

UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

THESE DE 3^e CYCLE
MENTION PHYSIQUE DU SOLIDE

LE FACTEUR DEBYE-WALLER
DU TELLURE



Membres du Jury: M BILLARD Président
 M FOURET Rapporteur
 M MESSELYN Examineur

Présentée à Lille le 9 Février 1972

par

Vincent WARIN

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

I. POUZET Pierre	Informatique
Ime SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
I. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
I. TRIDOT Gabriel	Chimie
I. VAILLANT Jean	Mathématiques
I. VIDAL Pierre	Automatique
I. VIVIER Emile	Biologie Animale
I. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Fénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)(suite)

M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMELIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
Me LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Me MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MANBRINI Jean	Biologie
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
M. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valencienne)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislav	Physique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie

A mes Parents,

A ma Femme.

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du solide (Section Rayons X)
de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur FOURET.
Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et tous mes remerciements pour sa grande patience et pour
les conseils nombreux qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon entrée dans le laboratoire.*

*Je remercie Monsieur le Professeur BILLARD qui a bien voulu présider mon jury
et Monsieur le Professeur MESSELYN qui a accepté d'en être membre.*

*Mes vifs remerciements vont également à Madame REMY et Monsieur COLSON qui
se sont chargés de la programmation et de l'exécution des calculs numériques souvent longs et fastidieux.*

*J'adresse aussi mes remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle
du présent mémoire et en particulier à Mademoiselle SALLE, qui a bien voulu se charger de la tâche ingrate
de la frappe.*

*Enfin, je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire et plus spécialement à
Messieurs MORE et MARION qui m'ont beaucoup aidé dans ce travail tant dans les mesures
expérimentales que dans la mise au point des calculs.*

★ ★

★

5) RESULTATS

RESULTATS EXPERIMENTAUX

RESULTAT DU CALCUL NUMERIQUE

CONCLUSION.

I N T R O D U C T I O N

L'objet de ce travail est la détermination précise du facteur de Debye-Waller d'un cristal de Tellure à la température ordinaire.

Précédemment MORE [1] avait effectué la détermination de B_{33} et étudié sa variation en fonction de la température. Il obtient un bon accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée à partir du modèle pseudo-harmonique utilisé à toute température [2]. Son calcul lui avait permis de montrer que $B_{11} \neq 2B_{22}$ ce qui est en profond désaccord avec les valeurs expérimentales déterminées par Cherin et Unger sur un diagramme de Weissenberg du plan de base [3].

Il est donc intéressant de reprendre l'ensemble des mesures dans le plan de base en effectuant une mesure au diffractomètre des intensités intégrées, en y retranchant la contribution de la diffusion du 1^{er} ordre due à l'agitation thermique et voir si l'accord se faisant avec les valeurs expérimentales de Cherin et Unger ou avec le modèle de Hulin. Ceci nous fournit en même temps un test sur la validité du modèle dynamique que nous avons utilisé jusqu'à maintenant [1] [4]

L'étude expérimentale comprend deux parties. La première partie correspond aux mesures d'intensités intégrées d'un cristal de poudres de tellure. Après avoir retranché les extinctions primaire et secondaire, nous calculons la valeur des composantes B_{11} , B_{22} , B_{33} et ρ .

Dans la seconde partie nous étudions l'intensité intégrée d'un cristal de tellure dont l'un des axes d'ordre 2 est perpendiculaire à la face d'entrée. Après avoir corrigé notre intensité de la contribution de la diffusion par les ondes élastiques nous calculons par une méthode des moindres carrés la valeur des composantes B_{11} , B_{22} , B_{33} du tenseur de Debye-Waller ainsi que ρ

* *

*

CHAPITRE - I -

LE FACTEUR DE DEBYE-WALLER D'UN CRISTAL AYANT LA STRUCTURE DU TELLURE

1) STRUCTURE DU TELLURE

Le cristal de Tellure appartient au groupe spatial $P3_121$. Il est décrit par un réseau hexagonal dont les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ont même module $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, l'angle $(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3}$, \vec{a}_3 est perpendiculaire à \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et $|\vec{a}_3| = c$

$$\begin{aligned} \text{A } 20^\circ\text{C, } a &= 4,4572 \text{ \AA} \\ c &= 5,9269 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La maille élémentaire comporte 3 atomes repérés par les indices 1, 2, 3 disposés sur une hélice verticale de pas c , de rayon ρ dont nous précisons la valeur. Si l'on convient de placer l'atome 1 dans le plan d'origine, les deux autres ont alors les côtés $c/3$ et $-c/3$ (Fig.1). Dans le système d'axes $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, les coordonnées numériques sont donc:

atome (1)	(u, 0, 0)	
atome (2)	(0, u, 1/3)	avec $u = \rho/a$
atome (3)	(-u, -u, -1/3)	

Il y a recouvrement du réseau par:

- rotation de $\frac{2\pi}{3} n$ autour de oz suivie d'une translation $\frac{\vec{a}_3}{3} n$
- rotation de π autour de $\vec{a}_1 = \vec{OA}$
- rotation de π autour de \vec{a}_2 suivie de $\frac{\vec{a}_3}{3}$
- rotation de π autour de OB suivie de $-\frac{\vec{a}_3}{3}$

2) INTENSITE DIFFUSEE PAR UN CRISTAL

Nous adopterons les notations suivantes:

- j repère un atome à l'intérieur d'une maille
- \vec{p}, \vec{m} sont des vecteurs du réseau direct
- \vec{k}, \vec{j} vont de l'origine de maille considérée au centre de l'atome correspondant

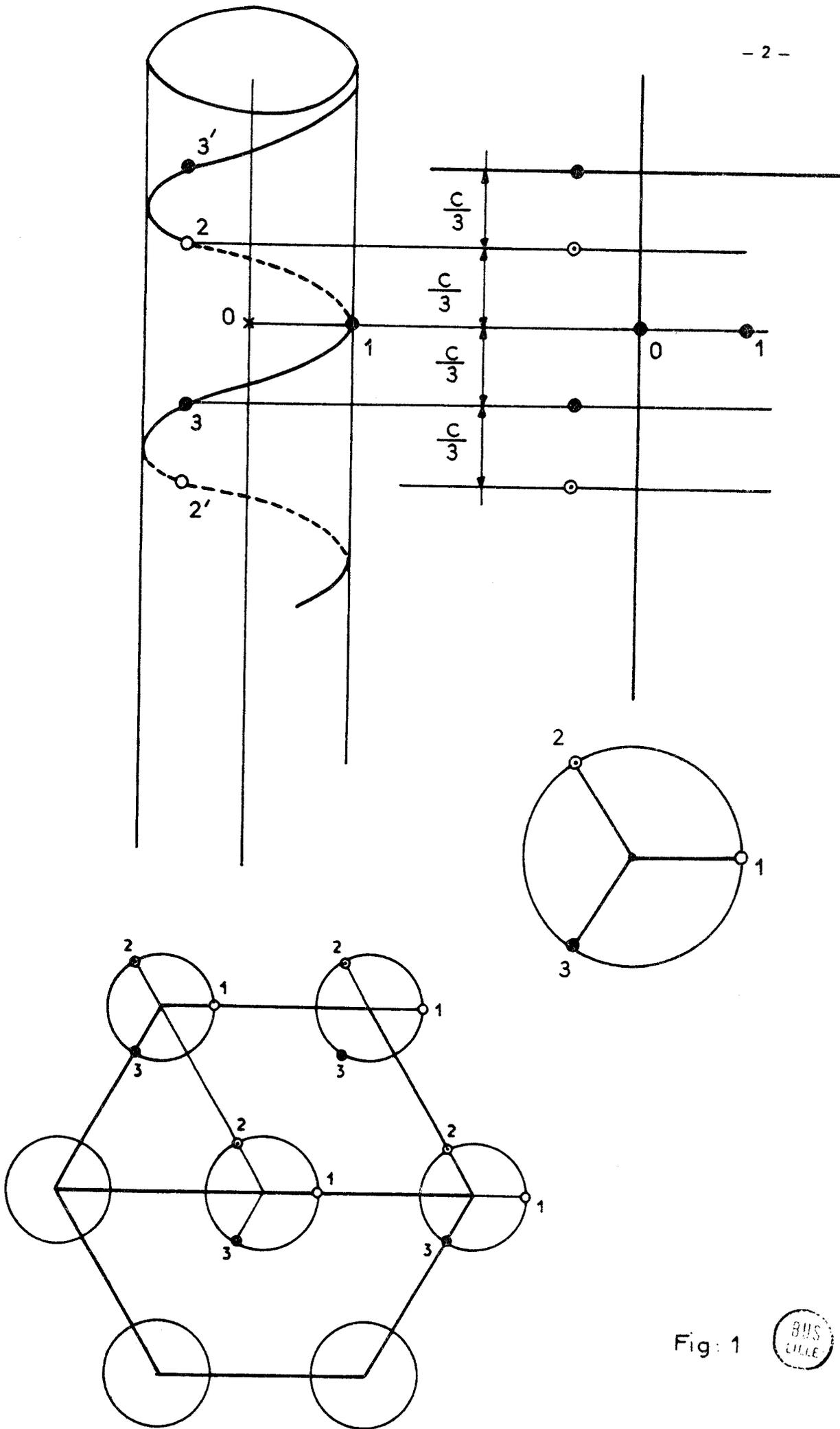


Fig: 1



u_{jm}^j est le déplacement dû à l'agitation thermique de l'atome j de sa position d'équilibre.

\vec{M} est un vecteur du réseau réciproque

\vec{X} est un vecteur de diffusion repéré dans le réseau réciproque tel que $\vec{X} = \frac{\vec{S}}{\lambda} - \frac{\vec{S}_0}{\lambda}$

\vec{S} étant le vecteur unitaire porté par le rayon diffusé moyen

\vec{S}_0 le vecteur unitaire porté par le rayon incident moyen.

λ la longueur d'onde de la radiation incidente et l'angle $(\vec{S}_0, \vec{S}) = 2\theta$, l'angle de diffusion

$f_j(\vec{X})$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome j pour le vecteur d'onde \vec{X}

$e^{-B_j(\vec{X})}$ est le facteur de Debye Waller de l'atome j pour le vecteur d'onde \vec{X}

$f_j^*(\vec{X}) = f_j e^{-B_j(\vec{X})}$ facteur de diffusion compte tenu du facteur de Debye-Waller

$\omega(\vec{S}, r)$ est la fréquence circulaire de l'onde élastique pilotée par le vecteur d'onde \vec{S} pour le mode r.

$E(\vec{S}, r)$ est l'énergie de l'onde élastique pilotée par le vecteur d'onde \vec{S} pour le mode r.

$\xi^j(\vec{S}, r)$ est un vecteur propre de la matrice

$$\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \gamma_{\alpha\beta}^{jk} e^{-i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{j} - \vec{k})}$$

où $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ est la matrice de Fourier

Pour un vecteur d'onde \vec{S} donné, la matrice de Fourier à la dimension 9×9 et conduit à 9 valeurs propres et vecteurs propres repérés par l'indice r.

ϵ = amplitude diffusé par un électron libre

N' = nombre de maille du réseau

μ = masse d'une maille élémentaire

μ_j = masse de l'atome j

L'intensité moyenne du rayonnement correspondant au vecteur de diffusion \vec{X} a pour valeur

$$\langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{m,j} \sum_{p,k} f_j^* e^{i2\pi\vec{X} \cdot \vec{j}} f_k e^{-i2\pi\vec{X} \cdot \vec{k}} e^{-i2\pi\vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p})}$$

$$\exp \left\{ \frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{S,r} \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} \left[\xi^j(\vec{S}, r) \xi^k(\vec{S}, r) e^{-i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p})} + \text{quantité conjuguée} \right] \right\}$$

On développe en série l'exponentielle et on peut mettre l'intensité diffusée sous la forme

$$\langle D \rangle = \langle I_0 \rangle + \langle I_1 \rangle + \langle I_2 \rangle + \dots$$

Ce sont les intensités diffusées d'ordre 0, 1, 2

On aura:

$$\langle I_0 \rangle = \epsilon^2 \sum_{m,j} \sum_{p,k} f'_j f'_k e^{i 2\pi \vec{X} \cdot [(\vec{j}-\vec{k}) + (\vec{m}-\vec{p})]}$$

$$\langle I_0 \rangle = N^2 \epsilon^2 \left| \sum_j f'_j e^{i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{j}} \right|^2 \Delta(\vec{X})$$

$\langle I_0 \rangle$ a un maximum très étroit pour $\vec{X} = \vec{M}$. Cette condition correspond à la condition de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$

Lorsque cette condition est réalisée on a:

$$\langle I_0 \rangle = N^2 \epsilon^2 \left| \sum_j f'_j e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \right|^2$$

$$F(\vec{M}) = \sum_j f'_j e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \text{ est le facteur de structure pour le vecteur } \vec{M}$$

Dans le calcul du facteur de structure, chaque facteur de diffusion atomique f_j est remplacé à cause de l'agitation thermique par le facteur:

$$f'_j = f_j e^{-\left(\frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{\vec{S},r} \left| \xi^j(\vec{S},r) \right|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)} \right)}$$

De même nous obtenons

$$\langle I_1 \rangle = 2\pi^2 X^2 \epsilon^2 N' \sum_{j,k} \frac{f'_j f'_k e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{j}-\vec{k})}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} X$$

$$\sum_{\vec{S},r} \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)} \left(\xi^j(\vec{S},r) \xi^{-k}(\vec{S},r) \Delta(\vec{X}-\vec{S}) + \xi^{-j}(\vec{S},r) \xi^k(\vec{S},r) \Delta(\vec{X}+\vec{S}) \right)$$

ici $\mu_j = \mu_k$

Les termes $\Delta(\vec{X}+\vec{S})$ et $\Delta(\vec{X}-\vec{S})$ sont différents de 0 si $\vec{X}-\vec{S} = \vec{M}$ ou $\vec{X}+\vec{S} = \vec{M}$

$$\text{Posons: } \xi^j(\vec{S},r) = \xi^j(\vec{S},r) e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{j}}$$

On obtient

$$\langle I_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2 N' \epsilon^2}{\mu} \sum_j \left| \sum_{\vec{S}, r} f_j^j(\vec{S}, r) e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

$\langle I_2 \rangle$ est une expression plus compliquée faisant intervenir à la fois deux ondes élastiques (interaction à deux phonons). [4]

Au voisinage des nœuds $\langle I_1 \rangle$ (interaction à 1 phonon) est prépondérant devant $\langle I_2 \rangle$. On négligera $\langle I_2 \rangle$ dans la suite.

3) LE FACTEUR DE DEBYE-WALLER =====

Dans le calcul du facteur de structure, l'agitation thermique corrige celui-ci par l'expression

$$f'_j = f_j \exp \left(- \frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{\vec{S}, r} |\xi^j(\vec{S}, r)|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} \right)$$

ou encore sous la forme simplifiée $f'_j = f_j e^{-B_j(\vec{X})}$

Ce facteur intervient aussi bien dans $\langle I_0 \rangle$ que dans $\langle I_1 \rangle$. Il nous semble plus intéressant de faire la détermination de $B_j(\vec{X})$ à partir des pics de diffractions

Il a été montré que $B_j(\vec{X})$ peut s'écrire sous la forme $B_j(\vec{X}) = \sum_{\alpha\beta} B_j^{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta$ [1]

$$\text{avec } B_j^{\alpha\beta} = \frac{\pi^2}{N' \mu_j} \sum_{\vec{S}, r} \left[\xi_\beta^j(\vec{S}, r) \xi_\alpha^j(\vec{S}, r) \bar{\xi}_\alpha^j(\vec{S}, r) \bar{\xi}_\beta^j(\vec{S}, r) \right] \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

On peut faire deux remarques sur ce résultat

$$a) B_j^{\alpha\beta} = B_j^{\beta\alpha}$$

$$b) B_j^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi^2}{N' \mu_j} \sum_{\vec{S}, r} |\xi_\alpha^j(\vec{S}, r)|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

d'où

$$\sum_{j, \alpha} B_j^{\alpha\alpha} = \frac{2\pi^2}{N' \mu_j} \sum_{\vec{S}, r} \sum_{j, \alpha} \xi_\alpha^j(\vec{S}, r) \bar{\xi}_\alpha^j(\vec{S}, r) \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

Compte tenu des relations d'orthogonalités

$$\sum_{j, \alpha} \xi_\alpha^j(\vec{S}, r) \bar{\xi}_\beta^j(\vec{S}, r) = \delta_{r r'}$$

On a :
$$\sum_{j,\alpha} B_{\alpha\alpha}^j = \frac{2\pi^2}{N'\mu_j} \sum_{\vec{S},r} \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)}$$

Si par l'opération $A = [S] \vec{v}(\vec{S})$ on passe de l'atome j_0 à l'atome j_1 le tenseur B^{j_0} est alors transformé en

$$B^{j_1} = S B^{j_0} \tilde{S}$$

En appliquant les opérations de symétrie du groupe spatial, les tenseurs de Debye-Waller pour les trois atomes de la maille élémentaire sont de la forme,

$$B^1 = \begin{bmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & B_{22} & B_{23} \\ 0 & B_{23} & B_{33} \end{bmatrix} \quad B^2 = \begin{bmatrix} \frac{B_{11} + 3B_{22}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4}(B_{11}-B_{22}) & -\frac{\sqrt{3}}{2}B_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(B_{11}-B_{22}) & \frac{3B_{11} + B_{22}}{4} & -\frac{B_{23}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}B_{23} & -\frac{B_{23}}{2} & B_{33} \end{bmatrix}$$

$$B^3 = \begin{bmatrix} \frac{B_{11} + 3B_{22}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4}(B_{11}-B_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{2}B_{23} \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(B_{11}-B_{22}) & \frac{3B_{11} + B_{22}}{4} & -\frac{B_{23}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}B_{23} & -\frac{B_{23}}{2} & B_{33} \end{bmatrix}$$

où les composantes du tenseur ont été exprimées dans un système d'axes trirectangulaires tels que

Ox_1 est dirigé suivant l'axe d'ordre 2 passant par l'atome 1

Ox_2 est perpendiculaire à Ox_1 et Ox_3

Ox_3 est dirigé suivant l'axe \vec{a}_3

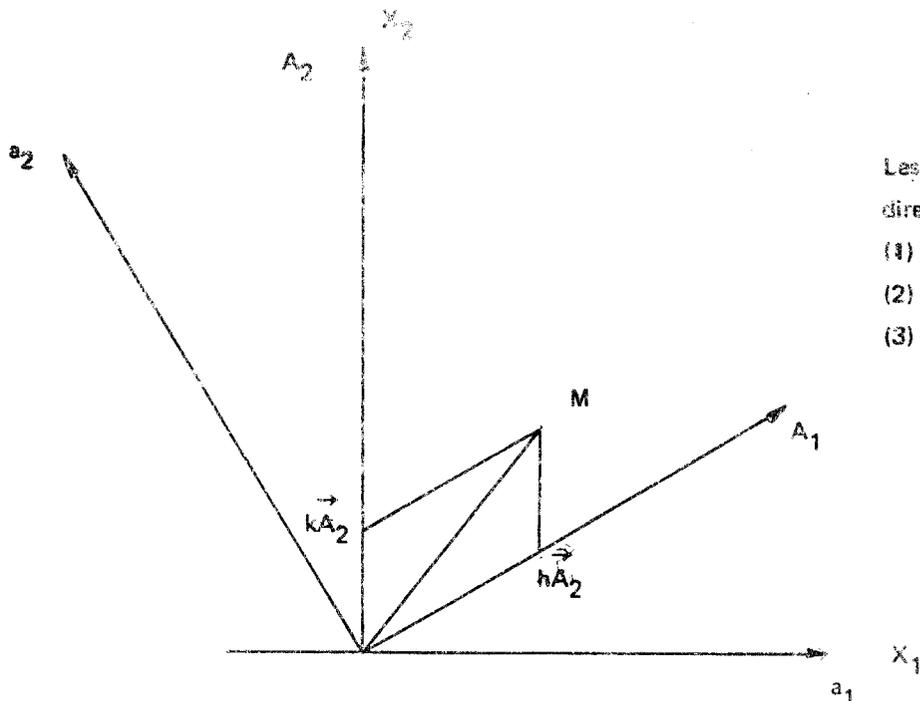
On remarque que les traces B^1, B^2, B^3 sont égales et que les composantes $B_{33}^1 = B_{33}^2 = B_{33}^3 = B_{33}$

4) EXPRESSION DU FACTEUR DE STRUCTURE CORRIGEE DU FACTEUR DE D.W.

=====

Nous avons vu que le Tellure est décrit par un réseau hexagonal. Dans un système d'axe orthogonal dont Ox_1 correspond avec un axe d'ordre 2 les coordonnées de X seront déterminées par :

$$\vec{X} : \frac{h}{a} ; \frac{2k+h}{a\sqrt{3}} ; \frac{l}{c}$$



Les trois coordonnées des trois atomes dans le réseau direct sont:

- (1) = $u, 0, 0$
- (2) = $0, u, 1/3$ avec $u = \rho/a$
- (3) = $-u, -u, -1/3$

Calculons pour les différents atomes l'expression de $B_j(X)$

$$B_j(X) = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta} X^\alpha X^\beta$$

En tenant compte de la symétrie des tenseurs $B_j(\vec{X})$, nous obtenons:

$$B_j(X) = B_{11} X^1 X^1 + B_{22} X^2 X^2 + B_{33} X^3 X^3 + 2B_{12} X^1 X^2 + 2B_{13} X^1 X^3 + 2B_{23} X^2 X^3$$

D'où les expressions de $B_j(X)$ pour les 3 atomes

$$B_1(X) = B_{11} \frac{h^2}{a^2} + B_{22} \frac{(2k+h)^2}{3a^2} + B_{33} \frac{\ell^2}{c^2} + 2B_{23} \frac{\ell(2k+h)}{ac\sqrt{3}}$$

$$B_2(X) = B_{11} \frac{k^2}{a^2} + B_{22} \frac{(2h+k)^2}{3a^2} - \frac{2B_{23}}{ac\sqrt{3}} \ell(2h+k) + B_{33} \frac{\ell^2}{c^2}$$

$$B_3(X) = B_{11} \frac{(h+k)^2}{a^2} + B_{22} \frac{(h-k)^2}{3a^2} + 2B_{23} \frac{\ell(h-k)}{ac\sqrt{3}} + B_{33} \frac{\ell^2}{c^2}$$

(1)

Nous pouvons en déduire alors F_{hkl}

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j^1 + kx_j^2 + \ell x_j^3)} e^{-B_j(X)}$$

En tenant compte des coordonnées numériques des atomes et du fait que $f_1 = f_2 = f_3 = f_0$

on obtient:

$$F_{hkl} = f_0 \left\{ e^{i2\pi hu} e^{-B_1} + e^{i2\pi(Ku + \frac{\ell}{3})} e^{-B_2} + e^{-i2\pi(hu + ku + \frac{\ell}{3})} e^{-B_3} \right\} \quad (2)$$

ce qui donne en posant $V = 2\pi u$

$$L = \frac{2\pi\ell}{3}$$

une intensité réfléchie proportionnelle à:

$$|F_{hkl}|^2 = f_0^2 \left\{ e^{-2B_1} + e^{-2B_3} + 2e^{-(B_1 + B_2)} \cos(hV - kV - L) \right. \\ \left. + 2e^{-(B_1 + B_3)} \cos(2hV + kV + L) + 2e^{-(B_2 + B_3)} \cos(hV + 2kV + 2L) \right\} \quad (3)$$

C H A P I T R E - II -

ETUDE DE L'INTENSITE DES POUDRES

1) INTENSITE D'UN CRISTAL DE POUDRE [6] [7]

=====

Une raie donnée est formée par les réflexions sur tous les plans réticulaires ayant la même distance réticulaire. Suivant la symétrie, ces réflexions peuvent avoir le même facteur de structure. L'intensité de Bragg est donnée par la formule:

$$I = I_0 \frac{Qn}{8\pi r \sin\theta} dV = i dV \quad (4)$$

I représente la puissance diffractée sur l'unité de longueur d'une raie Debye-Scherrer enregistrée à la distance r de l'échantillon

I_0 l'intensité par unité de surface du faisceau incident.

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{\lambda^3}{V_c^2} |F_{hkl}|^2 \quad (5)$$

$$r_e^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} = 7,9 \cdot 10^{-26}$$

θ l'angle de Bragg

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$ est le facteur de Lorentz-polarisation lorsque le faisceau incident n'est pas polarisé.

F_{hkl} est le facteur de structure corrigé du Facteur de Debye-Waller

n est le facteur de multiplicité

dV l'élément de volume de la poudre.

Les angles de Bragg à considérer sont ceux du système hexagonal. Dans ce système à une réflexion générale h, k, ℓ , est associée 23 réflexions équivalentes. Pour le système rhomboédrique $P3_12$, l'absence de centre de symétrie fait que ces réflexions se séparent en 2 groupes de facteurs de structure différents.

Ce sont:

$$1^{er} \text{ groupe } \begin{cases} h, k, \ell; k, h, \ell; \overline{h, h+k, \ell}; h+k, \overline{h}, \ell; k, \overline{h+k}, \ell; h+k, \overline{k}, \ell \\ \overline{h}, \overline{k}, \overline{\ell}; k, \overline{h}, \overline{\ell}; \overline{h}, h+k, \overline{\ell}; \overline{h+k}, h, \overline{\ell}; \overline{k}, h+k, \overline{\ell}; \overline{h+k}, k, \overline{\ell} \end{cases}$$

2^{ème} groupe

$h,k,\ell; k,h,\ell; h,h+k,\ell; h+k,h,\ell; h+k,\ell; h+k,k,\ell$

$h,k,\ell; k,h,\ell; h,h+k,\ell; h+k,h,\ell; k,h+k,\ell; h+k,k,\ell$

Pour chaque groupe, les facteurs de structures sont donnés dans le tableau [1]

Pour les réflexions particulières, le facteur de multiplicité diminue au fur et à mesure que la symétrie augmente.

Ces facteurs sont donnés par le tableau ci-dessous:

Indice	n		Indice	n
$h.k.\ell$	12		$h.h.o$	3
$h.h.\ell$	6		$h.o.o.$	2
$h.o.\ell$	6		$o.o.\ell$	1
$h.k.o$	6			

D'où l'expression de l'intensité pour une raie donnée

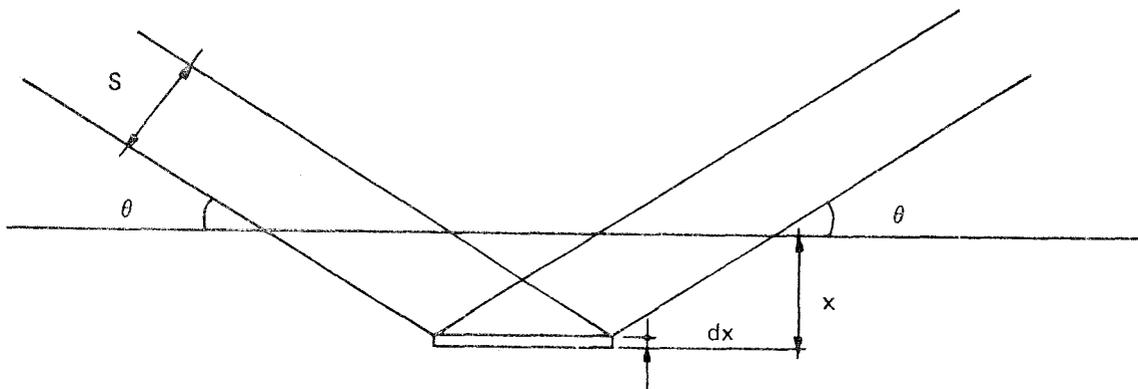
$$I_{\text{totale}} = (I_{h k \ell} + I_{h k \bar{\ell}}) n$$

2) CORRECTIONS SUR LES INTENSITES

=====

a) Correction d'Absorption

On utilise une plaquette de poudre suffisamment épaisse pour que le faisceau soit totalement absorbé. Les mesures étant faites au diffractomètre, la surface de l'échantillon est constamment perpendiculaire à la bissectrice des rayons incident et diffracté.



$h\ k\ \ell$	$ F_{hkl} ^2$	$ F_{hkl} ^2$	$\Sigma F ^2$	$\Sigma f_o^2 FF$
1.0.0	0,663	0,663	3,978	8606
1.0.1	0,385	7,36	46,47	93869
1.0.2	0,354	6,97	43,92	74664
1.1.0	5,12	5,12	30,72	50380
1.1.1	1,255	1,255	15,06	23520
2.0.0	0,749	0,749	4,5	6651
2.0.1	2,32	4,12	38,64	55062
2.0.2	3,91	2,18	36,54	46551
2.1.1.	2,24	1,24	41,76	47397
2.1.2	1,14	2,10	38,88	40785
3.0.0	1,414	1,414	8,48	8734
3.0.1	3,64	0,482	24,72	24917,8
1.1.4	0,937	0,937	11,24	11 071
0.0.3	7,74	7,74	15,48	23359
1.0.5	0,233	4,77	30,-	26820

TABLE A U 1



A la profondeur x , l'intensité du faisceau incident est réduite à

$$I_x = I_0 e^{-\mu \rho x} \text{ ceci si le faisceau est normal à la face.}$$

$\mu =$ coefficient d'absorption massique de l'échantillon

$\rho =$ masse volumique de l'échantillon

et si nous supposons la plaquette de poudre d'épaisseur infinie

$$I = \int_0^{\infty} dI = \frac{iS}{2\mu\rho} \text{ ou } S \text{ est la section du faisceau incident et } i \text{ l'intensité diffractée par}$$

unité de volume.

Cette hypothèse se justifie dans notre cas. En effet pour une radiation incidente $M_{\alpha\text{K}\alpha}$

$$\rho = 6,25 \text{ g/cm}^3 \quad \rho\mu = 218,75 \text{ cm}^{-1}$$

Le faisceau incident est alors affaibli de 99 % pour la traversée d'une épaisseur de matière de l'ordre de 0,21mm

Ceci nous montre aussi que la correction d'absorption dans ce cas particulier est indépendante de θ .

La surface irradiée est $\frac{S}{\sin\theta}$. Aussi quand l'incidence est rasante, la moindre irrégularité de la surface peut produire d'appréciables variations d'intensité.

b) Correction d'Extinction

On supposera notre poudre comme formé par un agrégat de petits blocs de dimensions très faibles (de l'ordre du micron). Les blocs sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Ce modèle s'explique d'abord par l'étendue du domaine angulaire de réflexion. Ce qu'on mesure quand on fait tourner notre poudre ce n'est plus l'intervalle dans lequel la réflexion se produit dans un bloc mais l'écart angulaire entre les plans les plus désorientés des blocs actifs. Les irrégularités de position et d'orientation entre les blocs élémentaires permettent de considérer qu'ils émettent des ondes diffractées incohérentes.

Dans ces conditions Darwin [8] a montré qu'il pouvait exister 2 effets d'extinction: l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

L'extinction primaire

Soit un bloc cristallin parfait ayant une certaine épaisseur. Plaçons nous dans les conditions de réflexion sélective. Lors de la traversée des différents plans réticulaires, le rayonnement diminue rapidement en intensité. De plus il existe des réflexions successivement sur les différents plans réticulaires. A chaque réflexion il y a un déphasage de $\pi/2$ ce qui produit une diminution des amplitudes au fur et à mesure que le rayonnement traverse les plans réticulaires.

Cet effet qui ne doit pas être confondu avec l'absorption ordinaire est appelé extinction primaire.

Dans ce cas, le pouvoir réflecteur P est donné par

$$P = \frac{O'}{2\mu\rho}$$

avec $Q' = Q \frac{\text{th} \left(2t \sqrt{\frac{Q \cotg \theta}{\lambda(1 + \cos^2 2\theta)}} \right)}{2t \sqrt{\frac{Q \cotg \theta}{\lambda(1 + \cos^2 2\theta)}}}$

Q étant donné par la formule (5)

t étant la grosseur des blocs cristallin

le terme $\frac{\text{th} \left(2t \sqrt{\frac{Q \cotg \theta}{\lambda(1 + \cos^2 2\theta)}} \right)}{2t \sqrt{\frac{Q \cotg \theta}{\lambda(1 + \cos^2 2\theta)}}}$ est appelé le facteur d'affaiblissement

Ce facteur égale 1 pour t très petit, décroît avec t d'autant plus vite que Q est important. (Fig.2)

Nous avons calculé théoriquement le facteur d'affaiblissement en fonction de la grosseur des blocs cristallins. (tableau2). Nous constatons que pour des blocq inférieurs à 1μ le facteur d'affaiblissement est pratiquement constant et que nous pouvons alors négliger l'extinction primaire.

L'extinction secondaire [8] [9]

Supposons maintenant que l'on peut négliger l'extinction primaire. Considérons un plan de réflexion à une profondeur x dans le cristal. Si I_0 est l'intensité du rayonnement incident, l'intensité arrivant à une profondeur x serait réduite à $I_0 e^{-\mu \times \text{cosec } \theta}$ par l'absorption ordinaire. Mais la réduction d'intensité est plus grande que cela puisqu'une certaine fraction de l'intensité est réfléchié par chaque bloc traversé. Il y aura ainsi une composition des différentes intensités réfléchiées par les différents blocs situées à différentes profondeurs. Ici, il n'y a pas de relations de phase entre les différentes réflexions et pour obtenir l'effet résultant d'un grand nombre de blocs nous avons à additionner les intensités et non les amplitudes comme dans le cas de l'extinction primaire.

Darwin montre qu'au lieu du coefficient d'absorption linéaire ordinaire μ_0 , le coefficient effectif peut s'écrire:

$$\mu_e = \mu_0 + gQ$$

g étant un coefficient constant pour un échantillon donné dépendant de la nature de la mosaïcité

$$Q = \frac{\lambda^3}{V_c^2} \frac{|F|^2}{hk\lambda} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

Le pouvoir réflecteur devient: $P = \frac{Q}{2\mu_e \rho}$

en remplaçant μ_e par son expression

$$P = \frac{Q}{2\rho(\mu_0 + gQ)}$$

d'où $P = \frac{P_0}{1 + gP_0}$

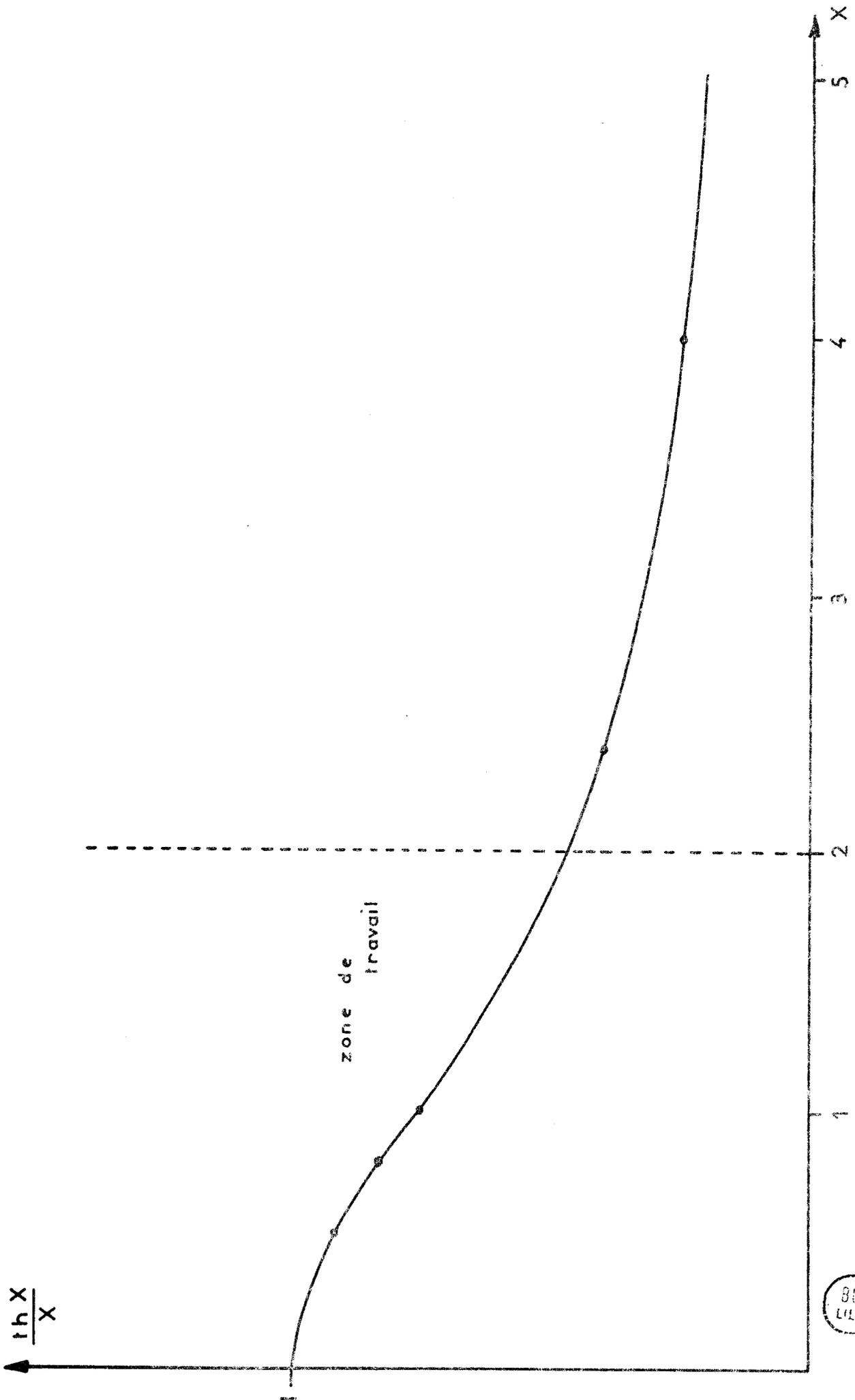


Fig: 2

h k l	pour t = 1/2	t = 1	t = 2μ
1.0.0.	0,96	0,87	0,64
1.0.1	0,89	0,68	0,40
1.0.2	0,95	0,85	0,60
1.1.0	0,93	0,76	0,48
1.1.1	0,99	0,94	0,80
2.0.0.	0,99	0,97	0,89
2.0.1	0,97	0,91	0,72
2.0.2	0,99	0,94	0,80
2.1.1	0,99	0,97	0,90
2.1.2	0,99	0,98	0,94
3.0.0	0,99	0,985	0,945
3.0.1	0,99	0,98	0,925
1.1.4	0,99	0,99	0,97
1.0.5	0,99	0,98	0,94
0.0.3	0,99	0,94	0,80

TABLEAU 2



avec $P_0 = \frac{Q}{2\rho\mu_0}$, pouvoir réflecteur du cristal idéalement imparfait.

D'après des mesures faites par Darwin[9] et Havighurst [10], nous pouvons négliger l'extinction secondaire lorsque les blocs deviennent plus petits que 100μ

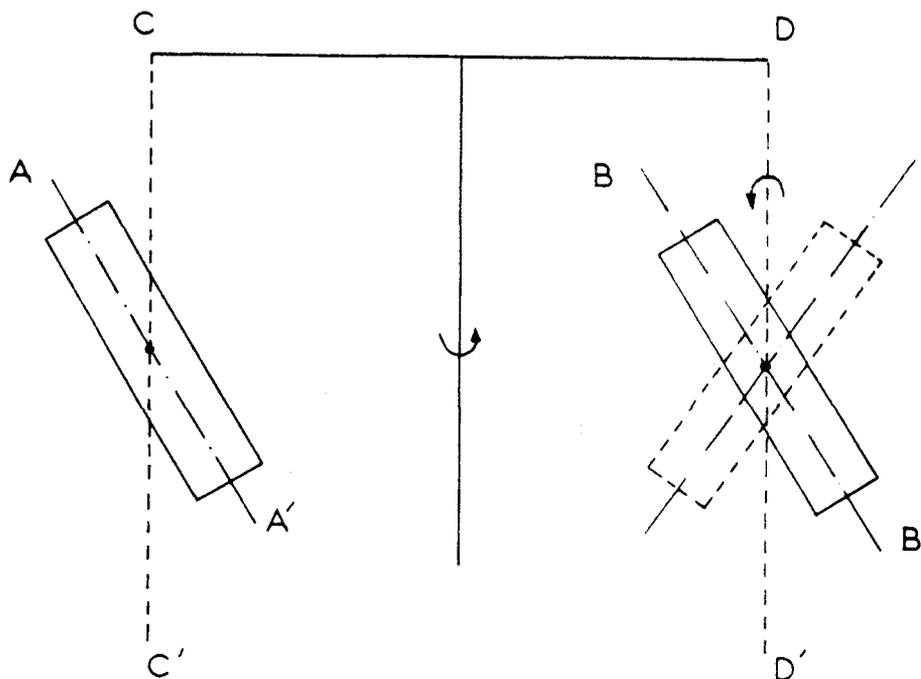
3) ETUDE EXPERIMENTALE

a) PREPARATION DE LA POUDRE

La poudre dont nous disposons vient de la maison «Hoboken». Sa pureté est de 99,99 %. La grosseur moyenne des grains est de l'ordre de 100μ . Notre premier travail a été de réduire la grosseur de cette poudre. Pour cela nous avons construit une broyeuse suivant le principe ci-dessous.

Deux pots contenant la poudre à broyer avec une quinzaine de billes d'agate de diamètre égal à 5 mm, tournent autour des axes CC' et DD'

Pour obtenir un broyage plus uniforme et pour éviter que la poudre vienne se coller sur les parois des pots, ceux-ci étant inclinés d'un angle de 20° environ, par rapport aux axes CC' et DD', tournent autour des deux axes AA' et BB'



La poudre que nous récupérons n'a pas une grosseur homogène. Elle varie de 1μ à 40μ environ.

A ce stade se pose un second problème, celui de la granulométrie, c'est-à-dire la séparation des poudres en fonction de leur grosseur. Une première sélection est faite à l'aide du granulotest « TAMISOR ». Ceci nous permet de classer notre poudre suivant les catégories suivantes:

- poudre dont la taille est inférieure à 25μ
- poudre dont la taille est comprise entre 25μ et 50μ
- poudre dont la taille est supérieure à 50μ

La poudre de Tellure étant assez grasse, il nous semblait que la grosseur des particules de poudres que nous obtenons, était formé par l'agglomérat de particules plus fines. Nous avons donc cherché un autre moyen de séparation. Pour cela nous avons employé une centrifugeuse qui nous a permis d'obtenir des poudres dont les particules étaient classées de la manière suivante.

Soit ϕ la dimension maximum de la particule.

Nous obtenons les différentes catégories suivantes:

- $\phi < 1\mu$
- $1\mu < \phi < 3\mu$
- $3\mu < \phi < 10\mu$
- $10\mu < \phi < 25\mu$

b) CONDITIONS EXPERIMENTALES – INTENSITE MESUREE [11] [12] (fig.3)

Le but de la manipulation est donc la recherche de l'intensité intégrée d'une plaquette de poudre. La source de rayons X est un tube scellé Siemens à foyer fin à anticathode de cuivre. La distance de la source à l'axe du goniomètre, c'est-à-dire le rayon du cercle du goniomètre est de 170mm . Le goniomètre employé est du type Omega-Siemens qui permet la rotation du bras compteur et celle du support de l'échantillon à une vitesse rigoureusement moitié. Un réglage est prévu pour amener la normale à la face de l'échantillon sur la bissectrice de OS et SP. La position du compteur peut être lue au $1/100$ de degré près. Le compteur entraîné par un moteur peut tourner à des vitesses différentes suivant les conditions expérimentales ($2^\circ/\text{minute}$, $1^\circ/\text{minute}$, $1/4^\circ/\text{minute}$, $1/8^\circ/\text{minute}$, $1/16^\circ/\text{minute}$).

L'échantillon est préparé en tassant la poudre dans une cuvette avec un liant de façon à obtenir une surface bien plane. La cuvette est circulaire et de diamètre $D = 30\text{mm}$. Après différents essais, nous avons choisi comme liant une résine époxy dissoute dans du trichloroéthylène. Pour s'assurer d'une meilleure répartition au hasard des blocs mosaïques, l'échantillon tourne autour d'un axe horizontal, perpendiculaire au plan de l'échantillon.

On demande au goniomètre de fournir:

des raies intenses et un pouvoir de résolution élevé. Ces deux conditions sont contradictoires.

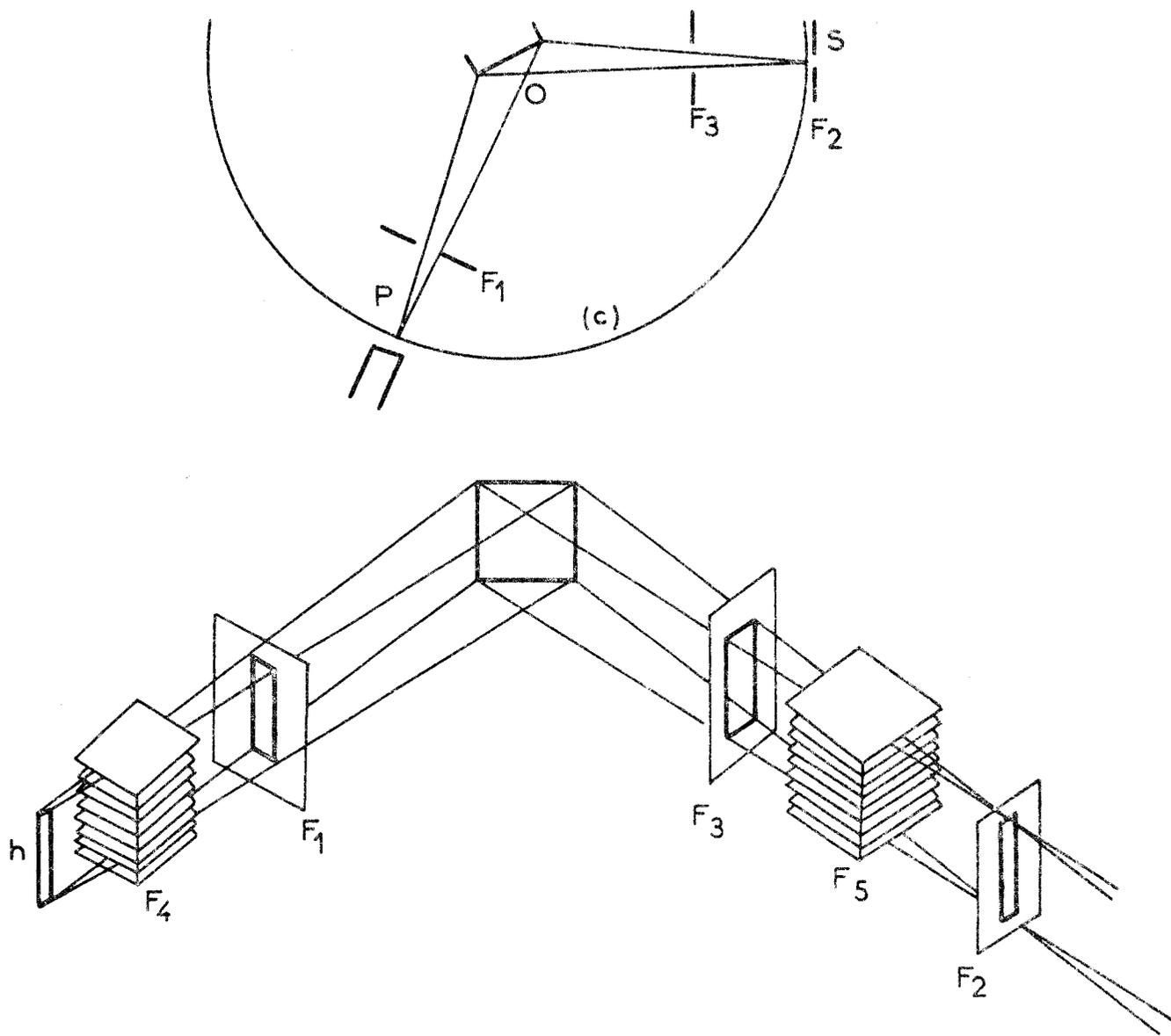


Fig: 3

La comparaison des conditions d'expérience est effectuée ci-dessous

	Augmentation du pouvoir de résolution	Augmentation de l'intensité
Diaphragme-Compteur	diminuer	augmenter
Absorption dans l'échantillon	couche plus mince	préparation plus épaisse
Diaphragme d'ouverture	diminuer	augmenter
Fente de Soller	en place	enlevée.

Compte-tenu des remarques précédentes, nous avons choisi comme fente réceptrice une fente égale à deux fois la largeur à mi-hauteur. Quant à celle d'entrée, elle sera 3 à 4 fois plus large que la fente réceptrice. Après calcul notre choix s'est porté sur les combinaisons de fentes suivantes.

Fente entrée en mm	Fente sortie en mm
0,6	0,2
1,2	0,4

La divergence horizontale et la divergence verticale sont déterminées à l'aide de fentes (fig.3)
 La source a pour dimension 10 mm x 0,4 mm.
 La fente d'entrée F_1 , limite la divergence des rayons incidents a une valeur de l'ordre du degré. Il faut remarquer que la largeur de la partie irradiée de la plaquette de poudre croît lorsque θ diminue. Nous sommes donc amenés à prendre une fente plus petite pour la mesure des intensités des réflexions données par un angle de Bragg petit.
 F_2 est la fente réceptrice
 F_3 sert à éliminer le rayonnement diffusé.

Avec une hauteur de 10 mm, la divergence des rayons dans le plan perpendiculaire au plan de la figure, produirait un élargissement important des raies. On réduit cette divergence par l'adjonction de fentes de Soller F_4 et F_5 . Elles sont constituées par une série de très minces lamelles métalliques parallèles d'un métal absorbant.

Elles ont pour longueur 20 mm et l'écart entre chaque lamelles est de 0,5 mm. La divergence verticale est alors ramenées à 2°.

Enfin, pour réduire d'une façon notable l'intensité K_β par rapport à la raie K_α (rapport 1/600) on intercale dans le faisceau direct un filtre de Nickel d'épaisseur 0,021 mm.

Les mesures d'intensités sont faite de la façon suivante:
Après avoir positionné la plaquette de poudre en $\theta_M = \frac{2\theta_1 + \theta_2}{3}$ pour une réflexion donnée,

θ_1 étant l'angle de Bragg pour $\lambda_{K\alpha 1}$

θ_2 étant l'angle de Bragg pour $\lambda_{K\alpha 2}$

θ_M sera appelé l'angle moyen de Bragg pour le doublet $\lambda_{K\alpha 1}$ $\lambda_{K\alpha 2}$

on mesure la largeur à mi-hauteur de la raie et on effectue un balayage du compteur de deux fois la largeur à mi-hauteur tel que le bruit de fond avant la réflexion c'est-à-dire au départ du balayage soit égal au bruit de fond après la réflexion, c'est-à-dire à la fin du balayage. De ce nombre de coups, il suffira de retrancher le bruit de fond. Le bruit de fond est déterminé en comptant avant et après la réflexion pendant un temps identique à la moitié de la durée du balayage.

4) DISCUSSION

a) Choix de la grosseur de la poudre

La formule (4) n'est applicable que si l'extinction primaire, l'extinction secondaire et l'orientation privilégiée soient des facteurs négligeables.

Nous avons vu précédemment que pour des blocs mosaïques de dimensions inférieures à 100 microns, nous pouvons négliger l'extinction secondaire.

Pour l'extinction primaire et l'orientation privilégiée nous avons fait une étude expérimentale sur trois réflexions.

Pour différentes grosseurs de poudres, nous avons fabriqué différents échantillons dont nous avons étudié les intensités intégrées pour [1.1.0], [1.0.2], [0.0.3]. [tableau n°3].

La variation du facteur d'extinction primaire pour ces trois réflexions est donnée par la figure 4.

Nous remarquons que si notre poudre est formée de blocs cristallins inférieurs à 0,5 μ la correction due à l'extinction primaire est négligeable.

De l'étude des intensités des réflexions [1.1.0],[1.0.2] et [0.0.3] nous remarquons que le rapport $\frac{I_{003}}{I_{102}}$ est pratiquement constant pour une taille des poudres inférieure à 20 microns. Ceci permet de supposer que la poudre utilisée est formée par l'agglomérat de plusieurs blocs mosaïques. Si nous observons $\frac{I_{110}}{I_{102}}$ nous constatons aussi que pour des tailles de poudres de 3 à 20 μ , ce rapport reste constant. Ceci confirme notre remarque précédente c'est-à-dire qu'il n'existe pas de rapport entre la grosseur des grains et les dimensions des blocs mosaïques. Lors de l'exploitation des résultats nous effectuerons nos calculs en supposant le facteur d'extinction primaire variable.

Etude de l'intensité en fonction de la grosseur des Poudres (Intensité Relative)

Diamètre	1.1.0	1.0.2	0.0.3	$\frac{I_{110}}{I_{102}}$	$\frac{I_{003}}{I_{102}}$
1 μ	580	695	168	0,834	0,24
< 3 μ	415	551	131	0,75	0,24
	767	1650	250	0,74	0,24
10 < ϕ < 20 μ	757	1050		0,73	
	795	1072	283	0,74	0,26
	685	980	250	0,70	0,25
	663	910	242	0,73	0,26

- TABLEAU 3 -



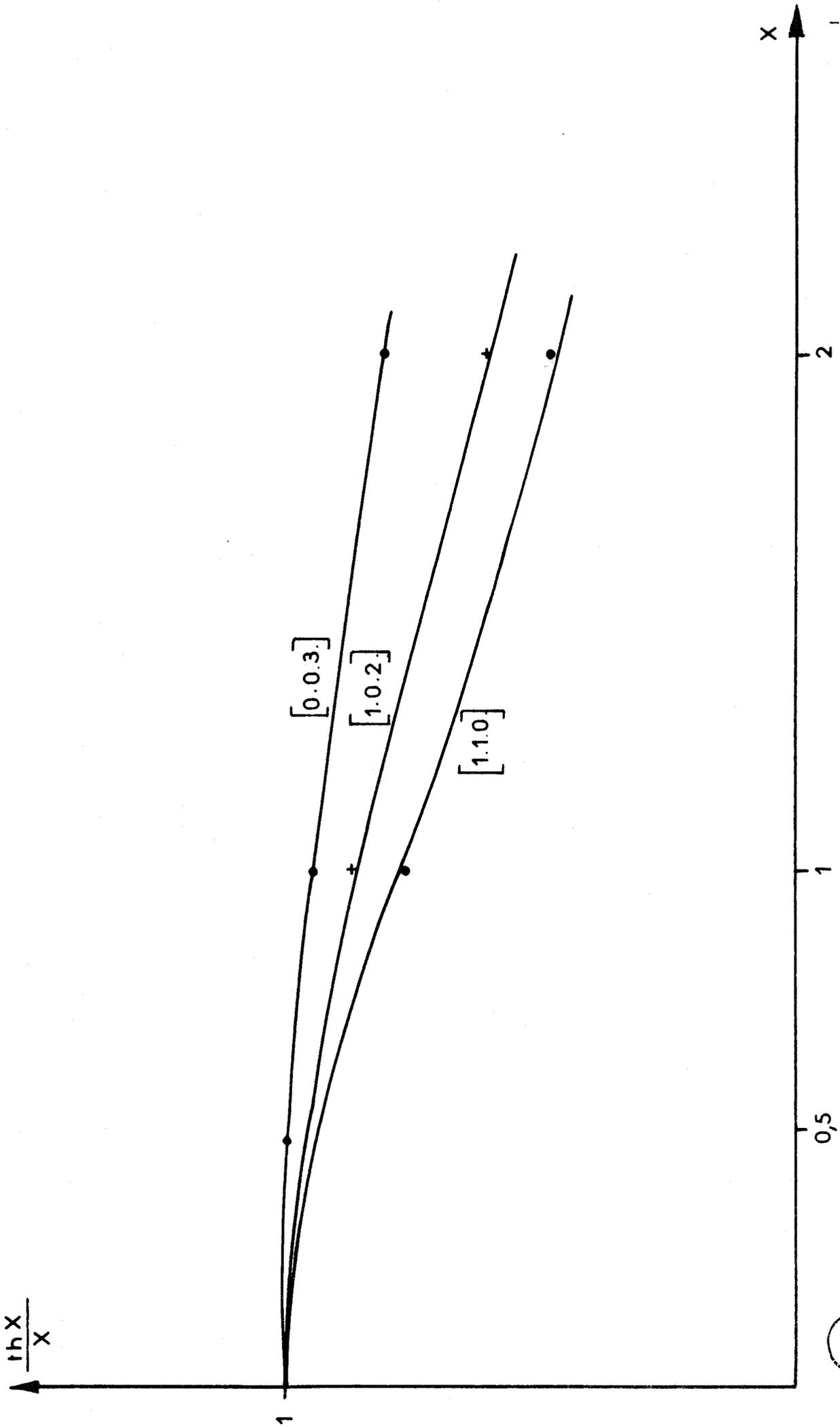


Fig: 4



Une anomalie apparaît pourtant lorsque la taille de la poudre est de 1μ . En effet, le rapport $\frac{I_{110}}{I_{102}}$ augmente brusquement tandis que $\frac{I_{003}}{I_{102}}$ reste constant. Ceci nous amène à nous demander si il n'existe pas alors des orientations privilégiées. Pour essayer de confirmer ceci, nous avons effectué l'expérience suivante. Nous avons préparé deux échantillons :

l'échantillon A formé avec des poudres dont la grosseur moyenne est de 10μ

l'échantillon B formé avec des poudres dont la grosseur moyenne est de 1μ

Nous faisons tourner chaque échantillon d'un angle de 30° autour d'un axe horizontal contenu dans le plan d'incidence et nous mesurons l'intensité pour ces différentes positions de l'échantillon [fig.5--6]

Nous constatons que pour l'échantillon A, les rapports des intensités sont constants tandis que pour l'échantillon B l'intensité de [1.1.0] prend 2 maximums pour 2 positions se déduisant l'une de l'autre de 180° ce qui nous permet de supposer qu'il y a orientation préférentielle pour des directions données. Pour éviter cela, nous nous sommes donc limités à des tailles de poudres de 3μ

b) Résultats expérimentaux

Ces mesures comme nous l'avons vu, ont été faites avec un tube à anticathode de cuivre. Ceci nous permettait d'avoir des intensités plus élevées mais peu de réflexions. Pour augmenter ce nombre de réflexions, nous aurions pu employer un tube à anticathode de Molybdène qui a une longueur d'onde environ 2 fois plus petite que celle du cuivre ($\lambda_{KCu} = 1,54 \text{ \AA}$, $\lambda_{KM_0} = 0,709 \text{ \AA}$). Mais vu la largeur des réflexions, les différentes réflexions s'interpénétraient et les résultats n'étaient pas exploitables.

Des mesures effectuées nous pouvons en déduire pour chaque réflexion

$$|F^M|^2 = |F_{hk\ell}^M|^2 + |F_{hk\bar{\ell}}^M|^2 = \frac{I_{Mes}}{n.A(F.L.P)}$$

I_{Mes} étant l'intensité intégrée relative pour une réflexion donnée

A étant le facteur d'échelle

F.L.P. étant le facteur de Polarisation et de Lorentz et n le facteur de multiplicité

Les résultats sont récapitulés dans le tableau n° 4

Il nous reste pour atteindre le rayon de giration ρ et les éléments du tenseur de Debye-Waller (en \AA^2) à tenir compte de l'extinction primaire et de l'extinction secondaire.

La correction d'extinction primaire suppose connue la taille des cristallites. Nous savons seulement que la poudre que nous utilisons à une taille inférieure à 3μ . Nous avons vu aussi que la poudre était sans doute formée par l'agglomérat de plusieurs « blocs mosaïques ». Nous avons effectué les calculs en supposant que les tailles des blocs sont $t = 0,5\mu, 1\mu, 2\mu$.

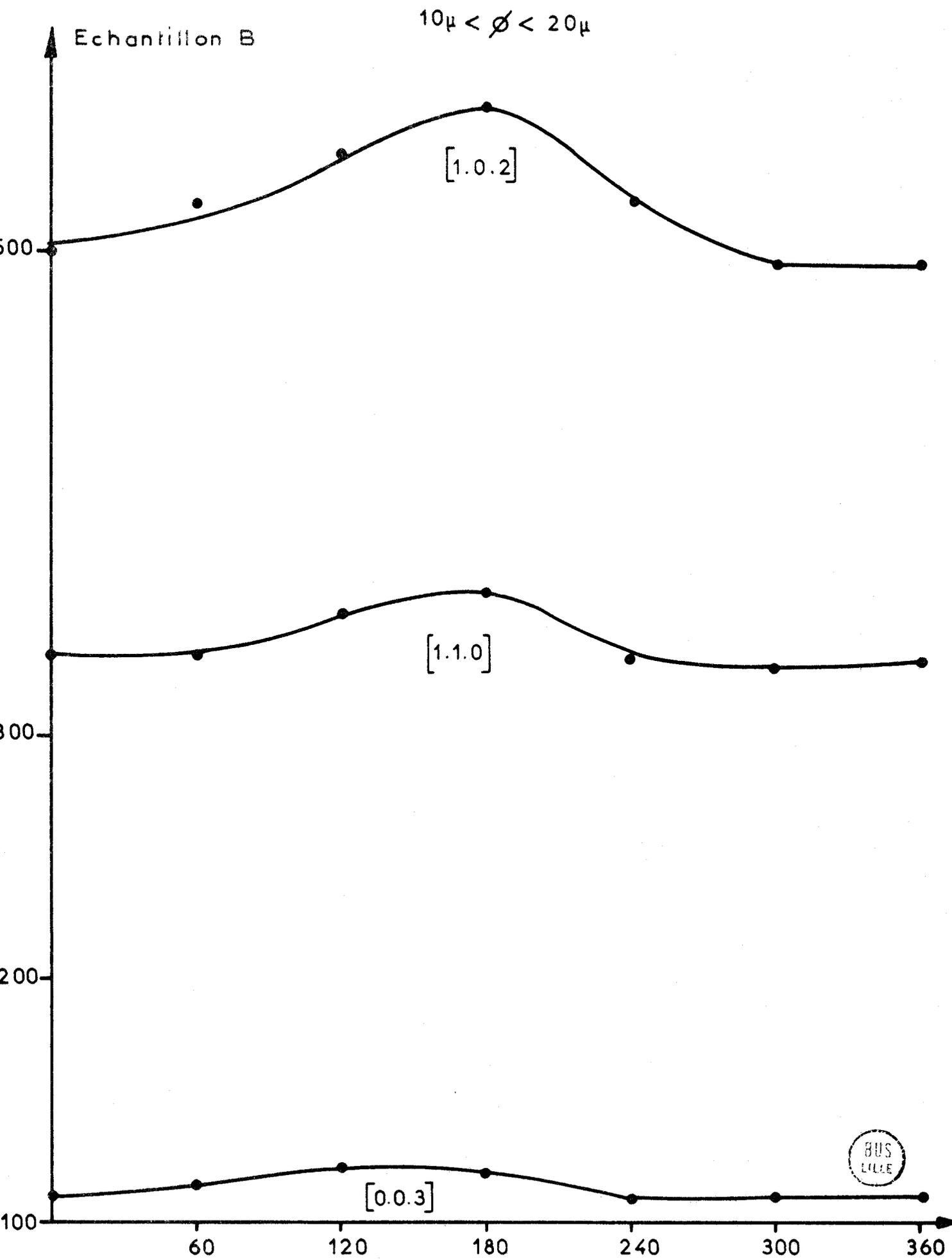


Fig: 5

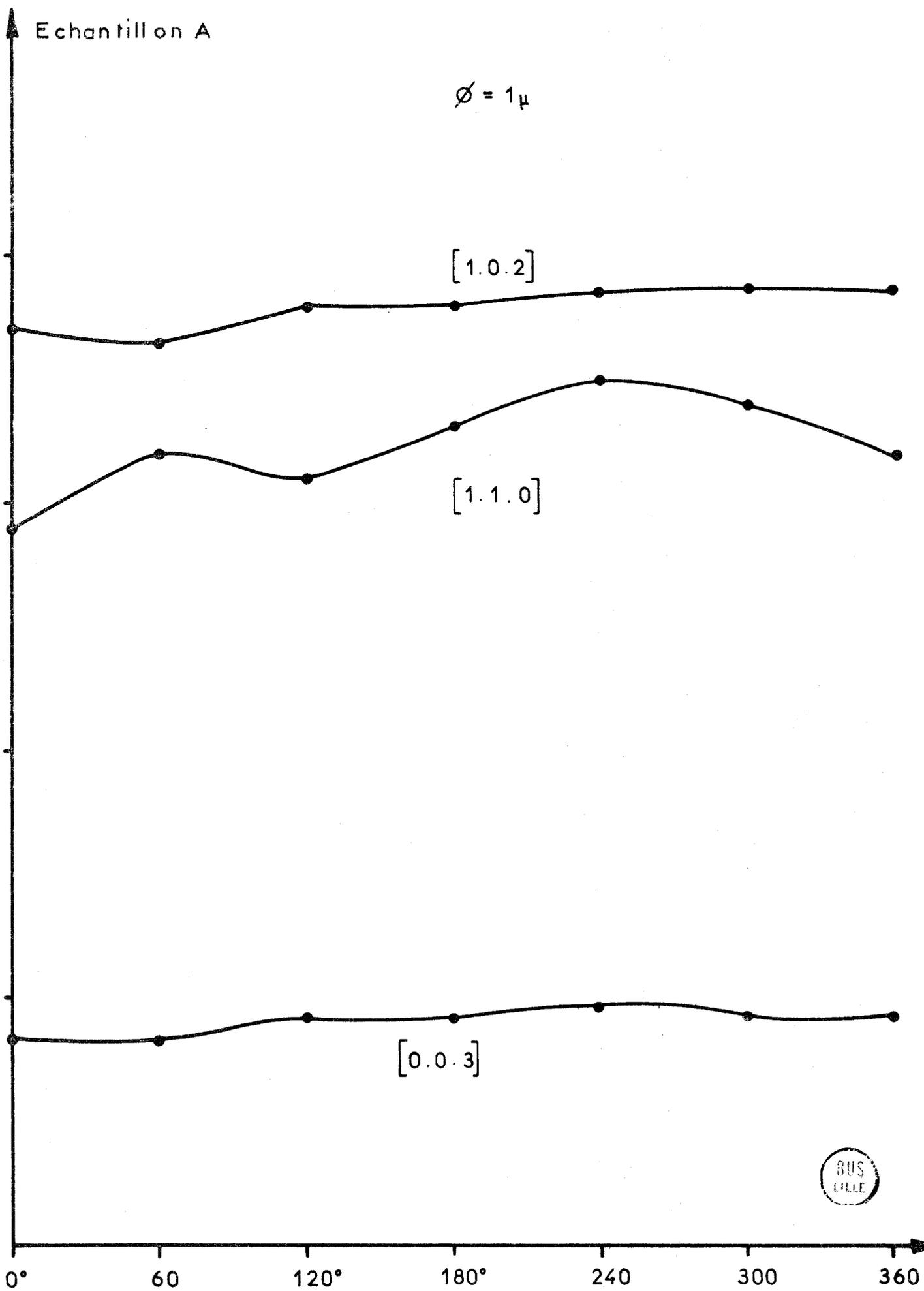


Fig: 6

h k l	θ_M	F.L.P.	f	f_0^2	I_{obs}	facteur d'extinction Primaire pour $t = 1/2\mu$	$ FM_2 ^2$
1.0.0	11°52	47,2596	46,4	2152,96	1430	0,96	30,27
1.0.1	13°79	323530	44,95	2020,50	9379	0,89	289,89
1.0.2	19°14	15,9014	41,25	1701,56	3360	0,95	211,30
1.1.0	20°25	14,0516	40,50	1640,25	2484,8	0,93	176,81
1.1.1	21°70	12,0347	39,6	1568,18	928	0,99	77,11
0.0.3	22°97	10,5837	38,85	1509,32	644	0,99	
2.0.0	23°55	10,000	38,45	1478,50	231,5	0,99	23,15
2.0.1	24°84	8,8552	37,75	1425,06	1612,5	0,97	182,09
2.0.2	28°48	6,4926	35,70	1274,50	959	0,99	147,71
2.1.1	32°98	4,6915	33,70	1135,69	707	0,99	150,69
2.1.2	36°09	3,90	32,4	1049,76	478	0,99	122,55
3.0.0	36°82	3,7539	32,1	1030,41	86,70	0,99	23
3.0.1	37°82	3,5730	31,75	1008,06	274	0,99	76,89
1.14	38°67	3,4382	31,40	985,96	88,61	0,99	27,79
1.05	42°87	2,9646	29,90	894,01	216,97	0,99	73,21

- TABLEAU 4 -



Nous tenons compte de l'extinction secondaire en traitant g le facteur dont dépend l'extinction secondaire comme une inconnue.

Donc pour chaque valeur de t , nous calculons les éléments du tenseur de Debye–Waller ainsi que ρ rayon de giration et g facteur d'extinction secondaire ce qui nous donnent 6 inconnues. Pour mener à bien notre calcul nous possédons 15 équations données par les 15 mesures d'intensités intégrées qui a été possible de faire.

Nous avons appliqué à ce système une procédure de moindres carrés par minimisation, mise au point au Laboratoire de Calcul numérique de Lille où nos calculs ont été effectués. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 5. Le nombre limité de mesures ne nous permettent pas de conclure quant à nos résultats. Par exemple une variation de 20 % sur B_{22} entraîne une variation du coefficient de réabilité de 0,5 %.

Nous nous permettrons simplement de faire quelques remarques.

Tout d'abord le facteur d'extinction secondaire est négligeable quelle que soit la taille des blocs envisagés. Ceci était attendu d'après les résultats d'Havirghust [10].

Si nous supposons que la taille des blocs mosaïques augmente, il semble que les résultats s'éloignent de ceux donnés par Cherin–Unger [3] ($B_{11} = 0,400$; $B_{22} = 0,380$) Ceci nous incite à dire qu'il n'existe pas dans le cas de la Poudre de Tellure de relation entre la grosseur des poudres et la taille des «blocs mosaïques».

Enfin il est prudent pour résoudre d'une manière satisfaisante un système de n équations par la méthode des moindres carrés utilisée, de ne pas avoir plus de $\frac{n}{4}$ inconnues.

Le manque d'information (15 réflexions pour 6 inconnues) nous a conduit à étudier l'intensité d'un cristal.

Taille des blocs	Sans extinction primaire	Avec Extinction primaire		
		0,5 μ	1 μ	2 μ
B ₁₁	0,38	0,455	0,643	0,910
B ₂₂	0,44	0,50	0,637	0,740
B ₃₃	0,44	0,475	0,576	0,720
B ₂₃	0,26	0,25	0,247	
ρ/a	0,261	0,2614	0,2621	0,261
Coefficient de Réalibilité	5 %	5 %	4 %	5 %

- TABLEAU 5 -



- C H A P I T R E III -

ETUDE DE L'INTENSITE D'UN CRISTAL

Compte tenu des nombreuses difficultés rencontrées lors du choix des dimensions des poudres, nous avons recommencé les mesures en utilisant 2 cristaux de Tellure, ayant des orientations différentes. Le premier cristal a sa face qui contient un axe d'ordre 2, l'autre a sa face perpendiculaire à l'axe d'ordre 2. Le premier nous permettra d'obtenir les intensités des nœuds de la forme h, k, 0 et le second celles de la forme h.h.l.

1) INTENSITES INTEGREES

Nous nous proposons donc de déterminer le tenseur de Debye-Waller par une mesure des Intensités intégrées des raies diffractées. Pour cela nous utilisons un faisceau monochromatique issu d'un monochromateur à lame courbe.

Si I_0 est l'intensité incidente reçue par le cristal, on le fait tourner autour d'un axe normal au plan d'incidence à la vitesse angulaire ω depuis l'angle $\theta - \eta$ jusqu'à $\theta + \eta$ (θ étant l'angle de Bragg pour une réflexion sélective et η de grandeur suffisante pour inclure toute la réflexion dans la fente réceptrice du faisceau.)

Le pouvoir réflecteur ou intensité intégrée est alors

$$P = \frac{E\omega}{I_0} = Q dV$$

E étant l'énergie totale réfléchiée par le cristal tournant autour d'un axe normal au plan d'incidence à la vitesse ω

I_0 est l'intensité du faisceau incident.

dV le volume diffractant.

Le calcul montre que:

$$Q = \frac{\lambda^3}{V_c^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} F^2_{hkl}$$

où le faisceau incident est polarisé par réflexion d'angle α sur la lame d'un monochromateur

d'où
$$I_0 = A (F.L.P.) |F_{hkl}|^2$$

où A est le facteur d'échelle

F.L.P. le facteur de Lorentz-Polarisation

$$= \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$|F_{hkl}|^2$ = facteur de structure corrigé de l'agitation thermique.

2) CORRECTIONS

a) CORRECTION D'ABSORPTION [13]

Lors de l'étude de l'intensité intégrée d'un cristal de poudre nous avons vu que dans le cas particulier des réflexions symétriques, l'intensité était indépendante de θ . et que la correction d'absorption était équivalente pour les différentes intensités. Voyons ce que devient cette correction lorsque les réflexions sont asymétriques .(fig. 7)

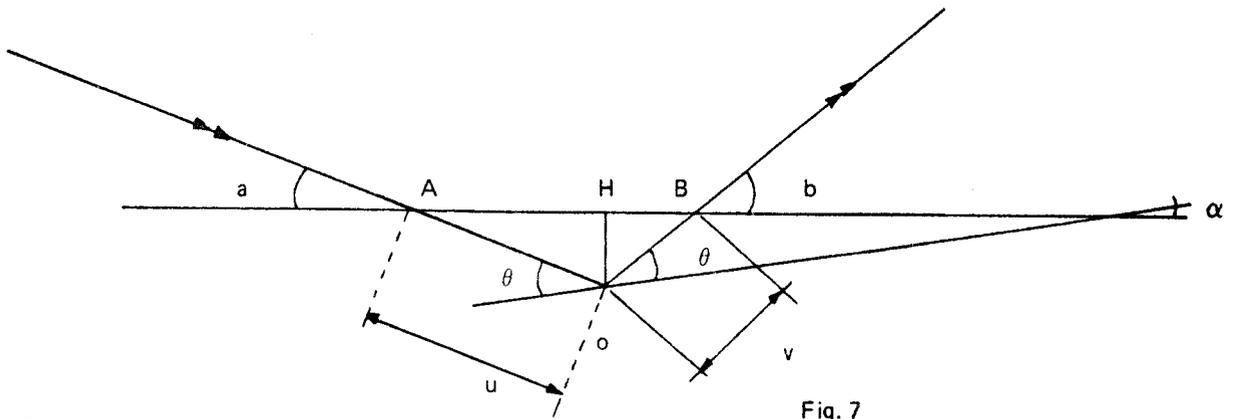


Fig. 7

Soient:

I_0 = Intensité du faisceau incident

dI = Intensité diffracté par un élément dx

D = Fraction d'intensité incidente diffractée par un élément dx de l'échantillon

u = longueur traversée par le rayon incident dans l'échantillon

v = longueur traversée par le rayon réfléchi

θ = angle de Bragg

μ = coefficient d'absorption du métal

a = angle de rotation de la surface du cristal

$\alpha = \theta - a$

$x = OH$.

L'intensité incidente à une profondeur x de la surface du cristal est

$$i = I_0 e^{-\mu \frac{x}{\sin a}}$$

Pour un élément diffractant dx, l'intensité diffractée sera

$$di = I_0 e^{-\mu u} \cdot D e^{-\mu v} dx$$

En considérant l'échantillon d'épaisseur infini pour la pénétration des rayons et d'après la géométrie du faisceau nous obtenons

$$I = I_0 D \frac{1}{\mu \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right)}$$

d'où $I = \frac{I_0 D}{2\mu} \frac{2 \sin(\theta + \alpha)}{\sin(\theta + \alpha) + \sin(\theta - \alpha)}$

$$I = I_B (1 + \operatorname{tg} \alpha \operatorname{cotg} \theta)$$

$$\frac{I_0 D}{2\mu} = I_B \text{ intensité dans le cas des réflexions de Bragg.}$$

b) CORRECTION DE DISPERSION [7] [14]

Dans le calcul du facteur de diffusion atomique, on suppose que la fréquence ω de la radiation incidente est grande en comparaison de la fréquence d'absorption ω_k de l'atome diffusant.

Une telle approximation est acceptable dans beaucoup de cas mais elle peut ramener une erreur allant jusqu'à 5 % et même 10 %, dans certains cas ($\omega \neq \omega_k$). Il est donc nécessaire pour les mesures d'intensités intégrées de faire une correction de dispersion.

Le facteur de diffusion total f pour une fréquence ω de la radiation incidente peut se mettre sous la forme:

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

Si nous posons $\frac{\Delta f'}{f_0} = \delta'$ $\frac{\Delta f''}{f_0} = \delta''$

$$|f|^2 = f_0^2 [(1 + \delta')^2 + \delta''^2] = f_0^2 K$$

K étant le facteur de dispersion.

Les résultats sont consignés dans le tableau 6

Facteur de dispersion

h	k	ℓ	K	h	k	ℓ	K
1.	1.	0	0,976	3	3	1	0,95
2.	2.	0	0,965	3.	3.	2.	0,95
3.	3.	0	0,950	3.	3.	3.	0,95
4.	4.	0	0,934	3.	3.	4.	0,94
5.	5.	0	0,910	3.	3.	5	0,94
1.	3.	0	0,96	4.	4.	1	0,93
1.	4.	0	0,955	4.	4.	2	0,93
1.	5.	0	0,95	4.	4.	3	0,93
1.	6.	0	0,94	4.	4.	4.	0,92
1.	7.	0	0,93	4.	4.	5	0,928
2.	3.	0	0,96	4.	4.	6	0,92
2.	4.	0	0,95	4.	4.	7	0,92
2.	5.	0	0,94	4.	4.	8	0,92
2.	6.	0	0,93	4.	4.	9	0,91
2.	7.	0	0,92	4.	4.	10	0,91
3.	4.	0	0,94	0.	2.	0	0,98
3.	5.	0	0,93	0.	3.	0	0,97
3.	6.	0	0,92	0.	4.	0	0,96
				0.	5.	0	0,95
				0.	6.	0	0,94
				0.	7.	0	0,93
				0.	8.	0	0,92

- TABLEAU 6-



3) DISPOSITIF EXPERIMENTAL

a) MONTAGE

La source de rayons X est un tube scellé Siemens à foyer fin à anticathode de Molybde ne dont on utilise les radiations caractéristiques.

$$\lambda_{K\alpha_1} = 0,70926 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{K\alpha_2} = 0,71354 \text{ \AA}$$

Un monochromateur à lame de quartz courbe permet de séparer celles-ci du fond continu et d'éliminer K_{β} . Nous avons utilisé le tube au maximum de puissance (900 watts). Le compteur employé est un photoscintillateur à cristal d'Iodure de Sodium . Il est associé à une baie de mesure équipée d'un sélecteur d'amplitude.

b) REGLAGES

Le but des réglages est:

- 1°) de centrer le faisceau incident sur l'axe du goniomètre
- 2°) de faire passer la face du cristal étudié par l'axe du goniomètre.
- 3°) d'illuminer toujours la même région du cristal (ceci est de loin la condition la moins bien réalisée.)

Un réglage préliminaire est réalisé à l'aide d'une pointe de centrage matérialisant l'axe du goniomètre et d'une lunette. Un réglage plus fin est obtenu sous le faisceau de rayons X. Pour cela on utilise la méthode de Cornu qui consiste à rechercher une réflexion sélective connue pour des positions symétriques du cristal de part et d'autre de la direction du faisceau incident avec une fente compteur aussi fine que possible.

Les écarts observés avec la valeur θ théorique sont dus principalement à un mauvais alignement du faisceau incident sur l'axe du goniomètre et à un excentrement de l'échantillon (fig. 8)

Un déplacement de la source S en S' tel que $SS' = e$ produit un écart sur 2θ égal à $\Delta\theta_1 = \frac{e}{R}$ (R étant le rayon du diffractomètre. Il est à remarquer que cet écart n'est pas symétrique et s'il augmente 2θ dans une position de réflexion il le diminue dans sa position symétrique.)

Un excentrement de la surface du cristal par rapport à l'axe du goniomètre f apporte un déplacement $\Delta\theta_2 = \frac{2f \cos\theta}{R}$ et il affecte 2θ de la même manière pour les deux positions symétriques.

Les mesures faites pour des positions de réflexion symétriques conduisent à des erreurs $\Delta\theta$ et $\Delta\theta'$ fonctions de $\Delta\theta_1$ et $\Delta\theta_2$. La connaissance du "zéro" permet de séparer les contributions de chaque erreur, de parfaire le réglage et de mesurer le paramètre «a».

Décentrage de l'échantillon avant l'axe

Le faisceau ne passe pas par l'axe

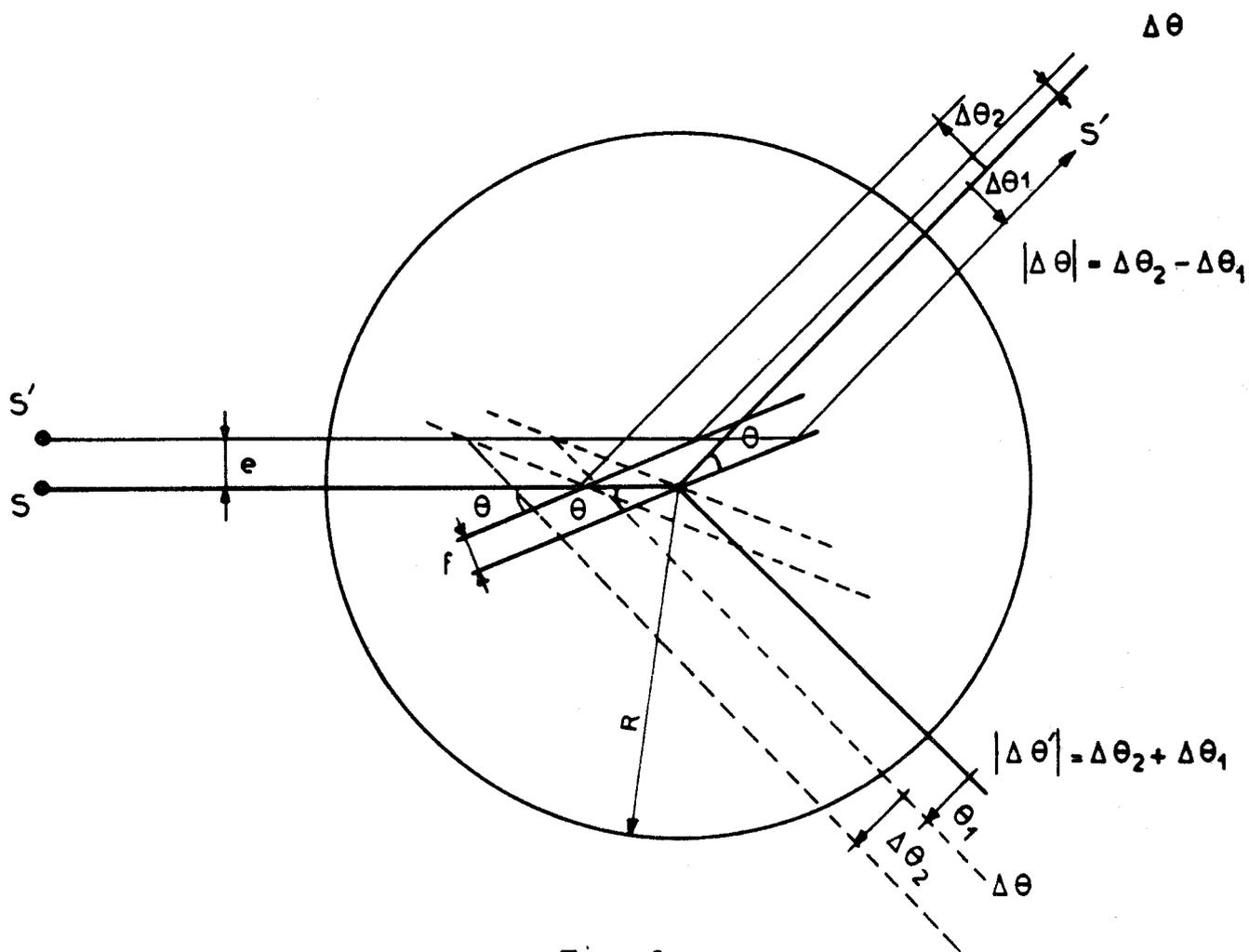


Fig: 8

f = excentrement du cristal

e = excentrement du faisceau

R = rayon du diffractomètre



4) ANALYSE DE LA DIVERGENCE

Une étude géométrique précise de la divergence des rayons incidents et diffusés est nécessaire, pour déterminer le domaine de divergence qui intervient dans le calcul de $\langle I_1 \rangle$. Remarquons tout d'abord que nous focalisons le rayonnement monochromatisé sur le cristal. Ceci a un double avantage. Théoriquement cela diminuera notre domaine de divergence. Pratiquement cela nous permettra de travailler avec des réflexions d'angles 2θ faibles, tout en conservant un flux incident assez conséquent. Par contre, ce montage a le désavantage d'être plus sensible aux défauts du cristal d'où l'intérêt d'illuminer la même région du cristal.

a) DIVERGENCE HORIZONTALE

Vu du centre du cristal la fente réceptrice a une largeur angulaire $\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-2}$ rad et du centre de la fente de réception la zone de cristal illuminée est vue sous l'angle $\gamma = 2,4 \cdot 10^{-3}$ rad (fig. 9) m_1 et m_2 sont les traces des rayons extrêmes du faisceau incident sur la surface du cristal.

b) DIVERGENCE VERTICALE

Perpendiculairement au plan horizontal le faisceau incident a une ouverture angulaire ζ déterminée expérimentalement (fig. 10)

$$\zeta = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ radians.}$$

L'angle sous lequel on voit la hauteur du cristal éclairé est tel que $\nu = 2,1 \cdot 10^{-2}$ rad et l'angle sous lequel on voit la hauteur de la fente de réception est tel que $\mu = 6 \cdot 10^{-2}$ rad.

c) CONSTRUCTION DU DOMAINE DE DIVERGENCE (FIG. 11)

Dans un plan horizontal, le rayon moyen incident OP se réfléchit en P et coupe la sphère d'Ewald en M. A un rayon incident donné correspondent les rayons diffusés contenus dans l'angle ϵ dû à la largeur de la fente de réception. Ceci détermine le segment AD de part et d'autre de M sur la sphère d'Ewald.

Nous pouvons répéter le même raisonnement pour les rayons OP' et OP'' auxquels correspondent les sphères de traces Σ_p , Σ_p dans le plan horizontal.

On assimilera les segments curvilignes à des segments de droite et $A'D'D''A''$ à un parallélogramme. Il est à noter que la dimension $D'D''$ est très faible. Ceci est dû au fait que nous focalisons sur le cristal.

Lors de la rotation ω du cristal, le rayon OP vient en OP_1 alors que M vient en M_1 l'angle η étant petit, on peut considérer que M_1M est perpendiculaire à OM.

Dans le plan vertical, la construction du domaine de divergence est montrée fig. 10a et ne présente pas de difficulté.

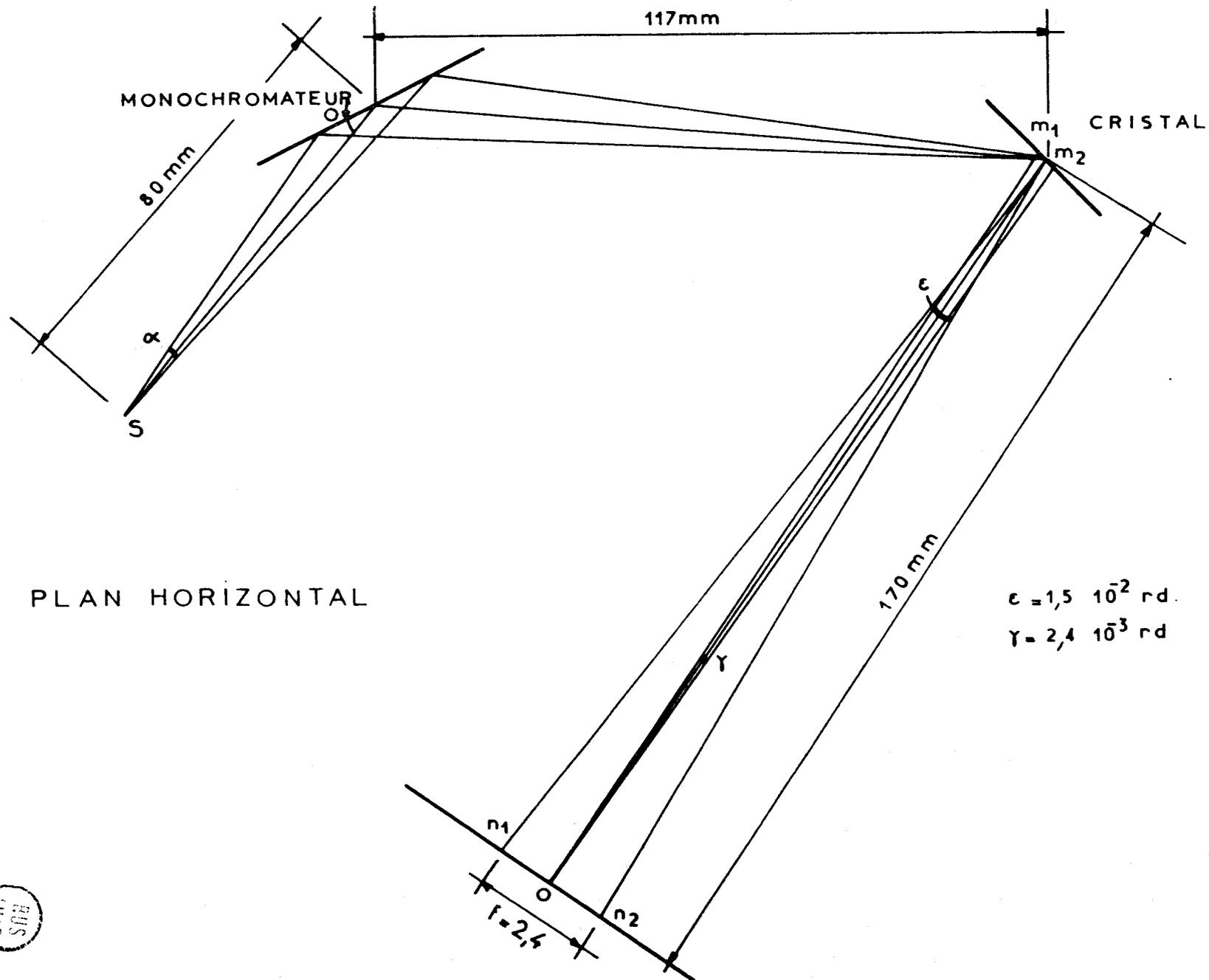


Fig: 9

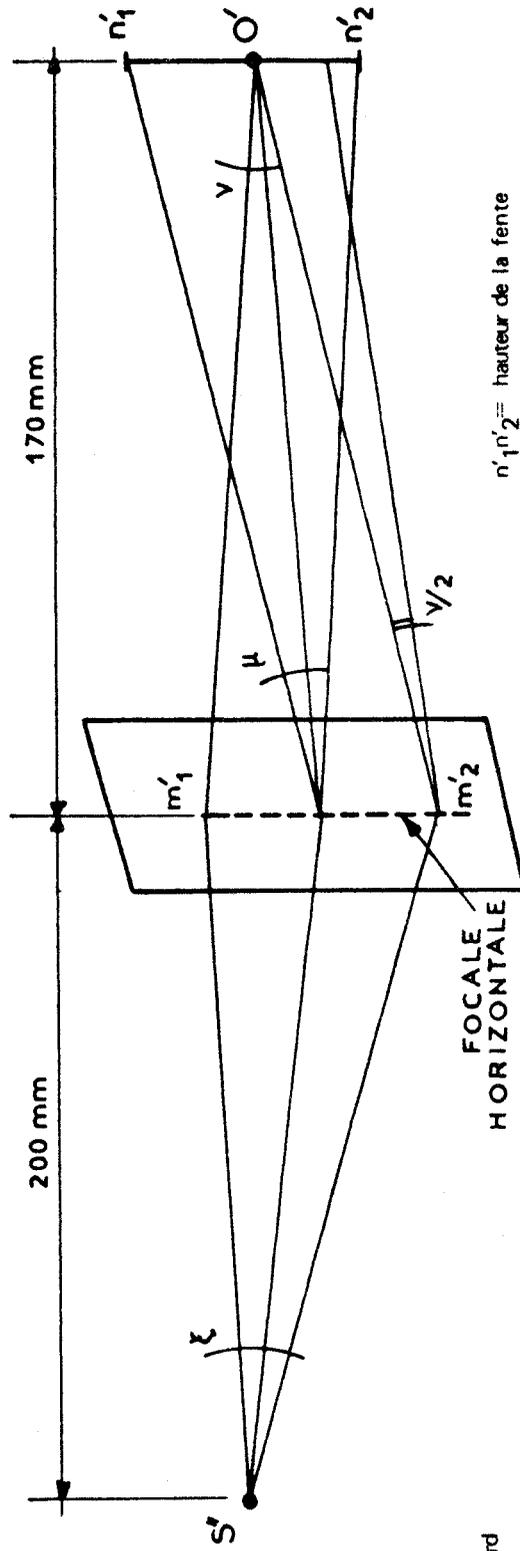
PLAN HORIZONTAL

$$\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ rd.}$$

$$\gamma = 2,4 \cdot 10^3 \text{ rd}$$



DIVERGENCE VERTICALE



$n'_1, n'_2 =$ hauteur de la fente
de réception = 10 mm
 $m'_1, m'_2 = 3,55$ mm

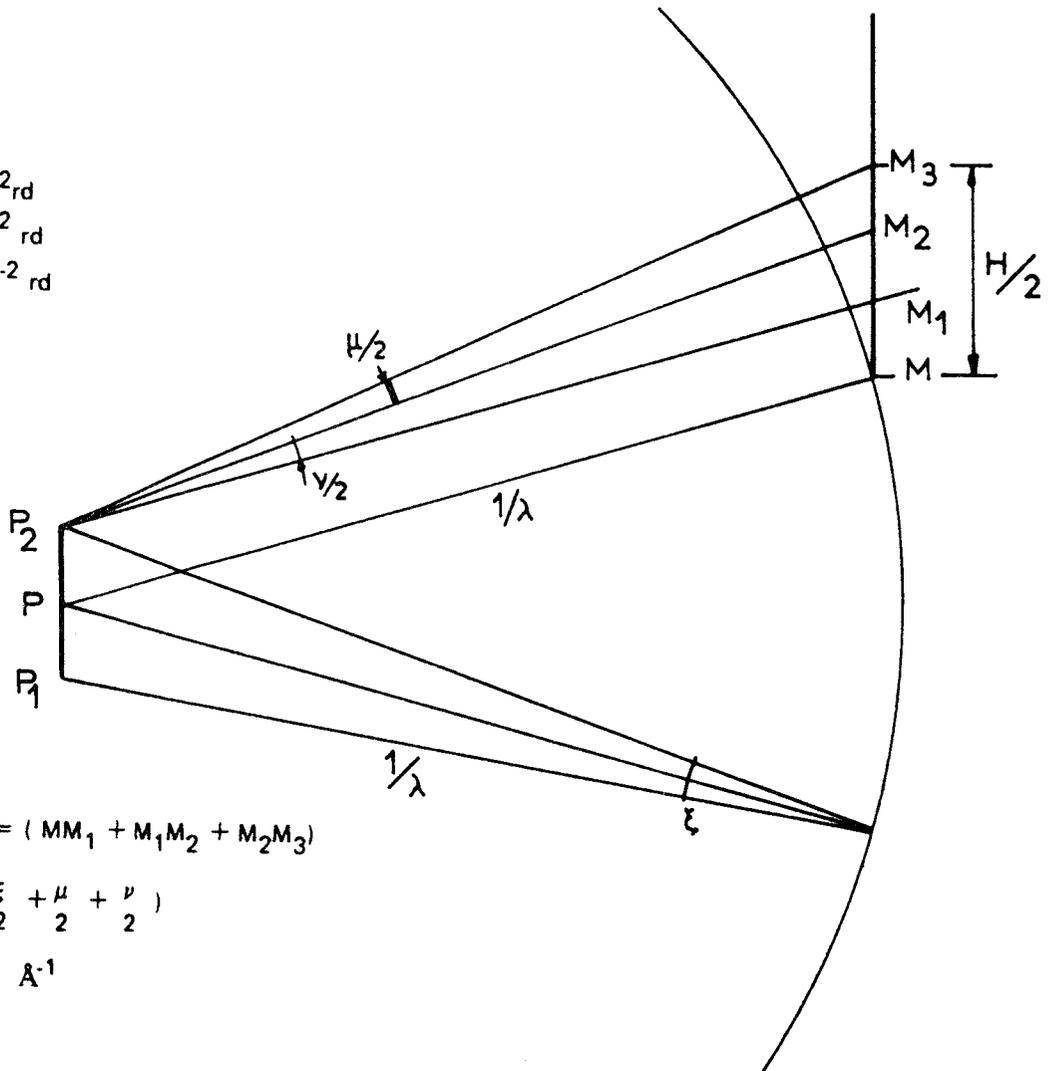
$\xi = 1,8 \cdot 10^{-2}$ rd
 $\mu = 6 \cdot 10^{-2}$ rd
 $\nu = 2,1 \cdot 10^{-2}$ rd

PERPENDICULAIREMENT AU PLAN HORIZONTAL

Fig. 10



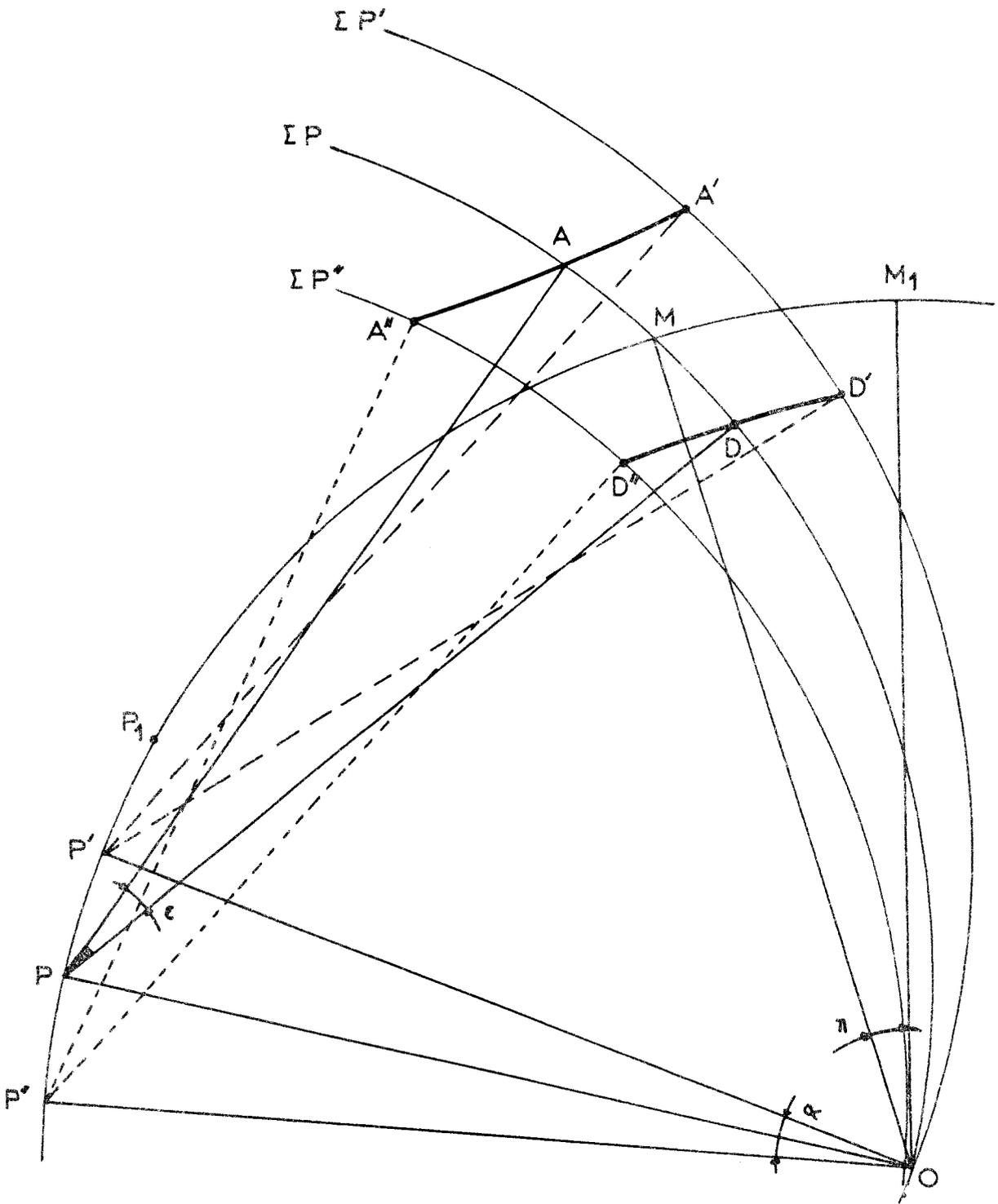
$$\begin{aligned} \xi &= 1,8 \cdot 10^{-2} \text{rd} \\ \mu &= 6 \cdot 10^{-2} \text{rd} \\ \nu &= 2,1 \cdot 10^{-2} \text{rd} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} H &= 2MM_3 = (MM_1 + M_1M_2 + M_2M_3) \\ &= \frac{2}{\lambda} \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\mu}{2} + \frac{\nu}{2} \right) \\ &= 14 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1} \end{aligned}$$

DANS LE RÉSEAU RÉCIPROQUE

Fig: 10 a



$$AD = \frac{\epsilon}{\lambda}$$

$$A'A'' \neq D'D'' \neq \lambda \alpha$$

$$\text{Aire } A'D'D'A'' = \frac{2\epsilon \alpha \sin \theta}{\lambda^2}$$

FIG: 11



Le volume de divergence a les dimensions suivantes

$$AD = \frac{\epsilon}{\lambda} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{\lambda} \text{ \AA}^{-1}$$

$$D_1 D_2 \text{ déplacement dû au balayage } = 5,2 \cdot 10^{-2} \frac{\sin \theta}{\lambda} \text{ \AA}^{-1}$$

$$H = 14 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$$

d) INTENSITE DIFFUSEE PAR L'AGITATION THERMIQUE [3]

Comme nous l'avons vu au chapitre I, seule $\langle I_1 \rangle$ intervient comme correction appréciable dans le calcul de l'intensité

$$\langle I_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2 N' \epsilon^2}{\mu} \sum_{r=1}^9 \left| \sum_j f_j \xi_j^r(\vec{S}, r) e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

Cette correction peut être décomposé en deux

$\langle I'_1 \rangle$ correction due aux ondes acoustiques qui sont dans notre cas au nombre de trois.

$\langle I''_1 \rangle$ correction due aux ondes optiques au nombre de six.

De plus, nous devons la calculer au voisinage d'un nœud du réseau réciproque, et compte tenu des courbes de dispersion $\omega(\vec{S})$ [fig. (12) et (13)] le long de l'axe d'ordre 2 et perpendiculairement à l'axe d'ordre 2 nous pouvons faire les approximations suivantes:

1) Pour les Acoustiques

$$a) E(\vec{S}, r) = \left\{ \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \right\} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} kT$$

b) Nous pouvons remplacer la branche correspondante par une droite

$$\omega = v \sigma = 2\pi |\vec{S}| v$$

c) Nous savons par ailleurs que pour les ondes acoustiques, tous les atomes vibrent en phase dans la même direction

D'où nous pouvons écrire:

$$\langle I'_1 \rangle = \frac{X^2 N' \epsilon^2 kT}{S^2 \mu} \sum_{r=1}^3 \left| \sum_j f_j \xi_j^r(\vec{S}, r) e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \right|^2 \frac{1}{V_r^2}$$

Puisque nous travaillons au voisinage d'un nœud, on peut considérer

$$\sum_j f_j e^{i 2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} = \text{Cste} = F^2$$

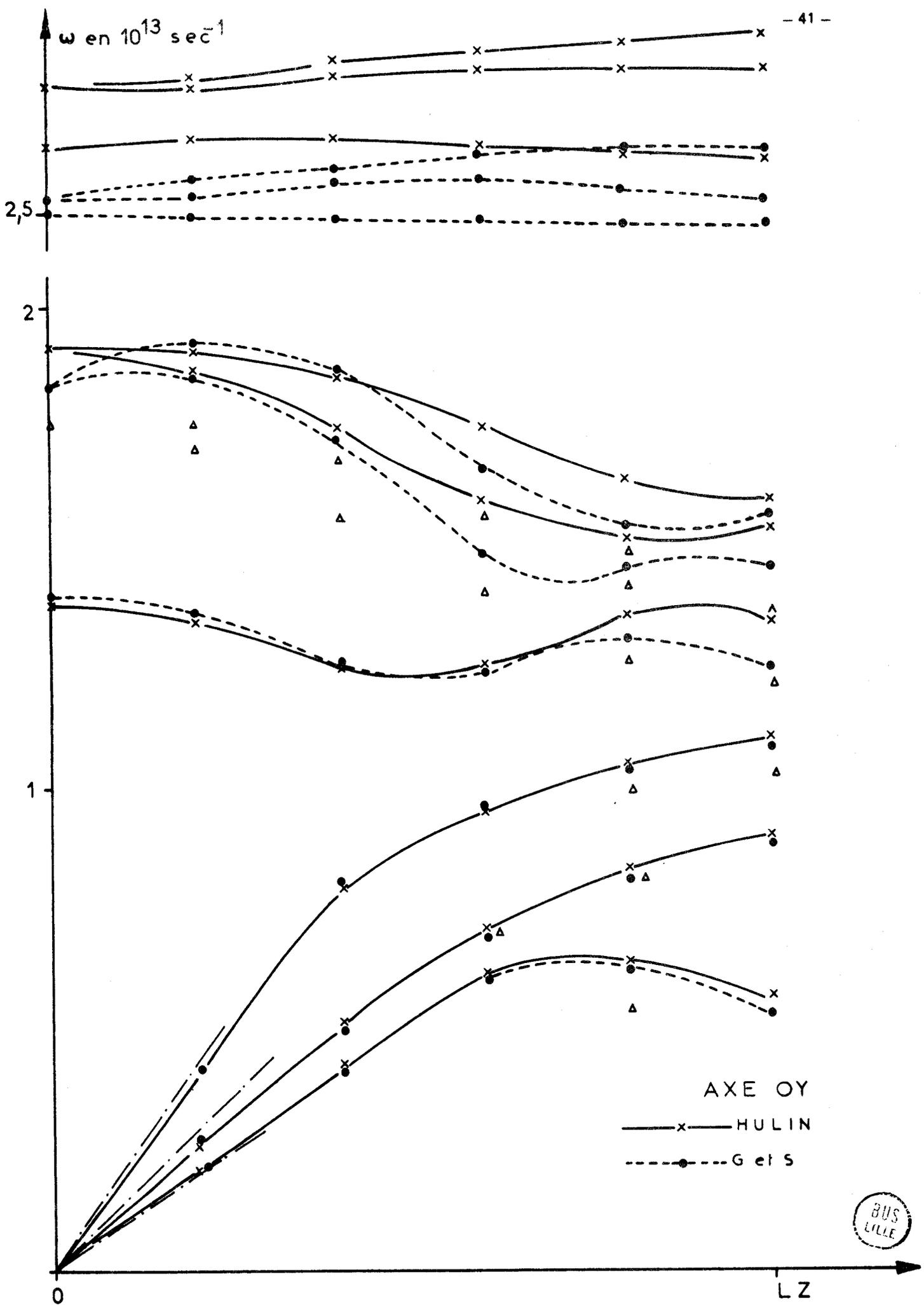


FIGURE : 13

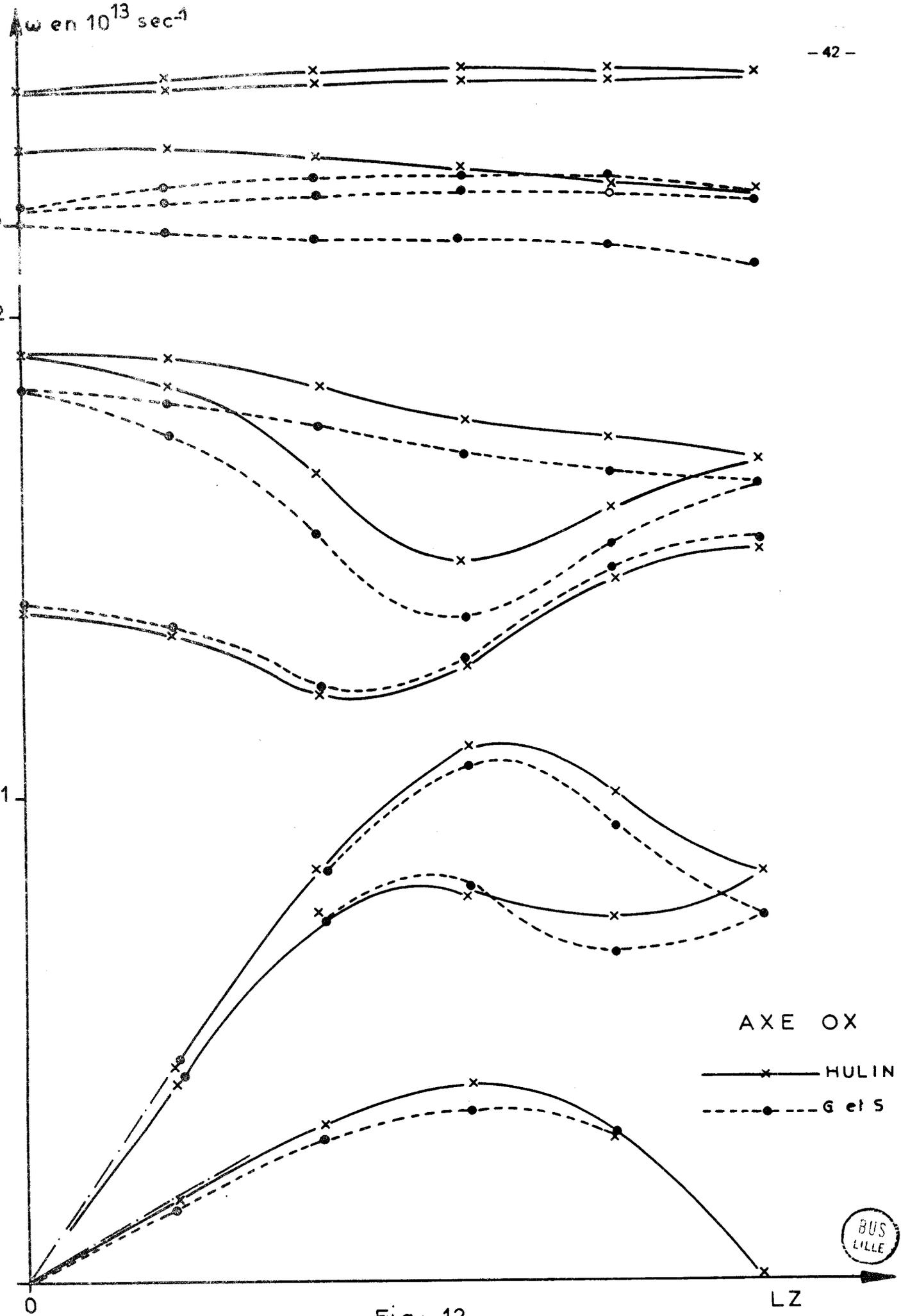


Fig: 12



$$\begin{aligned} \text{et } \langle I'_1 \rangle &= \frac{X^2 N' \epsilon^2 k T F^2}{S^2 \mu} \sum_{r=1}^3 \left| \sum_{\alpha} \frac{X_{\alpha}}{|\vec{X}|} \xi_{\alpha}(\vec{S}, r) \right|^2 \frac{1}{V_r^2} \\ &= \frac{X^2 N' \epsilon^2 k T F^2}{S^2 \mu} \sum_{r=1}^3 \frac{\cos^2(\vec{X}, \vec{U}_r)}{V_r^2} \end{aligned}$$

(\vec{X}, \vec{U}_r) étant l'angle de la direction de vibration \vec{U}_r avec le vecteur de diffusion \vec{X}

2) Pour les Optiques

Le tracé des courbes de dispersion $\omega(\vec{S})$ permettent l'approximation suivante. Pour chaque branche $r = 1$ à 6 nous prenons $\omega_r \neq \text{Cste}$ au voisinage du nœud. Donc $E_r = \text{Cste}$ pour tout \vec{S}

$$\text{et } \langle I''_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2 N' \epsilon^2}{\mu} \sum_{r=1}^6 \frac{E_r}{\omega_r^2} \left| \sum_j f'_j \xi_j^j(\vec{S}, r) e^{i 2\pi M_j} \right|^2$$

d'où

$$\langle I''_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2 N' \epsilon^2 F^2}{\mu} \sum_{r=1}^6 \frac{E_r}{\omega_r^2} \left| \sum_{\alpha} \frac{X_{\alpha}}{|\vec{X}|} \xi_{\alpha}^j(r) \right|^2$$

Ce terme peut être négligé par rapport à $\langle I'_1 \rangle$ car au voisinage d'un nœud $\omega_{\text{opt}}(\vec{S}, r)$ tend vers une Cste $\neq 0$ tandis que $\omega_{\text{ac}}(\vec{S}, r)$ tend vers 0.

D'où notre calcul de la correction $\langle I_1 \rangle$

En chaque point du domaine de divergence, nous calculerons la quantité $\frac{1}{S^2} \sum_{r=1}^3 \frac{\cos^2(\vec{X}, \vec{U}_r)}{V_r^2}$

et nous sommerons sur tous les points du domaine.

Les équations du mouvement pour les ondes acoustiques sont donnés dans la théorie de l'élasticité par

$$\rho V^2 U_{\alpha} - \sum_{\beta} A'_{\alpha\beta} U_{\beta} = 0 \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

$\rho =$ masse spécifique du milieu

$V =$ Vitesse de l'onde

$U_{\alpha} =$ Composante α de la vibration

$$A'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\gamma, \beta\delta} q_{\gamma} q_{\delta} \quad \gamma, \delta = 1, 2, 3$$

q_γ, q_δ composantes du vecteur unitaire \vec{q} donnant la direction du vecteur de l'onde
 $C_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ = Constantes élastiques

Compte tenu de la matrice des coefficients élastiques pour le système rhomboédrique [15] nous obtenons.

$$A'_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} C_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & C_{14} \\ 0 & C_{14} & C_{44} \end{vmatrix} q_1^2 + \begin{vmatrix} \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & -C_{14} \\ 0 & -C_{14} & C_{44} \end{vmatrix} q_2^2 + \begin{vmatrix} C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{vmatrix} q_3^2$$

$$+ \begin{vmatrix} 0 & \frac{C_{11}+C_{12}}{2} & 2C_{14} \\ \frac{C_{11}+C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 2C_{14} & 0 & 0 \end{vmatrix} q_1 q_2 + \begin{vmatrix} 2C_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -2C_{14} & C_{13}+C_{44} \\ 0 & C_{13}+C_{44} & 0 \end{vmatrix} q_2 q_3 + \begin{vmatrix} 0 & 2C_{14} & C_{44}+C_{13} \\ 2C_{14} & 0 & 0 \\ C_{44}+C_{13} & 0 & 0 \end{vmatrix} q_1 q_3$$

Les constantes élastiques utilisées ont pour valeur [16]

- $C_{11} = (3,76 - 1,65 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^{11}$ C.G.S.
- $C_{12} = (0,924 - 0,23 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^{11}$ C.G.S.
- $C_{14} = (1,43 - 0,645 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^7$ C.G.S.
- $C_{33} = (7,85 - 2,10 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^{11}$ C.G.S.
- $C_{44} = (3,55 - 1,43 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^{11}$ C.G.S.
- $C_{13} = (2,88 - 1,29 \cdot 10^{-3}T) \cdot 10^{11}$ C.G.S.

Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice $A'_{\alpha\beta}$ permettent de calculer l'expression $\frac{1}{S^2} \sum_{r=1}^3 \cos^2 \frac{(\vec{X}, \vec{U}_r)}{V_r^2}$ pour les points d'un découpage particulier du domaine de divergence calculé précédemment.

Le domaine est divisé en 8.000 volumes élémentaires, au centre desquels on calcule $\langle I_1 \rangle$. Le calcul est répété pour chaque valeur de η . On obtient ainsi I_1 .

Le calcul a été fait pour une longueur d'onde $\lambda_{k\alpha 1}$. Nous supposons que le faisceau incident monochromaté contient $\lambda_{k\alpha 1}$ et $\lambda_{k\alpha 2}$ dans la proportion 2 pour 1, l'écart $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ étant trouvé par le calcul. Le pouvoir diffusant P_1 est alors considéré comme la superposition de 2 courbes proportionnelles à 2 et 1 et décalées de $\Delta\theta$.

Pour trouver le facteur d'échelle qui nous permettra de faire correspondre les courbes d'Intensités intégrés et de P_1 , nous nous appuyerons sur le fait suivant. En un point éloigné du nœud (pied du pic), l'intensité d'ordre zéro est négligeable et ce que nous observons est l'intensité due à la diffusion $\langle I_1 \rangle_T$

Nous en déduisons l'intensité intégrée corrigée du P_1

$$I_D = I_{mes} - \Delta I$$

$$I_D = I_{mes} \left(1 - \frac{\Delta I}{I_{mes}} \right) \quad [\text{tableau 7}]$$

Remarque:

Nous avons tracé la courbe $\Delta I / I_{mes}$ en fonction X^2 . Nous remarquons que P_1 augmente avec X^2 d'abord d'une manière linéaire jusqu'en $X^2 \approx 2,5$ et ensuite beaucoup plus rapidement. Ce résultat n'est pas étonnant car nous savons que P_1 augmente avec \vec{X} et qu'en général l'intensité diminue avec \vec{X} . (fig.14)

5) RESULTATS

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures d'intensités intégrées ont été faites sur deux cristaux. Le premier est un cristal dont la face qui contient l'axe d'ordre 3, est perpendiculaire à l'axe d'ordre 2: Nous l'avons étudié dans 2 cas:

- a) l'axe d'ordre 3 est vertical par rapport à la platine du goniomètre . Dans cette position, nous pouvons mesurer les intensités produites par les nœuds de la forme (h, k, o)
- b) l'axe d'ordre 3 et l'axe d'ordre 2 forment un plan parallèle à la platine du goniomètre. Les intensités mesurées sont celles produites par les nœuds de la forme h, h, l).

Le second cristal est un cristal dont la face contient un axe d'ordre 2 . Nous mesurons les intensités des nœuds (h, o, o).

La géométrie du réseau et la longueur d'onde de la radiation incidente nous limitent le nombre de réflexions . (fig. 15, 16, 17)

Pour les deux cristaux nous obtenons des réflexions dues à des nœuds identiques (7.0.0.) (8.0.0.).

Ceci nous permet de vérifier la stabilité de notre intensité incidente.

h k ℓ	I_{mesure}	F.L.P.	Correction absorption	Correction dispersion	$I_{\text{Mes}} - \Delta I$	$I_{\text{corrigée}}$
1.1.0	22.679.810		1	0,976	22.611.770	
2.2.0	1.058.477	1,362	1	0,965	1.026.772	894,92
3.3.0	266.163	0,782	1	0,950	247.531	670,25
4.4.0	129.807	0,538	1	0,934	111.634	672,71
5.5.0	32.684	0,566	1	0,910	23.205	186,09
1.3.0	1.300.423	1,294	1,822	0,963	1.261.410	674,29
1.4.0	150.793	0,935	1,746	0,955	142.499	154,63
1.5.0	908.132	0,708	1,646	0,947	840.022	1.686,95
1.6.0	81.102	0,569	1,546	0,938	70.964	243,10
1.7.0	21.938	0,512	1,449	0,928	17.879	87,66
2.3.0	1.821.890	1,004	1,264	0,958	1.730.795	2.225,24
2.4.0	162.987	0,761	1,346	0,950	151.578	321,82
2.5.0	155.506	0,604	1,353	0,941	139.178	473,11
2.6.0	51.355	0,522	1,325	0,933	42.367	212,11
2.7.0	28.686	0,524	1,281	0,921	21.801	134,11
3.4.0	145.822	0,626	1,122	0,942	131.294	501,27
3.5.0	16.394	0,534	1,172	0,933	13.935	73,67
3.6.0	54.692	0,514	1,180	0,924	42.659	277,26
3.3.1	424.012	0,773	1,228	0,949	394.331	896,04
3.3.2	449.478	0,748	1,443	0,949	415.767	854,16
3.3.3	309.872	0,710	1,643	0,947	285.082	570,76
3.3.4	386.488	0,666	1,793	0,944	352.636	735,28
3.3.5	276.555	0,619	1,918	0,941	250.282	568,10
4.4.1	18.080	0,537	1,113	0,934	15.484	84,59
4.4.2	16.634	0,531	1,147	0,933	14.138	77,13
4.4.3	136.745	0,523	1,319	0,931	114.182	567,15
4.4.4	19.295	0,516	1,405	0,931	15.918	78,09
4.4.5	10.900	0,511	1,474	0,928	8.720	42,88
4.4.6	91.807	0,515	1,526	0,924	71.609	360,05
4.4.7	14.073	0,531	1,558	0,920	10.554	53,79
4.4.8	5.035	0,567	1,570	0,916	3.574	18,22
4.4.9	44.991	0,636	1,559	0,912	30.143	148,06
4.4.10	6.819	0,761	1,523	0,906	4.225	19,68



h k l	I _{mesure}	F.L.P.	Correction absorption	Correction dispersion	I _{mes. ΔI}	I _{corrigée}
0.2.0	2.970.865	2,591	1	0,976	2.941.156	784,56
0.3.0	2.284.920	1,627	1	0,968	2.239.221	1.376,41
0.4.0	2.582.358	1,128	1	0,961	2.479.063	3.112,-
0.5.0	8684	0,826	1	0,952	8.076	19,40
0.6.0	22.319	0,637	1	0,943	20.310	82,80
0.7.0	73.745	0,534	1	0,934	62.683	383,65
0.8.0	41121	0,516	1	0,924	32.074	249,84

— TABLEAU 7 —



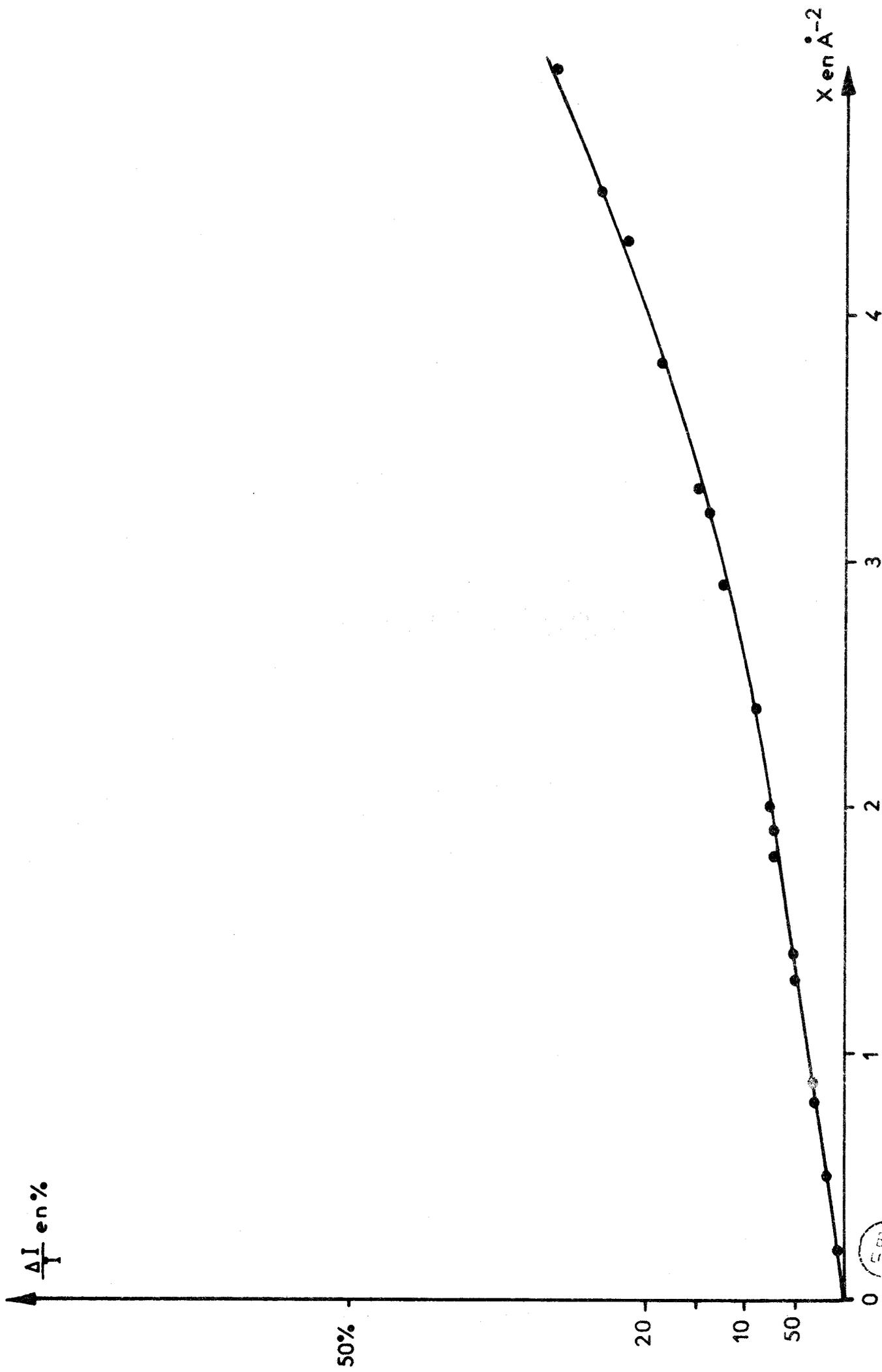
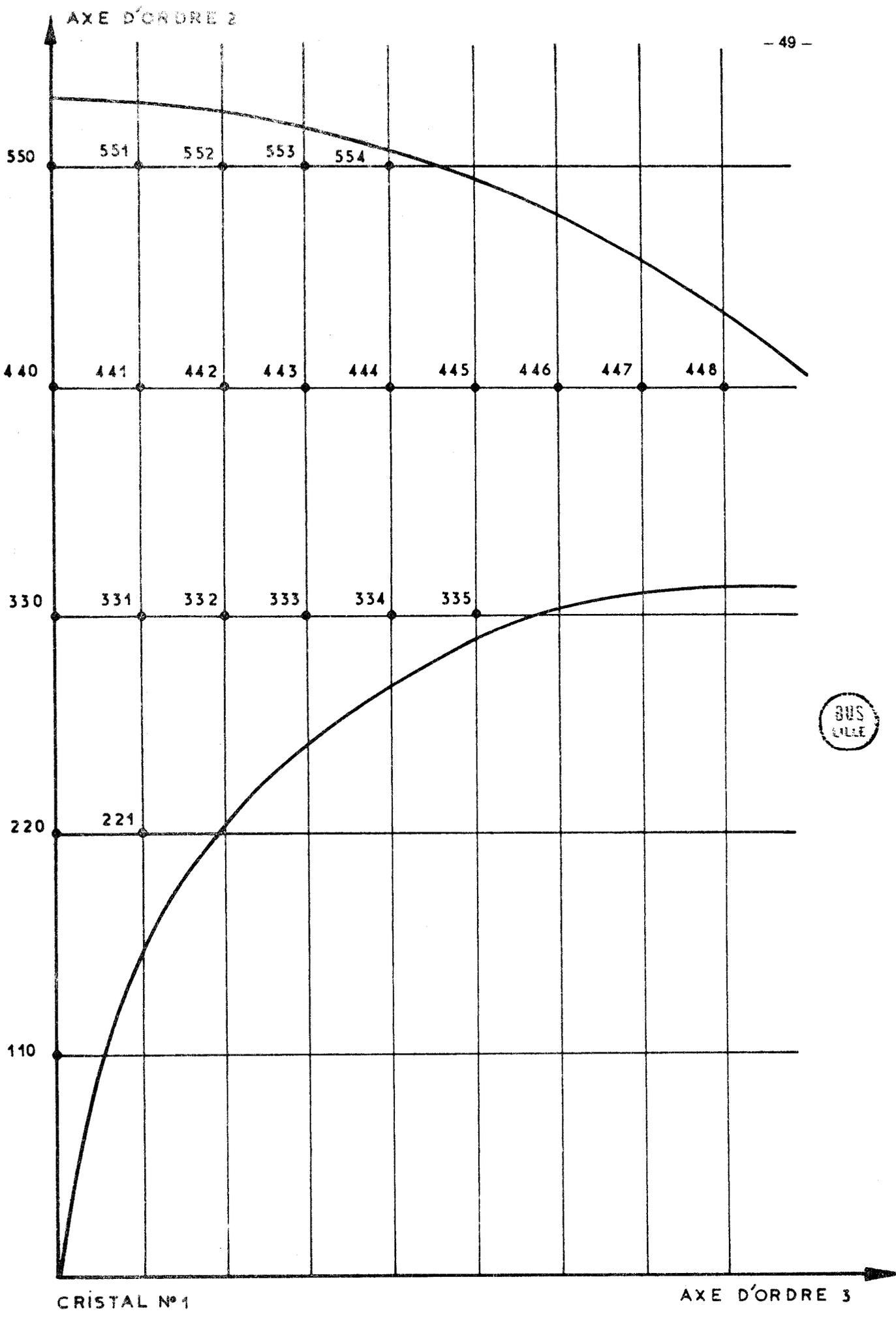


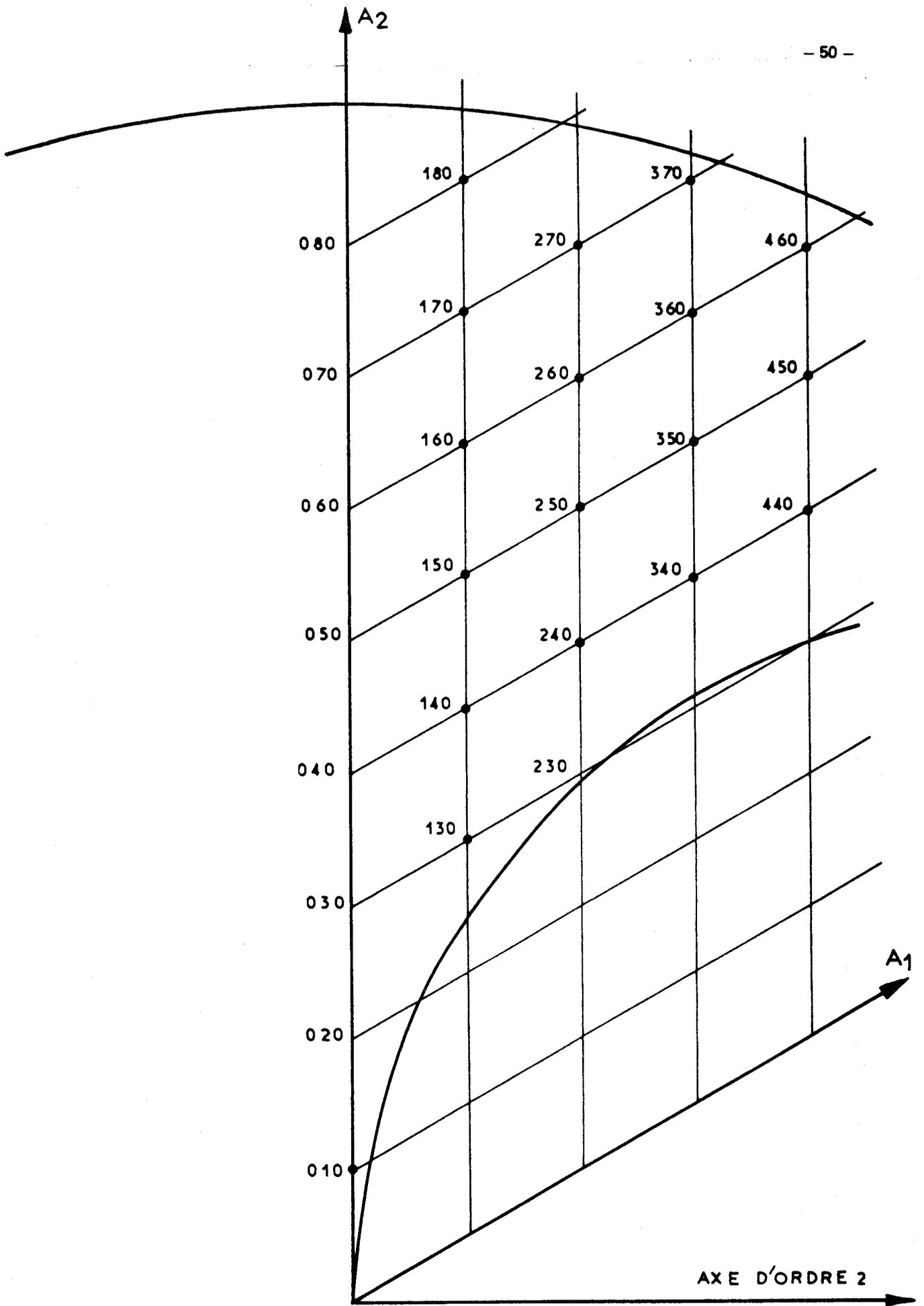
Fig. 14

BUS LILLE



AXE D'ORDRE 3 HORIZONTAL

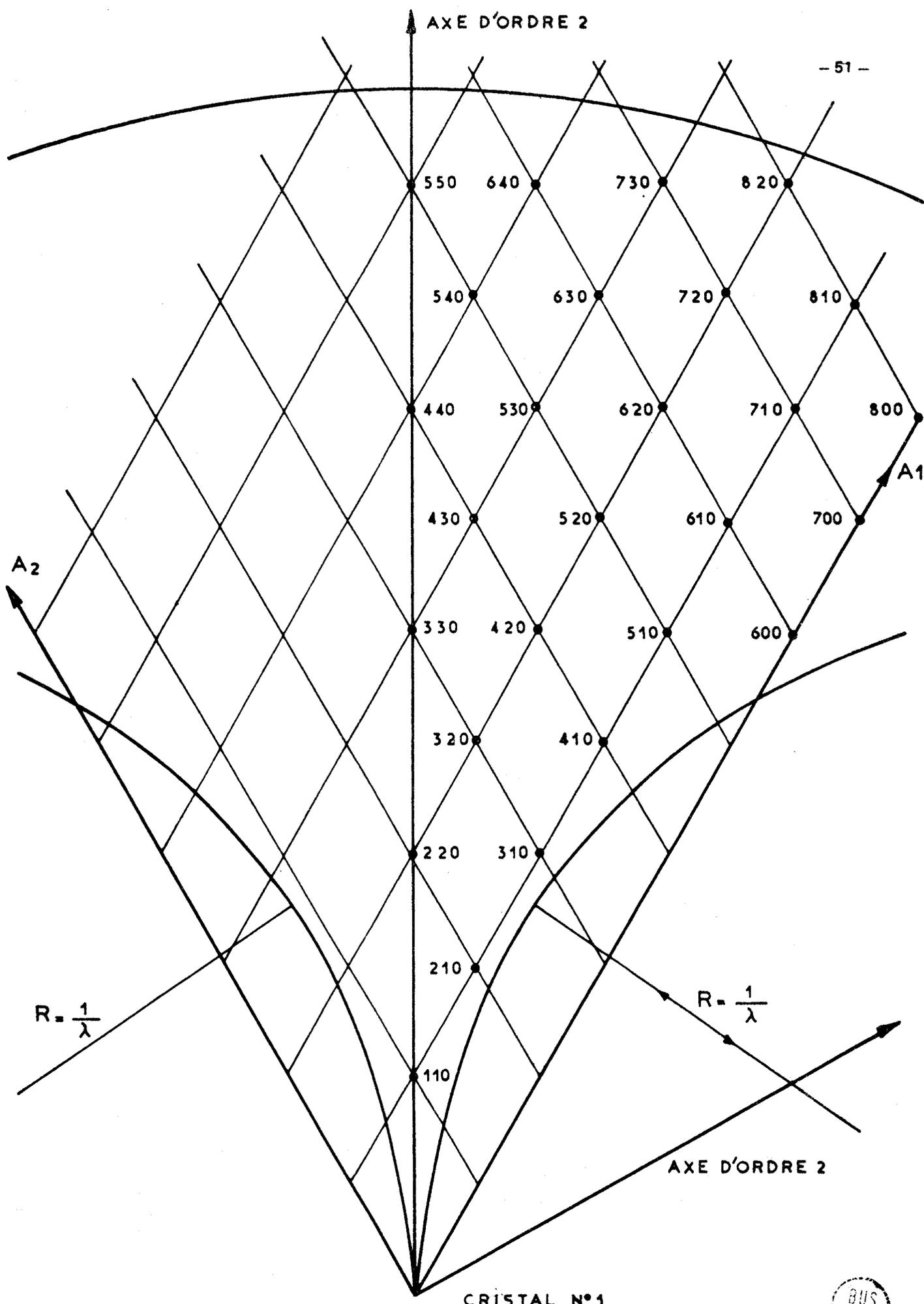
Fig: 15



CRISTAL N° 2

Fig: 16





RESEAU RECIPROQUE
Fig: 17



Après ajustement, correction due à l'agitation thermique, nous obtenons l'intensité mesurée relative à l'intensité incidente :

De ces valeurs mesurées, nous pouvons facilement calculer le facteur de structure et de Debye-Waller $|FM|^2$.

$$|FM|^2 = A \frac{I_{mes}}{f_0^2 (F.L.P.) C.B.}$$

A étant le facteur de l'échelle

B la correction d'absorption

C la correction de dispersion

F.L.P. le facteur de Lorentz Polarisation

Résultat dans le tableau 8

Pour chacune de ces réflexions nous avons calculé théoriquement le facteur de structure et de Debye-Waller en fonction de $u = p/a$, B_{11} , B_{22} , B_{23} , B_{33} éléments du tenseur de Debye-Waller [chap. I].

En appliquant une procédure minimum au système de 38 équations obtenues par nos différentes mesures d'intensités, à 6 inconnues nommées ci-dessus, nous obtenons les valeurs qui s'adaptent le mieux à ce système.

Le raffinement converge rapidement, et après une dizaine de cycles, le coefficient de réséabilité

$$R = \frac{\sum_n ||FM| - |FC||}{\sum_n |FM|} \text{ tend vers } 2\%$$

Les éléments du tenseur de Debye-Waller donnés dans le tableau 9 sont déduits des mesures faites à la température ambiante. Ils sont donnés en Å^2

RESULTAT DU CALCUL THEORIQUE

Nous avons vu dans le chapitre I que

$$B_{\alpha\beta}^j = \frac{\pi^2}{N \mu_j} \sum_{\vec{S}, r} \left(\overline{g_{\beta}^j}(\vec{S}, r) g_{\alpha}^j(\vec{S}, r) + \overline{g_{\alpha}^j}(\vec{S}, r) g_{\beta}^j(\vec{S}, r) \right) \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

A partir de cette formule More [3] a calculé les coefficients $B_{\alpha\beta}^1$ relatifs à l'atome 1.

Le calcul numérique des fréquences et des vecteurs propres pour un découpage de la première zone de Brillouin en 540 volumes a permis d'obtenir les valeurs suivantes :

h	k	ℓ	F.M.	F.C	h	k	ℓ	F.M.	F.C.
0.	2.	0	32,53	33,4	3.	3.	1	19,96	19,86
0.	3.	0.	35,96	38,16	3.	3.	2	19,22	18,86
0.	4.	0	45,61	-	3	3	3	15,31	15,19
0.	5.	0	3,05	2,97	3	3	4	16,89	16,40
0.	6.	0	5,54	5,33	3	3	5	14,27	14,06
0.	7.	0	10,72	10,87	3	4	0	13,44	13,30
0.	8.	0	7,87	8,22	3	5	0	4,66	4,50
1.	3.	0	22,47	23,13	3	6	0	8,31	8,22
1.	4.	0	9,11	9,14	4	4	0	14,20	14,16
1.	5.	0	26,31	26,24	4	4	1	5,02	4,97
1.	6.	0	8,84	9,00	4	4	2	4,76	4,51
1.	7.	0	4,86	5,07	4	4	3	12,71	12,73
2.	2.	0	26,66	26,90	4	4	4	4,64	4,43
2.	3.	0	36,00	36,21	4	4	5	3,37	3,32
2.	4.	0	11,90	11,76	4	4	6	9,47	9,35
2.	5	0	12,85	12,81	4	4	8	1,99	2,01
2.	6.	0	7,77	7,86	4	4	9	5,50	5,66
2.	7.	0	5,65	5,88	4.	4.	10	1,91	1,91
3.	3.	0	17,41	17,28	5	5	0	6,38	6,63

Facteur de Structure et de Debye-Waller mesuré et observé

- TABLEAU 8 -



	Intensité non corrigée du P_1	Intensité corrigée du P_1	Valeurs Cherin-Unger
B_{11}	0,363	0,405	0,407 584
B_{22}	0,334	0,365	0,385 550
B_{33}	0,281	0,317	—
B_{23}	0,03	0,025	—
ρ/a	0,2635	0,2632	0,2633
Coefficient	2,5 %	2 %	5 %

- TABLEAU 9 -



$$B^1_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0,258 & 0 & 0 \\ 0 & 0,589 & 0,109 \\ 0 & 0,109 & 0,295 \end{bmatrix}$$

Nous remarquons que les valeurs de B^1_{11} et B^1_{22} calculées diffèrent avec les valeurs expérimentales.

Pour essayer d'expliquer cette anomalie, nous avons repris les courbes de fréquences le long de l'axe d'ordre 2 (figure 12 et 13).

Nous constatons que :

- a) au centre de la zone de Brillouin les trois fréquences acoustiques tendent vers zéro.
- b) A la limite de la zone l'une des fréquences acoustiques tend elle aussi vers zéro.

Or $B^j_{\alpha\beta}$ est proportionnelle à :

$$A^j_{\alpha\beta} = \overline{\xi^j_{\beta}}(\vec{S}, r) \xi^j_{\alpha}(\vec{S}, r) + \overline{\xi^j_{\alpha}}(\vec{S}, r) \xi^j_{\beta}(\vec{S}, r) / \omega^2$$

$\xi^j_{\alpha}(\vec{S}, r)$ étant les composantes du vecteur propre relatif à la valeur propre ω

Nous constatons pour l'atome 1 que si ω tend vers 0 A_{11} tend vers 0 tandis que A_{22} reste pratiquement constant. Pour une meilleure détermination de ces composantes, nous avons intérêt à prendre des volumes beaucoup plus petits au voisinage des points où ω tend vers zéro.

Nous avons donc repris les calculs en apportant progressivement différentes modifications.

Compte tenu de la capacité limitée du calculateur dont nous disposons, nous avons d'abord effectué un découpage plus fin au centre de la zone.

Nous avons divisé la zone de Brillouin en 3 régions (fig. 18)

La première région (1) égale au 1/64 du volume initial a été divisé en 192 volumes élémentaires.

La deuxième région (2) égale au 29/192 du volume initial a été divisé en 192 volumes . Chacun de ces volumes est 8 fois plus grand que le volume élémentaire de la région (1).

La troisième région (3) égale au 160/192 du volume initial a été divisé en 160 volumes. Chacun de ces volumes est 64 fois plus grand que le volume élémentaire de la région (1).

Nous avons obtenu avec les résultats suivants:

$$B_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0,330 & 0 & 0 \\ 0 & 0,558 & 0,122 \\ 0 & 0,122 & 0,277 \end{bmatrix}$$

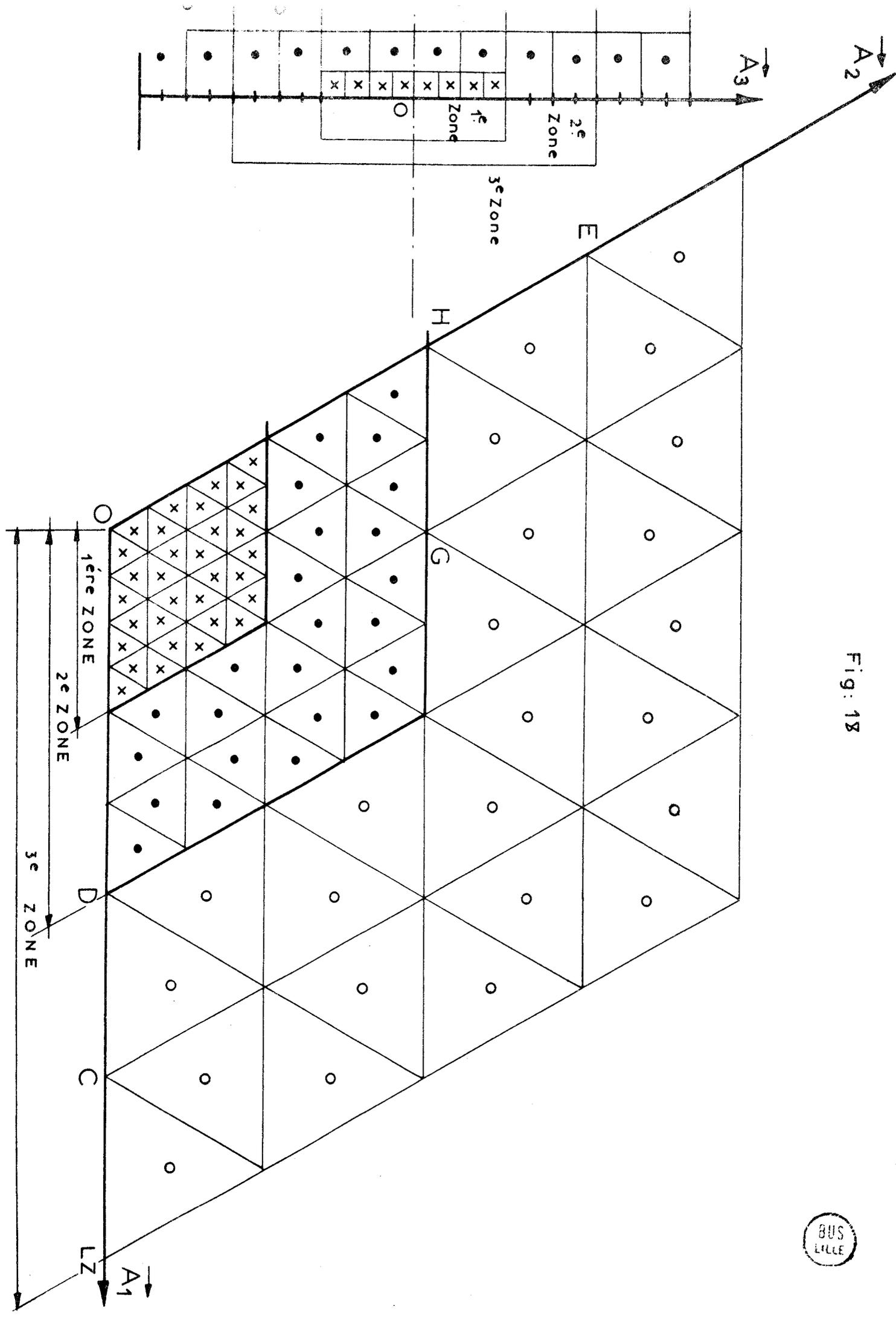


Fig: 18

Nous voyons que l'écart entre B_{11} et B_{22} diminue ce qui montre qu'il est nécessaire d'effectuer un découpage fin.

Nous avons donc poursuivi notre découpage fin aux extrémités des axes d'ordre 2. Le calcul étant très long nous l'avons effectué que sur le volume C.C'.L.Z. (fig.18), volume situé à l'extrémité d'un axe d'ordre 2.

Nous avons donc effectué sur ce volume un découpage en 384 volumes. Ces volumes sont égaux aux volumes élémentaires pris dans la région (1), située au centre de la zone de Brillouin.

Nous constatons que la contribution à B_{11} ne change pas tandis que la contribution à B_{22} diminue de 0,005 et celle de B_{33} de 0,0025. Or ce volume qui est situé à l'extrémité de la zone de Brillouin dans la direction de l'axe d'ordre 2 est l'un de ceux qui amène le plus de désaccord entre B_{11} et B_{22} . Si nous supposons que cette correction est identique pour les douze volumes situés aux extrémités des axes d'ordre 2 ceci ramènerait au maximum une correction de 0,066 sur B_{22} et de 0,030 sur B_{33} . Ceci n'est pas suffisant pour expliquer entièrement l'écart existant entre B_{11} et B_{22} .

Le calcul précédent avait été effectué en prenant comme valeur des constantes de Forces celles qui étaient données par Hulin [2]. Marion [17] a recalculé ces constantes de Forces à partir des constantes élastiques et des fréquences principales obtenues par le spectre Raman. Elles diffèrent de celles de Hulin.

$$\begin{aligned} \text{Constantes de Forces obtenues par HULIN} & : \quad A = 0.446 \quad 10^{26} \text{ \AA}^{-2} \text{ sec}^{-2} \\ & \quad B = 0.066 \quad 10^{26} \text{ \AA}^{-2} \text{ sec}^{-2} \\ \\ \text{MARION} & : \quad A = 0.389 \quad 10^{26} \text{ \AA}^{-2} \text{ sec}^{-2} \\ & \quad B = 0.064 \quad 10^{26} \text{ \AA}^{-2} \text{ sec}^{-2} \end{aligned}$$

A étant la Constante de forces pour les premiers voisins de la même chaîne

B étant la Constante de forces pour les premiers voisins de chaînes différentes.

A partir de ces nouvelles valeurs nous avons refait les calculs précédents. Les résultats sont consignés dans les [tableaux 10 et 11].

Les valeurs de B_{11} et de B_{33} semblent donner un accord satisfaisant (5 % d'écart pour B_{33}). Mais le désaccord pour B_{22} subsiste, bien que moindre que précédemment.

Tableau des valeurs de $B_{\alpha\beta}$ dans les différentes parties de la zone de Brillouin

		B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}
Cons- tante de Forces de	Résultat découpage MORE	0,258	0,589	0,295	0,11
	Vol. 1 découpage fin	0,048	0,043	0,030	0,002
	Vol.2	0,068	0,080	0,049	0,009
Hulin	Volume 3	0,214	0,435	0,198	0,121
	TOTAL	0,330	0,558	0,277	0,122
Cons- tante de Forces de Marion	Volume 1	0,050	0,042	0,030	0,002
	Volume 2	0,097	0,107	0,073	0,010
	volume 3	0,253	0,438	0,226	0,098
	TOTAL	0,400	0,587	0,329	0,110
	Résultats expérimentaux	0,405	0,367	0,317	0,025

TABLEAU 10



Etude de $B_{\alpha\alpha}$ à l'extrémité de la zone de Brillouin pour X \rightarrow suivant l'axe d'ordre deux.

		Constante de Force de Hulin	Constante de Force de Marion	Contribution à $B_{\alpha\beta}$ dans le 2e cas
Découpage lache 6 volumes	B_{11}	8,2	12,5	0,006
	B_{22}	35,7	42	0,021
	B_{33}	19,6	26	0,0125
Découpage fin 384 volumes	B_{11}	517,5	780	0,006
	B_{22}	1774	2008	0,0155
	B_{33}	1037	1205	0,010

Valeurs des composantes $B_{\alpha\alpha}$ après la correction due à un découpage plus fin aux extrémités de l'axe d'ordre 2

$$B_{\alpha\alpha} \begin{bmatrix} 0,400 & 0 & 0 \\ 0 & 0,520 & \\ 0 & & 0,300 \end{bmatrix}$$

TABLEAU 11



CONCLUSION

La mesure des Intensités intégrées suivant l'axe d'ordre 2 et perpendiculairement à celui-ci nous a permis d'évaluer les composantes B_{11} , B_{22} , B_{33} , B_{23} ainsi que ρ rayon de giration à la température ambiante. Ces intensités avaient été corrigées du pouvoir diffusant d'origine thermique qui est assez important pour les raies de grands indices.

Les coefficients du tenseur de Debye–Waller ont été calculés à partir du modèle de Hulin. Un désaccord subsiste pour la composante B_{22} . Nous avons essayé de voir la cause qui amenait ce désaccord.

Tout d'abord un découpage fin de la zone de Brillouin pour le calcul des éléments du Tenseur de Debye–Waller est nécessaire, aussi bien au centre qu'à l'extrémité de la zone à cause des fréquences acoustiques tendant vers 0.

Nous avons constaté que l'emploi d'un modèle dynamique plus proche de la réalité comme celui obtenu par Marion, améliore l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés. Pour un meilleur accord, il serait sans doute nécessaire d'utiliser un modèle rendant compte au mieux des courbes de dispersion de fréquences déterminées par Powell aux neutrons. La connaissance toute récente de ces courbes ne nous ont pas permis de réaliser un tel modèle.



- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] *M. MORE*
Thèse Lille 1967 Faculté des Sciences – Lille
- [2] *M. HULIN*
Annales de Physique 13^{ème} série Tome 8 (1963)
Contribution à l'étude théorique des énergies électroniques et des propriétés du réseau des cristaux de Tellure
- [3] *CHERIN-UNGER*
The physics of Selenium and Tellurium Pergamen Press
- [4] *MARION G.*
Thèse Lille 1971 Université des Sciences et Techniques - Lille
- [5] *G. LUSSIEZ*
Thèse Lille 1967 Faculté des Sciences – Lille
- [6] *GUINIER A.*
Théorie Technique de la Radiocristallographie Dunod (1964)
- [7] *R.W. JAMES*
The optical principles of the Diffraction of X - rays (1962)
Bell and Sons
- [8] *DARWIN*
Phil. Mag,27, 315, 675
- [9] *DARWIN*
Phil. Mag,43 800
- [10] *HAVIGHURST*
Phys. Rev. 28 p.869 1927
- [11] *KING and WASSILLET*
Adv. in X Ray Analysis 6 142 (1962)
- [12] *B. SIMON et R.KERN*
Bull. Soc. Frse. 1962 85 394-406
- [13] *FIELD et MERCHANT*
Journal of Appli. Phys. 20 741 (1949)
- [14] Tables Internationales de cristallographie vol 3 Kynoch--Press Birmingham
- [15] *HUNTINGTON*
Solid State Physic. 7 248
- [16] *J.L. MALGRANGE, G. QUENTIN, J.M. THULLIER*
C.R.A.S. (1963) 2030
Phys. Stat. Solid (1964) 4 139