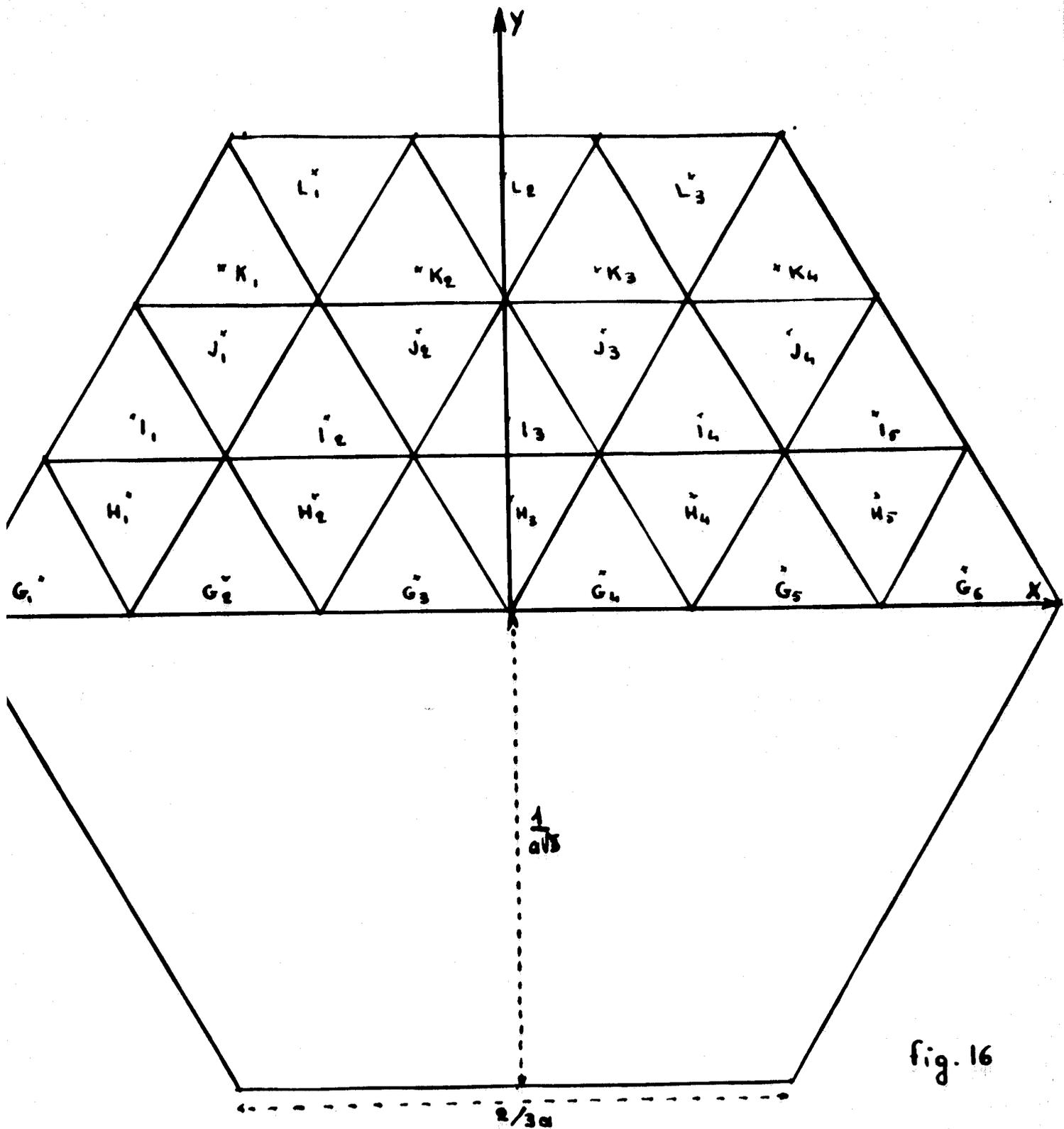
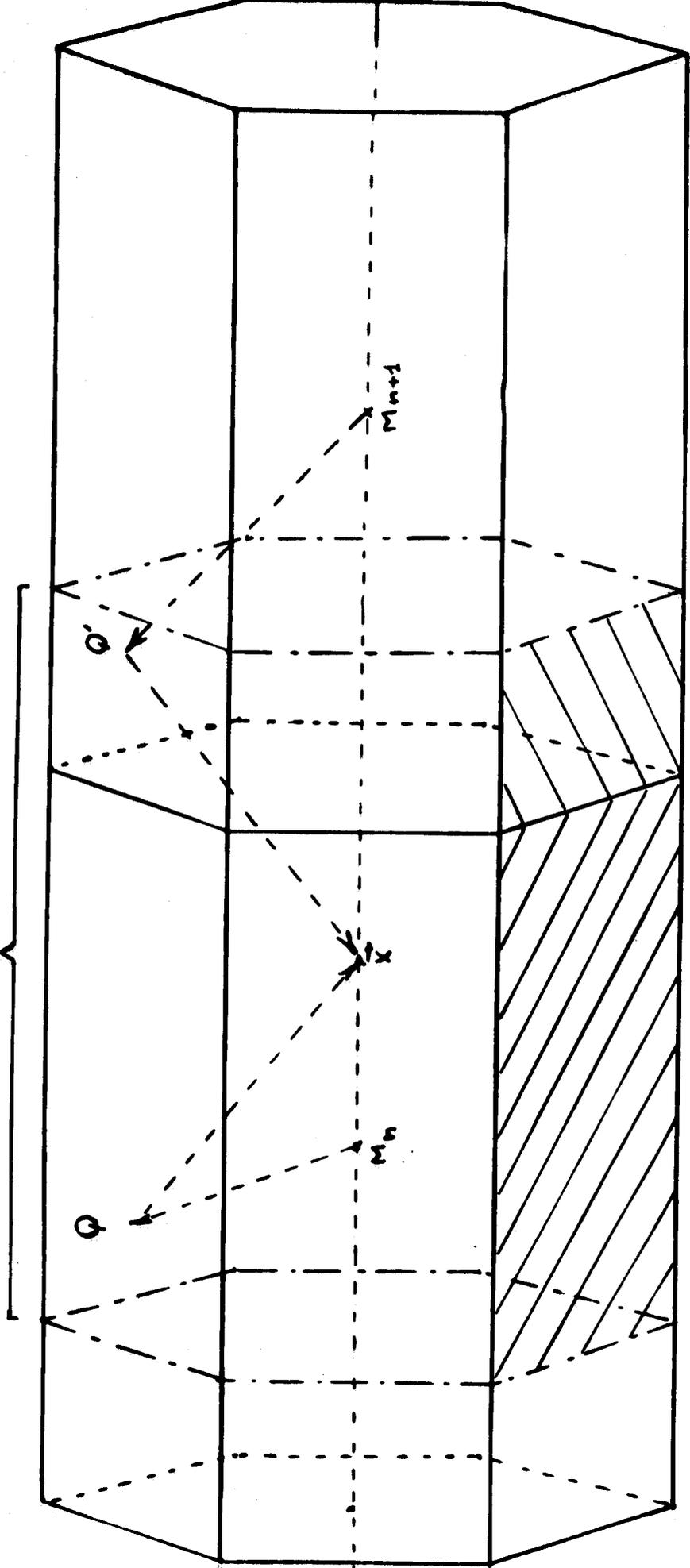


fig. 16

DECOUPAGE DE LA ZONE DE BRILLOUIN



zone de Brillouin centrée sur X



ZONE de Brillouin centrée sur M_n

Zone de Brillouin centrée sur M_{n+1}

BUS
LILLE

Fig. 17

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2}{3Z_m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{W}{V^2}\right)_i |\psi_i|^2$$

avec $\psi_i = \sum_{j \neq i} f_j H_j \sum_j \alpha_j^i (\vec{w}, r) \frac{X_j}{|\vec{X}|} \exp i2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}$

Dans le cas précédent \vec{X} étant porté par l'axe d'ordre 3

$$|\psi_i|^2 = 3f^2 H^2 \left\{ a_3 + b_3 \sqrt{2} \left[\sin \frac{2\pi}{3} (1+k) \right] + c_3 \sqrt{2} \cos \frac{2\pi}{3} (1+k) \right\}^2$$

a_3, b_3, c_3 sont donnés par le calcul des valeurs propres et vecteurs propres de χ fait précédemment. Les résultats pour P_1 sont donnés tableau I.

Sur un même graphique nous avons reporté le pouvoir diffusant du premier ordre mesuré et le pouvoir diffusant calculé (Fig. 18 et 19). La comparaison des deux courbes nous permet de faire les remarques suivantes :

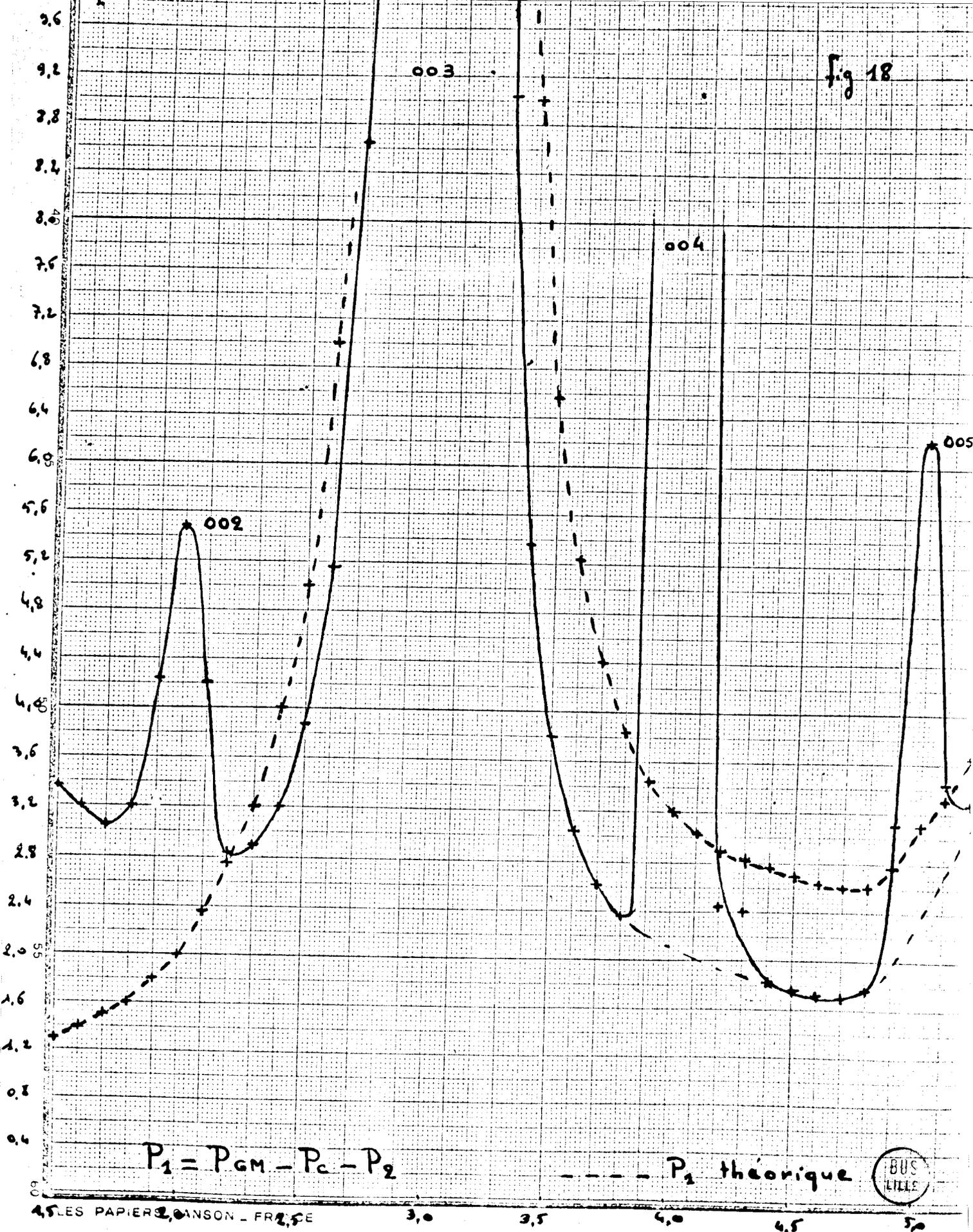
- le pouvoir diffusant du premier ordre expérimental passe par un maximum pour 002, 004, 005, 007, alors que pour ces noeuds du réseau réciproque le facteur de structure du cristal est nul ; nous appellerons ces raies observées des raies interdites. Ceci ne peut s'interpréter que par l'existence de défauts dans le cristal, introduisant une surstructure de période c suivant l'axe d'ordre 3.

- la largeur expérimentale des raies de diffraction (003) (006) mesurée dans le pied des raies est plus faible que celle que l'on obtient par le calcul.

On constate que le défaut observé sur 002, 004, 005, 007, n'affecte pas la largeur des raies de diffraction.

- si on admet que le défaut constaté n'introduit d'intensité qu'au voisinage des raies interdites, on constate que les courbes P_1 expérimental et P_1 calculé ont la même allure. Le fait le plus frappant est

Fig 18

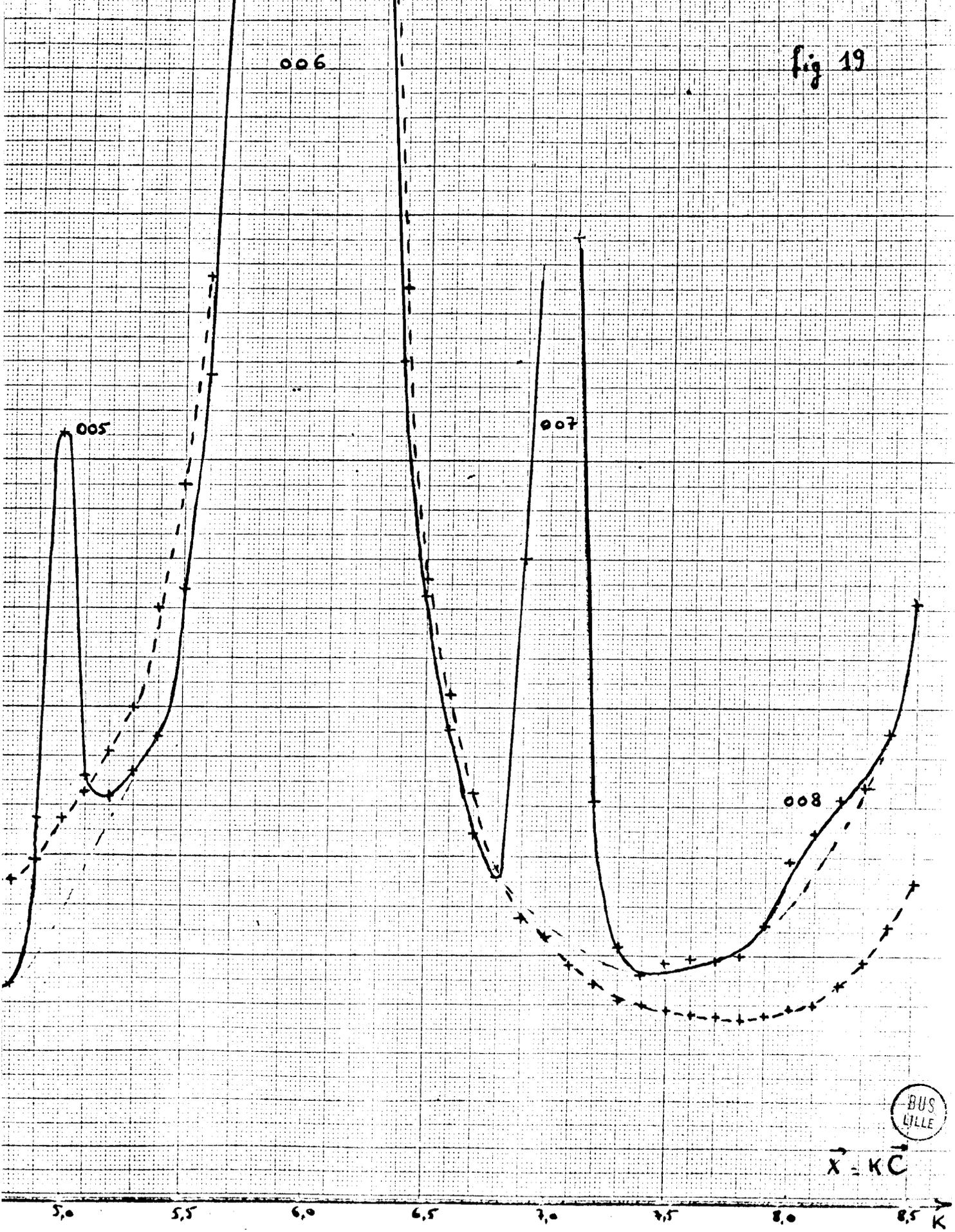


$P_1 = P_{GM} - P_c - P_2$

----- P_2 théorique



fig 19



BUS
LILLE

$$\vec{x} = K\vec{c}$$

que entre (003) et (006) le pouvoir diffusant mesuré est nettement plus faible que le pouvoir diffusant calculé, alors que partout ailleurs c'est l'inverse qui se produit. Il est impossible d'ajuster le facteur de Debye-Waller pour que les courbes se superposent.

C - Etude des raies interdites.

L'existence des raies interdites n'a jamais jusqu'à maintenant été signalée pour le Tellure. Elles sont d'ailleurs très faibles et ne peuvent être décollées sur un cliché classique de diffraction.

VIII - Etude expérimentale des raies interdites.

1°) Les raies interdites introduisent la périodicité $\frac{c}{3}$, suivant l'axe d'ordre 3 au lieu de la périodicité $\frac{c}{3}$.

On pouvait d'abord penser que les raies interdites observées étaient dues à l'existence de microcristaux sur la surface du cristal produisant des fractions d'anneaux de Debye-Scherrer.

In effet les mesures de pouvoir diffusant sont faites avec une fente large devant le récepteur et ne permettent pas des mesures précises de position. A priori, "les raies interdites" pouvaient provenir de raies Debye-Scherrer dont l'angle de diffraction θ est voisin de celui d'une raie (ool) ($l = 3n \pm 1$)

Nous avons effectué alors une détermination précise de la position des raies (ool) en plaçant le cristal sur un diffractomètre Siemens possédant un cercle d'Euler (Fig. 20).

Des réglages préalables nous ont permis de placer l'axe χ suivant l'axe d'ordre 3, les axes ω et ψ , dans le plan du cristal, de faire passer le rayon moyen du faisceau incident par l'axe ω . On mesure pour chaque raie, 4θ en prenant les réflexions pour deux positions du cristal symétriques par rapport au faisceau incident. On observe un écart entre θ_m et θ_c ; θ_m angle de Bragg mesuré, θ_c angle de Bragg calculé à partir de $c = 4,91492 \text{ \AA}$ fourni par Crystal Data (8).

Nous avons fait les diverses corrections sur θ_m , en particulier l'erreur qui est ici la plus grande, due à l'absorption du faisceau. Soit $\frac{\sin 2\theta}{\mu R}$ cette erreur, avec R rayon du diffractomètre, μ coefficient d'absorption du tellure pour la radiation K_{α} du Molybdène.

La différence $\theta_m - \theta_c$ est alors due à une erreur de centrage du cristal : $\frac{d \cos \theta}{R}$ (d étant la distance de la face du cristal à l'axe de rotation), et à une erreur sur la valeur admise du paramètre C : $-\text{tg } \theta \frac{\Delta c}{c}$

$$\theta_m - \theta_c = \frac{d \cos \theta}{R} - \frac{\text{tg} \theta}{c}$$

Pour déterminer l'excentrement d et Δc on trace la courbe $\frac{\theta_m - \theta_c}{\cos \theta}$ en fonction de $\frac{\text{tg} \theta}{\cos \theta}$. On obtient la courbe Fig. 21 ; d'ant on tire $d = 8.10^{-3}$ nm et $\Delta c = 0,012$ Å. La différence entre c admise généralement et la valeur que nous avons trouvée expérimentalement est considérable.

Nous avons alors réalisé un diagramme de poudre de tellure pour vérifier la valeur de c ... Nous avons trouvé $c = 5,9276 \pm 10..$ Å valeur qui coïncide avec la valeur que nous avons mesurée expérimentalement sur un monocristal.

En consultant le mémoire de Straumanis (9) qui a déterminé les paramètres du tellure donnés dans Crystal Data, nous avons constaté que bien qu'il ait donné les résultats en angström il utilisait en fait la valeur de la longueur d'onde K_{α} du fer en KX, si bien que la valeur c déterminée par Straumanis en Å est en réalité $c = 5,9269$ Å ce qui coïncide avec la valeur que nous avons déterminée à la température de 20°C. Notre détermination n'est pas aussi précise à cause du manque de planéité de la surface du cristal.

Le défaut constaté introduit donc une surstructure de période c et surtout ne déplace pas les pics de diffraction.

2°) Etude du défaut en fonction de χ .

Nous avons ensuite étudié l'intensité des raies interdites lorsque l'angle θ entre le rayon incident et l'axe d'ordre 3 reste constant et que l'on fait tourner le cristal dans son plan autour de l'axe d'ordre 3 (rotation χ).

Contrairement à ce que nous attendions (variation lente de l'intensité en fonction de χ , respectant la symétrie d'ordre 3 du cristal) le cristal et le récepteur étant réglés sur les réflexions 002, 004, 005, 007, 008, 0010, nous avons constaté que l'intensité varie très rapidement en fonction de χ : elle passe par des maxima en très grand nombre de l'ordre de 300 à 400 pour une rotation totale de 360° ; l'intensité des maxima est de 20 à 400 coups/s pour des intensités minimales de 5 à 10 coups/s. Tableau II. jusqu'à IX. Le rapport : Intensité d'une raie forte 007 sur Intensité de la raie 006 est 1/25 environ. En moyenne 1/100.

Rectangle d'erreur:
 $\frac{2}{100}$ degré sur 4θ

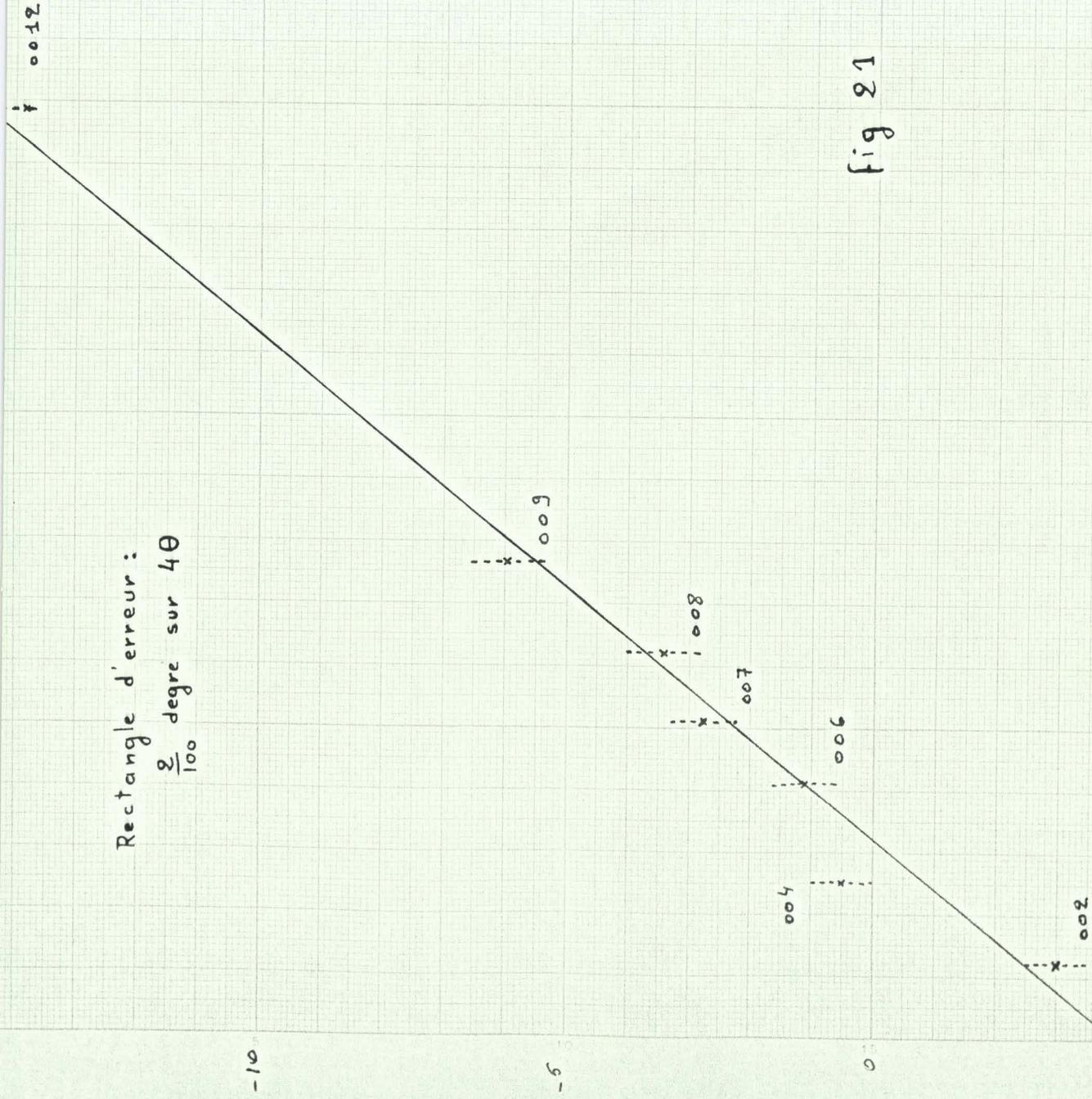


Fig 21

004 était ici très faible

BUS
LILLE

Position P. ^c	Intensité	Area symétria	Position P. ^c	Intensité
139° 06	73	140° 01,5	140° 51	66
135° 48	76	140° 00	144° 12	64
134° 36	218	140° 03	145° 30	214
130° 39	122	140° 13	142° 30	105
127° 06	134	140° 03	153° 00	84
123° 36	54	139° 58,5	156° 21	38
121° 00	67	140° 00	159° 00	45
		карьерия 140° 02		



Position Pice	Intersecte	Axe symetrique	Position Pice	Intersecte
200°00	32	200°15	200°30	29
201°42	212	200°12	198°42	142
204°24	51	200°12	196°00	39
207°54	87	200°12	190°30	53

Moyenne 200°12

174°06	143	170°03	165°00	130
175°48	75	170°15	164°42	52
176°39	117	170°06	163°33	140
178°06	31	170°03	162°00	34
178°48	102	170°05	161°21	127

Moyenne 170°06

141°24	224	140°00	138°36	217
144°12	58	140°03	135°54	63
144°42	84	139°57	130°12	77
158°00	67	139°58,5	122°03	46
160°12	56	140°06	120°00	44

Moyenne 140°01,5



Position Pic	Intensité	Axe symétric	Position pic	Intensité
350° 40	142	350° 00,5	349° 21	151
353° 12	70	350° 03	346° 54	57
354° 12	28	350° 00	345° 48	31
355° 48	56	350° 03	344° 18	48
359° 00	44	350° 03	341° 06	60
359° 18	41	350° 03	340° 48	47
4° 48	31	350° 00	335° 12	79
8° 36	22	350° 06	331° 00	128
9° 54	29	350° 03	330° 12	31
12° 00	49	350° 03	328° 06	42
13° 06	133	350° 06	327° 06	173
		Moynan 350° 03		



Position Pic	Intensité	Axe Symétric	Position Pic	Intensité
192°	49	200° 06	208° 12	58
193° 09	226	200° 07,5	207° 06	244
194° 36	226	200° 09	205° 42	256
195° 18	47	200° 06	204° 54	55
195° 57	81	200° 07,5	204° 18	86
196° 30	41	200° 07,5	203° 45	49
198° 39	124	200° 10,5	201° 42	131
199° 06	46	200° 09	201° 12	47

moyenne 200° 08

215° 12	88	230° 03	244° 54	60
217° 06	53	230° 03	243° 00	41
218° 24	37	230° 03	241° 42	32
220° 54	53	230° 06	239° 18	69
221° 06	104	230° 03	239°	66
237° 36	87	230° 03	222° 30	47

moyenne 230° 03

Position p.c	Intensité	Axe symétric	Position P.c	Intensité
321° 30	81	320° 00	318° 30	83
323° 36	33	320° 00	316° 24	34
324° 18	56	320° 03	315° 48	64
324° 42	37	320° 00	315° 18	46
325° 42	182	320° 03	314° 24	160
327° 06	173	320° 03	313°	156
328° 06	42	320° 06	312° 06	36
332° 12	31	320° 04,5	310° 03	36
331° 00	128	320° 09	309° 18	101
335° 12	79	320° 06	305° 00	47
336° 30	36			
337° 00	40	320° 00	303° 00	24
340° 48	47	320° 00	299° 12	58
344° 18	48	320° 04,5	295° 51	40
345° 48	31	320° 06	294° 24	26
346° 54	57	320° 07,5	293° 21	47

ensemble 320° 03,5



Position Pic	Intensité	Axe symétrique	Position Pic	Intensité
--------------	-----------	----------------	--------------	-----------

252° 42	78	200° 07,5	147° 33	137
250° 30	45	199° 54	149° 18	27
248° 15	110	200° 15	151° 36	66
247° 36	40	199° 48	152° 00	76
241° 54	72	200° 06	158° 18	65
238° 18	91	200° 09	162° 00	53
237° 00	50	199° 52,5	163° 15	30
235° 36	34	200° 00	164° 24	28
233° 06	113	200° 06	167° 06	48
226° 54	143	200° 03	173° 12	80
224° 00	54	199° 51	175° 42	40
222° 54	86	200° 06	176° 54	40
221° 36	175	200° 00	178° 24	77
218° 12	136	200° 06	182° 00	73
215° 18	49	200° 06	184° 54	27
213° 12	37	200° 00	186° 48	31
212° 24	85	200° 12	188°	55
211° 48	153	200° 03	188° 18	138
210° 24	62	200° 01,5	189° 36	51
209° 24	47	200° 00	190° 36	51
207° 18	204	200° 03	192° 48	214
206° 30	42	200° 00	193° 30	40
204° 42	106	200° 03	195° 24	70

Axe symétrique 200° 01,7



Position P.c	Intensité	Axe symétric	Position P.c	Intensité
233° 06	113	230° 00	226° 54	143
235° 36	34	229° 57	224° 18	57
236° 00	57	230° 00	224° 00	54
237° 00	50	229° 57	222° 54	86
238° 18	91	229° 57	221° 36	175
241° 54	72	230° 03	218° 12	136
244° 48	29	230° 03	215° 18	49
246° 48	31	230° 00	213° 12	37
247° 36	40	230° 00	212° 24	66
248° 15	110	230° 01,5	211° 48	153
249° 30	44	229° 58,5	210° 27	62
250° 30	45	229° 57	209° 24	47

moyenne 229° 59,5



0010

Position P.c Intensity Asymmetric Position P.c Intensity

203° 12	41	200° 09	197° 06	36
206° 36	18	200° 24	194° 12	21
207° 42	53	200° 06	192° 30	50
209° 18	17	200° 17	191° 00	23
211° 42	64	200° 07.5	188° 33	58
214° 30	20	200° 09	185° 48	21
220° 48	43	200° 03	179° 18	44

Mean 200° 11

231° 36	80	229° 54	228° 12	67
235° 12	61	230° 09	225° 06	108
236° 54	56	230° 09	223° 24	46
239° 06	56	229° 57	220° 48	70
241° 00	36	230° 09	219° 12	24
248° 24	76	230° 03	211° 42	64

Mean 230° 03.5



Nous avons pointé les maxima pour les réflexions 004, 005, 007, 008, 0010 et nous avons constaté qu'il n'y avait pas de relation simple entre les positions des maxima pour les différentes raies.

Cependant quelque soit la réflexion envisagée 004, 005, 007, 008, 0010, pour une même réflexion les maxima se correspondent dans la symétrie par rapport à 6 plans de symétrie passant par l'axe d'ordre 3 et faisant entre eux des angles égaux de 30° . Nous avons vérifié par diagramme de Laue et en repérant la réflexion (017) et (019) sur le diffractomètre que l'un de ces plans contient l'axe \vec{a} . Donc trois de ces plans de symétrie coïncident avec les plans de clivage du cristal.

Nous avons ensuite exploré la surface du cristal afin de voir si ce défaut n'intéressait qu'une région de sa surface. Nous avons photographié sur le même film la raie 006 et une raie interdite pour différentes positions de χ en translatant à chaque fois légèrement le film de façon à éviter les superpositions. Dans le cas étudié, seule la partie supérieure du cristal produisait la réflexion interdite (Fig.22). Nous avons alors limité le faisceau incident de façon qu'il illumine seulement la partie supérieure du cristal et nous avons constaté sur les réflexions permises 003, 006, 009 une variation de l'intensité diffractée en fonction de χ analogue à celle que l'on observe sur les raies interdites. Ceci nous permet de penser que les maxima observés en fonction de χ sont liés à certaines régions du cristal et à des conditions géométriques particulières. Le phénomène se reproduisant identiquement pour les raies permises et interdites. Mais toute cette région est concernée de la même manière.

IX - Interprétation des raies interdites.

On sait que l'on observe des raies interdites sur les cristaux du type carbone diamant (diamant, Ge, Si) ; on les interprète en montrant que la partie du facteur de structure due aux électrons de valence n'est pas nulle sur ces raies interdites.

La qualité des cristaux utilisés ici n'est pas suffisante pour pouvoir mettre en avant de tels arguments pour expliquer les raies interdites. C'est pourquoi nous avons essayé d'analyser les défauts qui pouvaient intervenir dans le tellure. Nous avons cherché deux explications distinctes pour :

Intensité diffractée non nulle sur les 00l ($l = 3n \pm 1$) ; variation de cette intensité en fonction de la rotation suivant χ .

1°) Existence des raies interdites

Le facteur de structure pour les raies 00l ($l = 3n \pm 1$) est théoriquement nul à cause de la périodicité C/3 des plans d'atomes perpendiculaires à l'axe d'ordre 3. Nous avons envisagé les possibilités suivantes pour que cette périodicité soit partiellement détruite :

- Rupture d'une chaîne ou d'un ensemble de chapines de telle manière qu'un atome ou un plan d'atomes manquent (fig 23). Il faut alors supposer, soit qu'il n'y ait pas autant d'atomes manquant des 3 types, soit que l'absence d'un atome ou d'un plan d'atomes provoque le déplacement des atomes ou des plans voisins suivant une loi en $1/\xi$ ou $1/r^2$. Cette dernière hypothèse n'introduit que des variations faibles qui semblent incompatibles avec le rapport d'intensité d'une raie interdite par rapport à la raie normale de diffraction.
- Rotation d'un morceau de chaîne de façon que la succession 1, 2, 3 des atomes ne soit plus respectée (fig 24). Ce modèle ne détruit pas directement la périodicité, mais par suite de la variation des liaisons angulaires du niveau de la perturbation, il y a déplacement des atomes environnants. Cet effet semble également faible.
- Courbure des plans réticulaires. On sait qu'un cristal mis dans un gradient de température admet des courbures des plans réticulaires (10) (fig. 25). On peut supposer que les courbures se font lors de la formation du cristal (11). Il est probable que le rayon de courbure est assez variable, la température lors de la formation n'étant pas réglée, même pour un plan réticulaire vu les dimensions de l'échantillon. Un tel effet interviendrait partout. On peut en apprécier la grandeur en supposant un rayon de courbure uniforme. Il faut signaler que le trajet des rayons X à l'intérieur du cristal est alors courbé (12).

On pose (fig. 25) $A_2 A_1 = \frac{C}{3} + \epsilon$

$$O_1 A_1 = R \qquad O_2 A_2 = R + \Delta R + \frac{C}{3} \qquad \Delta R > 0$$

$$\frac{C}{3} + \epsilon = \sqrt{(R + \frac{C}{3} + \Delta R)^2 - x^2} - \sqrt{R^2 - x^2} - \Delta R$$

$$\frac{C}{3} + \epsilon = (R + \frac{C}{3} + \Delta R) \left(1 - \frac{x^2}{2(R + \frac{C}{3} + \Delta R)^2}\right) - R \left(1 - \frac{x^2}{2R^2}\right) - \Delta R$$

$$\epsilon = \frac{(C/3 + \Delta R) x^2}{2 R^2}$$

Si $\vec{\chi} = n \vec{C}$ avec $C = 1/c$ $n = 3\ell + 1$ $\Delta F = \sum_j f_j e^{i 2\pi \vec{\chi} \cdot \vec{j}}$

$$\begin{aligned} \Delta F &= f_j \left[e^{i0} + e^{i 2\pi \frac{n}{C} (\frac{C}{3} + \epsilon)} + e^{-i 2\pi \frac{n}{C} (\frac{C}{3} + \epsilon)} \right] \\ &= f_j \left[1 + e^{i 2\pi n/3} (1 + i 2\pi \frac{n \epsilon}{C}) + e^{-i 2\pi n/3} (1 - i 2\pi n \epsilon/C) \right] \\ &= f_j i 2\pi \frac{n \epsilon}{C} (e^{i 2\pi n/3} - e^{-i 2\pi n/3}) = i 4\pi \frac{n \epsilon}{C} \sin 2\pi \frac{n}{3} \end{aligned}$$

$$|\Delta F| = \frac{2\pi n \epsilon}{C} \sqrt{3} f_j$$

Si $n = 3\ell$ $F = 3 f_j$ $\frac{\Delta F}{F} = \frac{2\pi n \epsilon \sqrt{3}}{3 C} = \frac{2\pi n \sqrt{3}}{3 C} \frac{(C/3 + \Delta R) x^2}{2 R^2}$

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\pi n \sqrt{3}}{3 C} x^2 \frac{(C/3 + \Delta R)}{R^2} = A x^2$$

La valeur moyenne sur une raie de longueur ℓ étant $\frac{A \ell^2}{3}$

Prenons un exemple numérique pour fixer les idées.

$\frac{\Delta F}{F} = \frac{1}{100}$ $n = 7$ $\ell = 3 \text{ mm}$ $\Delta R = 500 \text{ C}$ (0,3 u environ)

$$R^2 = \frac{\pi \times 7 \times \sqrt{3} \times 9 \times 0,3 \cdot 10^{-3} \times 10^2}{3 \times 3 \times 6 \cdot 10^{-7}} \approx 1,8 \cdot 10^6 \text{ mm}^2$$

$$R \approx 1,4 \cdot 10^3 \text{ mm} = 1,4 \text{ mètres.}$$

Ceci correspond sur une épaisseur de 1 mm de cristal à une variation de R de 20%.

D'autre part $\frac{\Delta F}{F}$ est proportionnel à n, cela pourrait expliquer le peu d'affaiblissement des raies interdites quand n augmente.

2°) Variation de l'intensité des raies interdites

De telles variations d'intensité pourraient être dues à des courbures des plans réticulaires autour d'axes parallèles à \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 (fig. 1). D'après J. DI PERSIO, J.C. DOUKHAN, G. SAADA (13 - en préparation), une telle déformation

pourrait être obtenue par exemple à l'aide d'un réseau de dislocations parfaites de vecteur de Burgers \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 . D'autres types de défauts dans le Tellure sont étudiés dans ce papier.

Si on tient compte de la superposition de ces courbures et de celle étudiée précédemment, il pourrait y avoir des variations locales de courbures importantes et ayant la symétrie du réseau.

Conclusion

Après avoir étudié le spectre de fréquences du Tellure à partir du modèle de M. HULIN, nous avons mesuré le pouvoir diffusant du cristal suivant l'axe d'ordre 3, et nous avons comparé celui-ci à celui que l'on calcule à partir du spectre de fréquence précédent. Nous avons mis en évidence l'existence de "raies interdites" (col) $l = 3n + 1$ et nous avons donné une interprétation de ces raies qui demande à être confirmée par une étude expérimentale au microscope électronique.

D'autres études ont été réalisées en particulier l'étude de la diffusion suivant l'axe d'ordre 2, mais celles-ci ne sont pas achevées et il serait prématuré d'en donner les résultats.

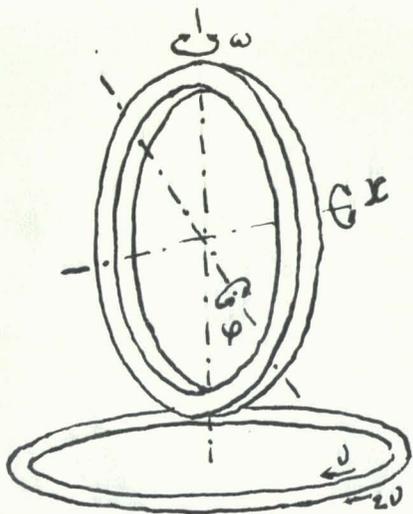
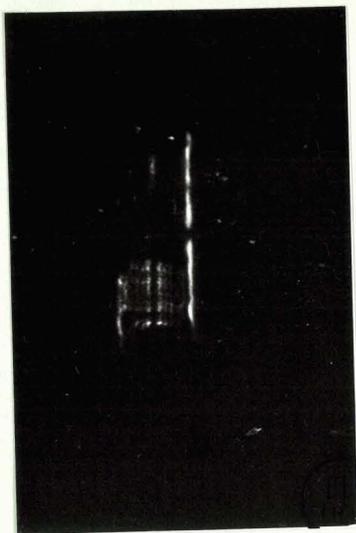


fig 21



006 + d.fferents 007



differents 008

fig 22

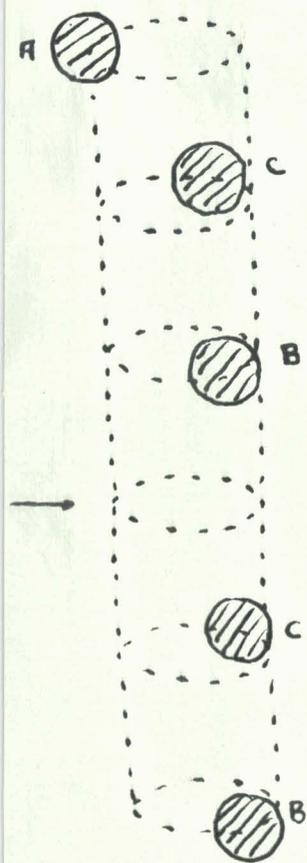


fig 23

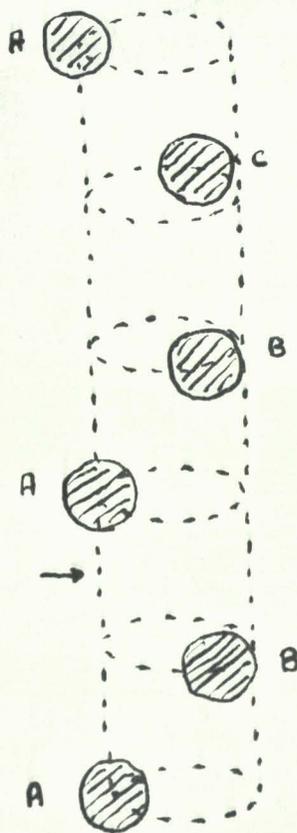


fig 24

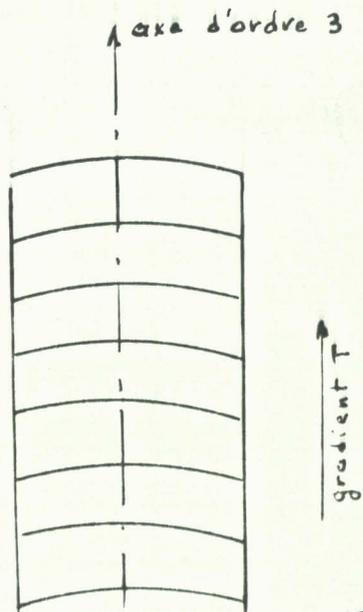


fig 25



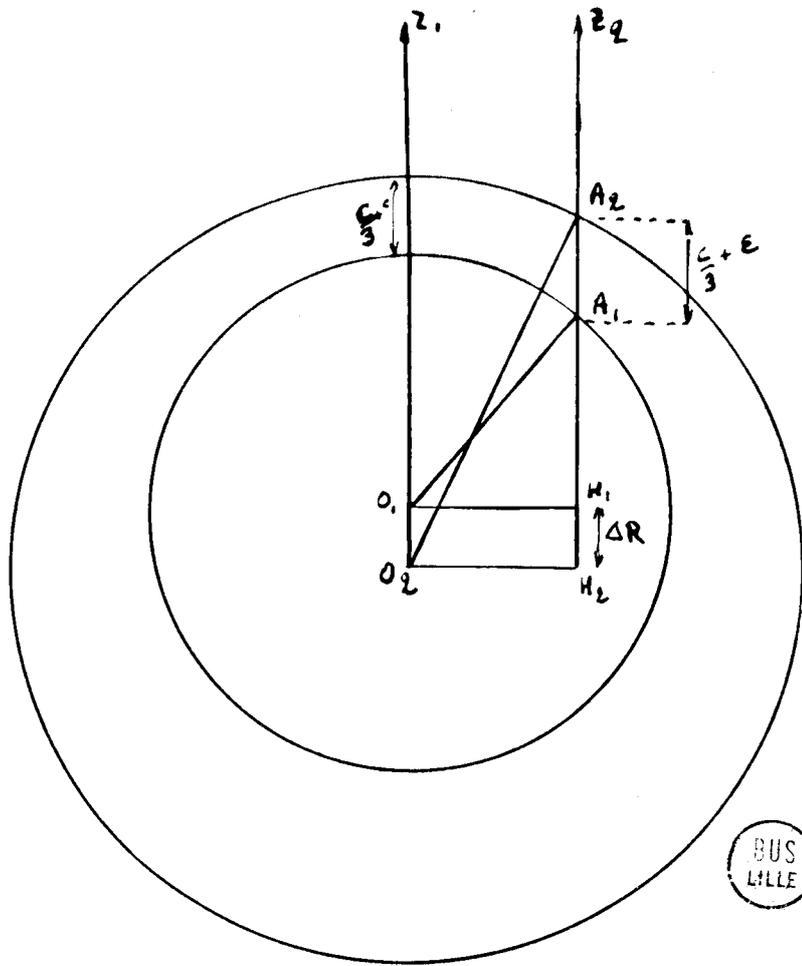


Fig 25

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. HULIN - Annales de Physique 13e série Tome 8 1963
Contribution à l'étude théorique des énergies électro-
niques et des propriétés du réseau des cristaux de Tel-
lure.
- (2) BORN - Dynamik der Kristallgitter - Leipzig - Teubner 1915
- (3) J. LAVAL - L'état solide (IXe Congrès Solvay) Stoops - Bruxelles
1952 p. 273
- (4) J. LAVAL - Bull. Soc. Fr. Min. 1941 - 64
- (5) H.W. STREITWOFF - Physica Stat. Solidi Vol.5 - 1964 p. 383
Über die Symmetrien beim Gitterproblem.
- (6) R. FOURET - Ann. de Phys. 13e série T.8 - 1963
- (7) Tables internationales de Cristallographie Vol. III
- (8) Crystal Data - Determination - tables - Second édition p. 722
- (9) STRAUMANIS - Zeit Krist. - 102 - 432 - 1940.
- (10) G. HILDEBRANDT - Z. Krist. 112, 312-339, 1950
- (11) W. MEISTER - Wiss. Z. Martin Luther - Février 1962 - 171-178
- (12) P. PENNING, D. POLDER - Philips Research Laboratories
16, 419-440 - Octobre 196
- (13) J. DI PERSIO, J.C. DOUKHAN, G. SAADA - "Les dislocations dans la
structure du Tellure" - En préparation.

