

Chapitre 15 : Intensité du rayonnement X diffracté par un matériau cristallisé

15.1 Introduction

L'intensité diffractée est maximale, lorsque les 3 équations de Laue sont satisfaites, c'est-à-dire exactement dans la direction du vecteur $\vec{S} = \vec{S}_0 + \mathbf{l} \vec{r}_{hkl}^*$ pour la réflexion hkl. En pratique, la mesure de l'intensité au sommet d'une réflexion est erronée parce qu'une partie appréciable de l'intensité diffractée se trouve dans des directions légèrement différentes de S. Il y a de multiples raisons qui peuvent être :

- la divergence du faisceau incident
- le défaut de monochromaticité du faisceau incident
- la mosaïcité du cristal
- l'instabilité du montage expérimental
- les dimensions des domaines réciproques.

Au lieu de faire une mesure au "sommet" de la raie, on réalise donc un balayage (scan) de celle-ci, Fig. 15.1. En tournant le cristal de $q_B - dq$ à $q_B + dq$, de part et d'autre de l'angle de Bragg q_B de la réflexion, toutes les parties du cristal trouvent un angle de diffraction avec un rayon du faisceau incident. Le nombre de photons comptés pendant le temps t que dure le balayage ou plus généralement l'énergie reçue $E(hkl)$ est l'intensité intégrée : elle est représentée par la partie hachurée, Fig. 15.1. En général $2dq$ vaut 1 à 2 degré, la partie non hachurée représente le bruit de fond.

Remarque : le détecteur reste immobile au cours du balayage : on supposera qu'il a une ouverture suffisante pour recevoir la totalité du faisceau diffracté. Ce problème ne se pose pas avec les détecteurs à deux dimensions.

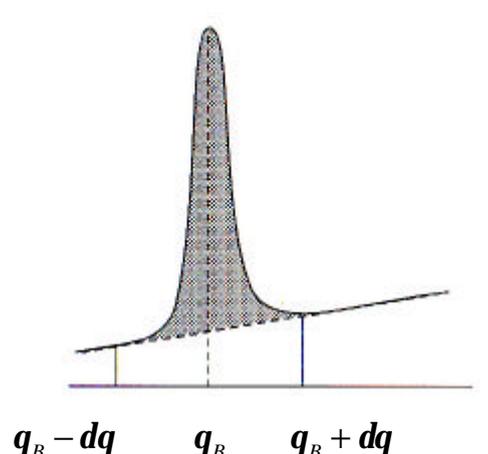


Figure 15.1 : Balayage (scan) de la réflexion autour de l'angle de Bragg

Le traitement de l'intensité intégrée, qui représente la totalité de l'énergie diffractée, aboutit au module du facteur de structure observé $|F(hkl)|_{obs.}$ après la prise en compte de toutes les corrections.

15.2 Intensité diffractée par un petit monocristal de volume DV

On considère le cas d'un très petit cristal dans lequel l'absorption du faisceau de rayons X est négligeable. Ce cristal, de volume ΔV , est **entièrement baigné** dans un faisceau de longueur d'onde λ et d'intensité incidente I_0 (énergie par seconde et par unité de surface).

On effectue un balayage à la vitesse angulaire ω uniforme de part et d'autre de l'angle de Bragg de la réflexion hkl , Annexe 2, pour recueillir la totalité de l'énergie diffractée $\Delta E(hkl)$:

$$\Delta E(hkl) = I_0 \frac{I^3}{\omega} r_e^2 P(\mathbf{q}) L(\mathbf{q}) \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} \Delta V \quad (1)$$

L'intensité intégrée est en général écrite en regroupant les termes trigonométriques

$$\Delta E(hkl) = I_0 Q(hkl) \Delta V$$

On retrouve dans $Q(hkl)$:

- l'amplitude de diffusion r_e de l'électron
- le facteur de structure $F_T(hkl)$ corrigé du facteur de température isotrope $\exp - B_j \sin^2 \theta / \lambda^2$ pour chacun des atomes j de la maille,
- le carré du module du facteur de structure $|F_T(hkl)|^2$ rapporté au carré du volume V_m de la maille de description. On remarque que c'est en fait le carré de la densité électronique qui intervient,
- le facteur de polarisation $P(\mathbf{q})$ du faisceau incident, introduit Chap. 14,
- le facteur de Lorentz $L(\mathbf{q})$, valant $1/\sin 2\theta$ pour un balayage équatorial (Annexe 1).

15.3 Intensité diffractée par un cristal mosaïque

On représente le cristal mosaïque comme un assemblage (une mosaïque) de blocs (de l'ordre de 0,5 à 5 μm typiquement), faiblement désorientés (quelques 0,1 deg. ou moins) autour d'une direction moyenne et diffractant l'onde incidente indépendamment. Ces irrégularités de position et d'orientation sont responsables de l'élargissement du domaine de diffraction. Dans un cristal "idéalement imparfait", on considère que :

- l'amplitude de l'onde incidente a la même valeur en chaque point du cristal (les interactions entre l'onde incidente et les ondes réfléchies sont très faibles),
- chaque bloc est assez petit pour que la théorie cinématique lui soit applicable,

- o l'intensité diffractée par le cristal est la somme des intensités diffractées par chaque bloc.

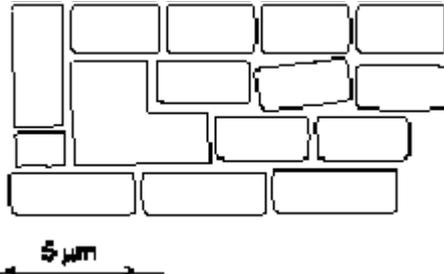


Figure 15.2 - Schéma d'un cristal mosaïque

Le silicium monocristallin, produit pour les besoins de l'industrie électronique, est un cristal élaboré pratiquement sans défaut : c'est l'exemple d'un cristal parfait auquel on applique la théorie dynamique. Malheureusement la plupart des cristaux sont dans un état intermédiaire : ni idéalement mosaïque, ni totalement parfait. On leur applique la théorie cinématique mais en corrigeant les intensités des phénomènes d'extinction, dont l'exposé sort du cadre de ce cours.

15.3.1 Exploitation des mesures d'intensité

Pour les expériences de diffraction, on cherche à mettre les monocristaux sous la forme de grains, aussi sphériques que possible et assez petits pour être immergés totalement dans le faisceau X monochromatique. Si le cristal est parfaitement mosaïque, les blocs sont optiquement indépendants et l'intensité totale diffractée par ce cristal (entièrement baigné par le faisceau) est la somme des intensités diffractées par chaque bloc.

Pour tenir compte de l'absorption dans le cristal, on introduit un facteur de transmission, qui s'écrit pour un cristal de volume V , de coefficient d'absorption massique μ et de masse spécifique ρ :

$$A_{hkl} = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu r} d_3r$$

T , trajet du faisceau dans l'échantillon, est la somme des trajets avant et après le volume élémentaire d_3r . Cette intégrale a une solution analytique dans le cas des sphères et des cylindres, Réf. 1.

A_{hkl} est un facteur correctif, dépendant de l'angle de Bragg et donc de hkl . Inférieur à l'unité, il réduit d'autant plus l'intensité que le cristal est absorbant ou de dimension importante.

$A_{hkl}^* = 1/A_{hkl}$ est la correction d'absorption : en multipliant l'intensité mesurée par ce facteur, on obtient l'intensité diffractée corrigée de l'absorption.

Remarque : vérifier que le produit μr est homogène à L^{-1} .

Pour un cristal mosaïque, de volume V , immergé dans un faisceau d'intensité I_0 , l'intensité intégrée de la réflexion hkl est donnée par :

$$I(hkl) = K P(\mathbf{q}) L(\mathbf{q}) \left| F_T(hkl) \right|^2 A_{hkl} y$$

K est le facteur d'échelle incluant :

- o les différents paramètres de la relation (1),
- o l'intensité incidente I_0 ,
- o le volume V du cristal

y est le facteur d'extinction : $y = 1$ qui corrige les écarts à la théorie cinématique.

Devant la quasi-impossibilité de mesurer avec une précision satisfaisante l'intensité incidente, on se contente **d'intensités relatives** connues au facteur d'échelle K près.

Le module du facteur de structure $|F(hkl)|_{obs.}$ est déterminé avec une précision de l'ordre de 2 à 6 %. On notera que cette mesure ne donne pas accès à la phase $\Phi(hkl)$ du facteur de structure.

15.3.2 Exemple : Réflexion par une lame monocristalline mosaïque

La lame est taillée pour qu'une famille de plans hkl soient parallèle à sa surface. La section du faisceau est inférieure à la surface. On peut calculer facilement la correction d'absorption lorsque la lame est placée en position symétrique sur un diffractomètre $\Omega/2\vartheta$.

Chaque bloc de volume ΔV du cristal, ayant les plans hkl en position de diffraction, réfléchit une énergie donnée par l'expression (1).

$$\Delta E(hkl) = I_0 Q(hkl) \Delta V$$

L' énergie totale est obtenue en sommant les contributions, corrigées de l'absorption, des "blocs" d'épaisseur dz situés à la profondeur z de la surface Fig. 15.3.

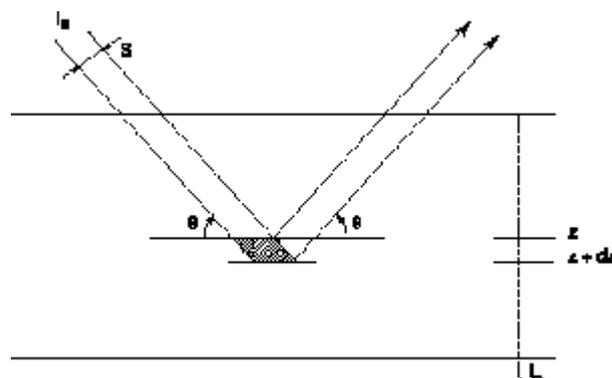


Figure 15.3 - Correction d'absorption pour un cristal mosaïque plan, ayant sa surface parallèle aux plans hkl et placé en position symétrique

Si S est la section du faisceau incident, le volume d'intégration égal à $Sdz/\sin \mathbf{q}$

Le faisceau incident doit parcourir le trajet $Sdz/\sin \mathbf{q}$ pour atteindre la cote z et le faisceau diffracté également pour sortir du cristal :

Le volume d'intégration contient $Sdz/(\sin q \Delta V)$ blocs de volume moyen ΔV et **indépendants** du point de vue de la diffraction, diffractant une énergie : Fig. 15.3.

$$dE(hkl) = I_0 e^{-\mu r z / \sin q} Q(hkl) S dz / \sin q e^{-\mu r z / \sin q}$$

$$\text{soit : } dE(hkl) = S I_0 Q(hkl) e^{-2\mu r z / \sin q} dz / \sin q$$

En sommant ces contributions élémentaires, qui sont indépendantes les unes des autres, on obtient pour un cristal d'épaisseur L :

$$E(hkl) = S I_0 Q(hkl) \frac{1 - e^{-2\mu r L / \sin q}}{2\mu r} = P_0 Q(hkl) A_{hkl}$$

$P_0 = S I_0$ est la puissance du faisceau incident.

Pour un cristal d'épaisseur infinie, obtenue pratiquement pour $L \geq 5 / \mu r$, le faisceau incident est totalement absorbé : $A_{hkl} = 1 / 2\mu r$

Finalement, en remplaçant $Q(hkl)$ par l'expression donnée en 15.2, il vient :

$$E(hkl) = P_0 \frac{I^3}{w} r_e^2 P(\mathbf{q}) L(\mathbf{q}) \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} \frac{1}{2\mu r}$$

En **position symétrique, et en absorption infinie**, la correction d'absorption est indépendante de l'angle q de diffraction.

On peut généraliser ce calcul au cas non-symétrique et le faire aussi pour un montage en transmission.

15.4 Intensité diffractée par une poudre

Un échantillon idéal pour la diffraction doit être composé de particules ou de grains de dimension inférieure à 20 μm , de cristallites (domaines monocristallins) de taille supérieure à 0,1 μm (1000 \AA), et ne doit pas présenter d'orientations préférentielles ni de contraintes résiduelles. Il est assez difficile d'obtenir un tel échantillon. Cependant, il faut savoir que la plupart des difficultés expérimentales ont pour origine les écarts trop importants par rapport à cet état idéal.

La poudre se présente sous la forme de plaquette ayant une épaisseur de 0,5 à 0,8 mm suffisante en général pour respecter la condition d'épaisseur infinie, ou sous la forme de bâtonnet quand elle est contenue dans un capillaire 0,3 / 0,5 mm de diamètre. Les échantillons massifs sont mis sous la forme d'une lame polie ou sous la forme d'un fil.

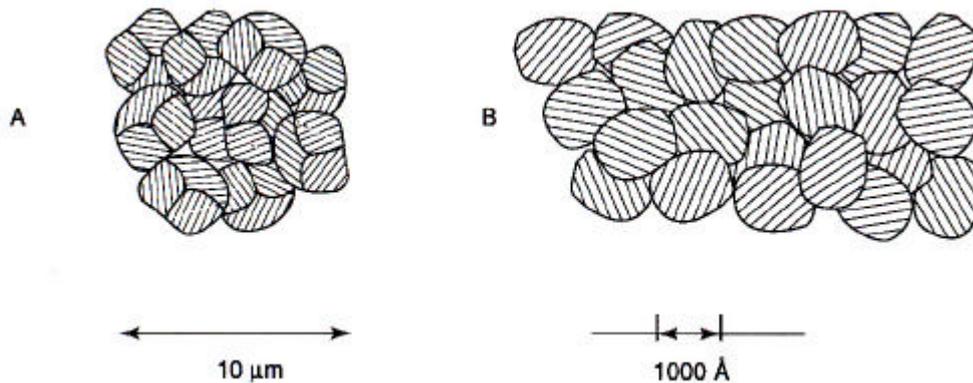


Figure 15.4 - Etat microcristallin d'une poudre
 A : matériau pulvérulent / B : matériau massif

Dans un montage $\Omega/2q$ symétrique, seules les cristallites ayant des plans (hkl) parallèles à la surface de l'échantillon contribuent à l'intensité diffractée, Fig. 15.4. Si leur nombre est trop petit, on ne peut plus considérer une répartition au hasard des normales $[hkl]^*$ autour de l'origine du réseau réciproque. Ce défaut fausse l'intensité diffractée. Une autre cause affectant la répartition au hasard : les orientations préférentielles dues à la forme des grains. Pour atténuer ce défaut, on fait tourner la plaquette dans son plan, ou le bâtonnet autour de son axe.

Le calcul de la puissance diffractée dans une longueur L de l'anneau Debye-Sherrer est effectué, Annexe 3. Le calcul de l'absorption de la poudre, (μ coefficient d'absorption massique, ρ masse spécifique), est identique à celui qui a été fait pour le cristal mosaïque. Il correspond en effet au montage le plus usuel : un porte-échantillon plan contenant de la poudre ou une plaque métallique appliquée sur le plan de référence d'un diffractomètre $\Omega/2q$

En remplaçant le cristal mosaïque par de la poudre dans l'élément de volume $Sdz/\sin q$ Fig. 15.3, (S est la section la section droite du faisceau incident), on obtient le volume diffractant effectivement : $S/2mr$, par un calcul identique à celui qui a été fait pour le cristal mosaïque (cf. paragraphe 15.3)

$$P_{hkl}(L) = P_0 \frac{L}{16pR} I^3 r_e^2 \frac{P(q)}{\sin^2 q \cos q} m_{hkl} \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} \frac{1}{2mr}$$

On reconnaît dans cette expression des paramètres déjà définis, avec en plus :

- $P_0 = I_0 S$ la puissance dans le faisceau primaire de section S
- le facteur de multiplicité m_{hkl} , Tableau 15.1
- la longueur L de l'anneau intercepté par la fente de réception
- la distance R entre l'axe du diffractomètre et la fente de réception
- le facteur correctif $1/2mr$ représentant l'atténuation du faisceau par l'absorption (calculée pour une épaisseur "infinie")

- $P(\mathbf{q})$ est le facteur de polarisation. $P(\mathbf{q}) = (1-p) + p \cos 2\mathbf{q}$ Chap ,14.3

Dans le cas d'un faisceau non polarisé (rayonnement d'anticathode $p = 1/2$), les termes trigonométriques sont regroupés dans une seule expression appelée : "**Lorentz - Polarisation**" ou "**LP**".

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\mathbf{q}}{\sin^2 \mathbf{q} \cos \mathbf{q}}$$

La représentation du LP en fonction de ϑ a l'allure d'un "U", les branches verticales correspondant à $\vartheta = 0$ et $\pi/2$ et le "creux" à $\pi/4$ environ. En gros ce terme trigonométrique a un effet important aux petits et aux grands angles $2\mathbf{q}$ Les techniques de la diffraction X sont aussi bien utilisées en laboratoire de recherche qu'en laboratoire de contrôle.

15.5 Quelques applications des mesures d'intensité

Les techniques de la diffraction X sont aussi bien utilisées en laboratoire de recherche qu'en laboratoire de contrôle.

15.5 1 Monocristaux

- **Contrôle de la qualité des cristaux :**

L'enregistrement du profil d'une réflexion hkl et la mesure de sa largeur à mi-hauteur donnent des indications sur la perfection du cristal :

- plusieurs dixièmes de degré à mi - hauteur correspond à une mosaïcité médiocre (celle d'un cristal de graphite par exemple),
- quelques 0,01 degré ou moins est l'indication d'une faible mosaïcité,
- un profil irrégulier ou même un dédoublement de raies peut révéler plusieurs individus maclés ou non dans le cristal.

Remarque : pour information, le faisceau diffracté par les plans (111) d'un cristal parfait de silicium a une largeur à mi-hauteur de 0,002 degré à 8 keV.

- **Etudes structurales :**

La détermination des structures cristallines est basée sur l'exploration noeud par noeud du réseau réciproque et sur la mesure des intensités diffractées obtenues lorsqu'un de ces noeuds traverse la sphère d'Ewald. En partant des modules observés du facteur de structure, on peut remonter à l'arrangement des atomes dans le motif ou dans l'unité asymétrique, par des techniques de calcul dont l'exposé est fait dans les ouvrages spécialisés. Ces études sont d'un grand intérêt en cristallographie et en biocristallographie.

- **Etude des réseaux cristallins imparfaits :**

Dans le cristal mosaïque, chaque bloc est considéré comme parfait, cette image n'est plus suffisante dans certains cas où les imperfections à l'arrangement cristallin apparaissent au coeur même du cristal. C'est le cas par exemple des alliages métalliques, des composés non stoechiométriques. Il existe toujours un réseau idéal moyen, mais en plus il apparaît des diffusions au pied ou entre les noeuds du réseau réciproque. Au cours de la mise en ordre de ces défauts (obtenue généralement en

faisant varier un paramètre extérieur comme la température haute ou basse, la pression, le taux en oxygène, en hydrogène etc...) il apparaît des raies satellites au maximum de la "raie" diffuse. La mesure des intensités des raies diffuses et satellites permet la caractérisation de ces "imperfections" à l'ordre parfait. Ces défauts sont étudiées par les métallurgistes, les chimistes et les physiciens du Solide.

15.5.2 Polycristaux

Il n'est pas toujours possible d'élaborer un monocristal de dimension suffisante pour que l'étude par diffraction X en soit possible. Le matériau n'existe que sous la forme polycristalline pour les études de diffraction. Chaque noeud hkl devient un couche sphérique centrée à l'origine du réseau réciproque et de rayon $|| \vec{r}_{hkl}^* ||$. Chap 12.4.1.

Cette situation peut être un avantage dans les cas des mesures de paramètres de maille, où on obtient tout naturellement les paramètres moyennés sur les réflexions équivalentes et sur l'ensemble des cristallites. Les techniques d'étude des polycristaux (des poudres) donnent des résultats de qualité qui évitent la synthèse, souvent compliquée, des monocristaux.

Du point de vue **qualitatif**, il est possible de :

- ❑ contrôler la cristallinité du matériau,
- ❑ déterminer les phases cristallines composants la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans la base de données du J.C.P.D.S. Il faut s'assurer que l'échantillon (quelques mm³) est bien représentatif du lot à analyser.

Du point de vue **quantitatif**, il est aussi possible de :

- ❑ mesurer les paramètres de maille,
- ❑ détecter les déformations de mailles (se produisant au cours d'une transition de phase),
- ❑ déterminer la taille des domaines cohérents,
- ❑ déterminer la structure cristalline dans les cas (simples) où on dispose d'un modèle de la structure par la méthode de Rietveld,
- ❑ analyser quantitativement les mélanges, à condition de disposer d'un étalon de référence,
- ❑ déterminer les contraintes résiduelles,
- ❑ étudier les transformations de phases à haute ou basse température,
- ❑ étudier les textures ou orientations préférentielles provenant de la forme des cristallites ou des traitements qu'on leur a fait subir.

Remarque : la technique d'analyse des profils de Rietveld (1969) repose sur l'acquisition point à point du spectre de diffraction sur un large domaine angulaire. Il s'agit d'un affinement de moindres carrés entre les intensités observées et calculées mettant en jeu chaque point du spectre. On a besoin, d'une part de connaître correctement les paramètres de la maille, du profil des raies, les positions des atomes dans l'unité asymétrique, et leur facteur de température, et d'autre part d'avoir des données expérimentales de bonne qualité : position du zéro connue avec précision, diffusion et absorption parasites éliminées, profil des raies ajustable par une fonction analytique connue (en général une gaussienne ou une lorentzienne, ou une combinaison des deux).

15.5.3 Conclusion

Cette liste des applications possibles des mesures de l'intensité des réflexions n'est pas exhaustive. Les matériaux cristallisés utilisés pour la fabrication des objets courants étant polycristallins dans la grande majorité des cas, les techniques de diffraction de poudre sont utilisées en routine pour leur caractérisation.

Références :

- 1 - International Tables for Crystallography (1992) volume C 521 -524
- 2 - A TAYLOR X Ray Metallography 247 - 263 John Wiley

15.6 Annexe 1 : Facteur de LORENTZ

En faisant tourner le cristal à la vitesse angulaire ω , le réseau réciproque tourne autour de son origine à la même vitesse angulaire.

On prend l'exemple d'un diffractomètre $\Omega/2q$: les faisceaux incidents et diffractés se trouvent dans un plan diamétral perpendiculaire à l'axe de rotation. Tout noeud hkl de ce plan acquiert une vitesse v linéaire égale en module à $\omega \|\vec{r}_{hkl}^*\|$. Le temps que met un noeud pour traverser la sphère d'Ewald est inversement proportionnel à la composante normale v_n suivant la direction de déplacement qui est celle du vecteur S. Fig. 15.A1

$$v_n = \omega \|\vec{r}_{hkl}^*\| \cos q = \frac{\omega}{l} \sin 2q$$

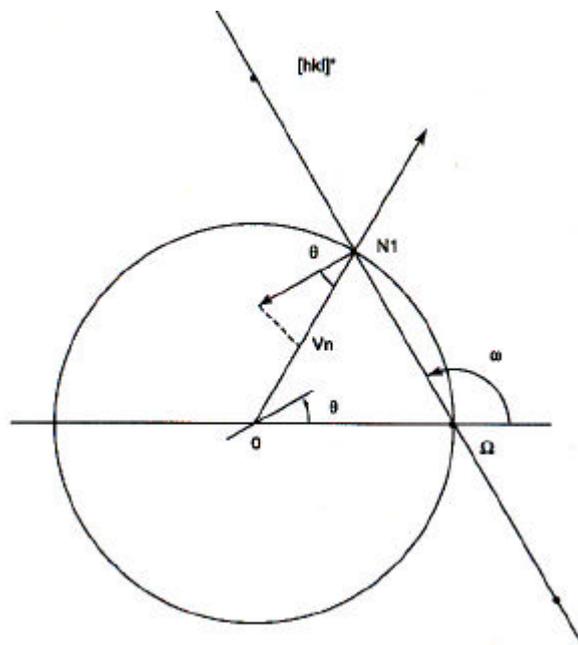


Figure 15.A1 - Facteur de Lorentz Cas d'un balayage dans le plan équatorial

Le facteur de Lorentz est une correction angulaire appliquée à toute réflexion hkl pour tenir compte des différences entre les vitesses v_n avec lesquelles les noeuds hkl traversent la sphère d'Ewald. Son expression générale est égale à, Réf. 1 :

$$L(\mathbf{q}) = \frac{1}{I} \frac{w}{v_n}$$

Pour un balayage (équatorial) s'effectuant dans le plan diamétral perpendiculaire à l'axe de rotation, le facteur de Lorentz est égal à :

$$L(\mathbf{q}) = 1/\sin 2q$$

Référence 1 : G.J. McIntyre, R.F. D. Stansfield Acta Cryst (1988) A44 257-262

15.7 Annexe 2 : Calcul de l'intensité intégrée diffractée par un petit cristal de volume ΔV

On a vu, Chap. 14, que la section efficace différentielle élastique dans la direction définie par le vecteur de diffusion H pour les électrons d'un cristal ayant une maille de volume V_m s'écrit :

$$\frac{dS}{d\Omega} = r_e^2 P(\mathbf{q}) |F_T(H)|^2 |C(H)|^2$$

- r_e est le rayon classique de l'électron,
- $P(\mathbf{q})$ est le facteur de polarisation.
- $|F_T(H)|$ est le module du facteur de structure ;il représente le nombre d'électrons "en phase" dans la direction de H
- $C(H)$ est le facteur de forme du cristal, Chap 10.4.

On mesure l'énergie totale dans la surface limitée par l'angle solide de diffraction et reçue pendant le temps mis par le noeud hkl pour traverser la sphère d'Ewald : c'est l'intensité intégrée dont la différentielle s'écrit :

$$dE = I_0 \frac{dS}{d\Omega} d\Omega dt$$

$d\Omega$ est l'angle solide de diffraction entourant le vecteur de diffusion H. Si d_2S est l'élément d'aire découpé sur la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ Fig. 15.B1:

$$d\Omega = I^2 d_2S$$

Pendant l'intervalle de temps dt , l'élément d_2S se déplace de $dS = v_n dt$ le long de

S avec $v_n = \frac{w}{I} L^{-1}(\mathbf{q})$

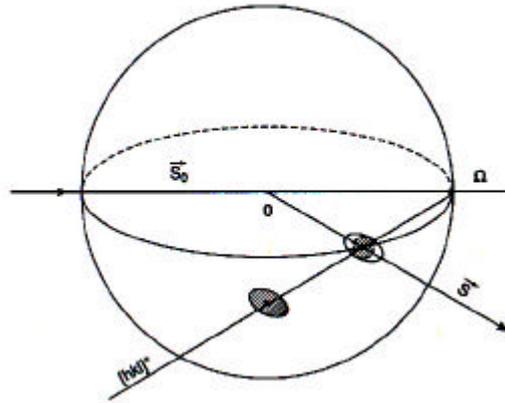


Figure 15.B1 Calcul de l'intensité intégrée

Le produit $d\Omega dt$ est égal à $\frac{I^3}{w} L(\mathbf{q}) d_2S dS = \frac{I^3}{w} L(\mathbf{q}) d_3r^*$

où $d_3r^* = d_2S dS$ est l'élément de volume du domaine réciproque V_{hkl} entourant le noeud hkl .

L'énergie $E(H)$ reçue dans la direction de \vec{S} , lorsque la totalité du domaine a traversé la sphère d'Ewald, est donnée par : $E(H) = I_0 \frac{I^3}{w} L(\mathbf{q}) \int_{V_{hkl}} \frac{dS}{d\Omega} d_3r^*$

Dans le domaine V_{hkl} (qui est petit ,Chap 10.4), on peut remplacer $|F_T(H)|$ par sa valeur $|F_T(hkl)|$ au point réciproque hkl et donner à \mathbf{q} la valeur de l'angle de Bragg.

$$E(H) = I_0 \frac{I^3}{w} r_e^2 P(\mathbf{q}) L(\mathbf{q}) |F_T(hkl)|^2 \int_{V_{hkl}} |C(H)|^2 d_3r^*$$

Considérons maintenant l'intégrale $J(H) = \int_{V_{hkl}} |C(H)|^2 d_3r^*$

Elle s'écrit en supposant que le volume ΔV du cristal plongé dans le faisceau X est un parallélépipède contenant $N_1 N_2 N_3$ mailles de volume V_m , respectivement dans la direction de \vec{a} , de \vec{b} et de \vec{c} , Chap.10.4 :

$$J(H) = \int_{V_{hkl}} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_1(\vec{H}|\vec{a})}{\sin^2 \mathbf{p}(\vec{H}|\vec{a})} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_2(\vec{H}|\vec{b})}{\sin^2 \mathbf{p}(\vec{H}|\vec{b})} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_3(\vec{H}|\vec{c})}{\sin^2 \mathbf{p}(\vec{H}|\vec{c})} d_3r^*$$

Au voisinage de chaque noeud hkl : $H = \vec{r}_{hkl}^* + \mathbf{e}_1 \vec{a}^* + \mathbf{e}_2 \vec{b}^* + \mathbf{e}_3 \vec{c}^*$

$$(\vec{H}|\vec{a}) = h + \mathbf{e}_1 \quad (\vec{H}|\vec{b}) = k + \mathbf{e}_2 \quad (\vec{H}|\vec{c}) = l + \mathbf{e}_3 \quad \text{avec } hkl \in \mathbb{Z}$$

L'élément du volume de l'espace réciproque d_3r^* autour du point \vec{r}_{hkl}^* est donné par :

$$d_3r^* = (d\mathbf{e}_1\vec{a}^*, d\mathbf{e}_2\vec{b}^*, d\mathbf{e}_3\vec{c}^*) = d\mathbf{e}_1d\mathbf{e}_2d\mathbf{e}_3 (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) = d\mathbf{e}_1d\mathbf{e}_2d\mathbf{e}_3/V_m$$

$$J(H) = \frac{1}{V_m} \int_{V_{hkl}} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_1 \mathbf{e}_1}{\sin^2 \mathbf{p} \mathbf{e}_1} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_2 \mathbf{e}_2}{\sin^2 \mathbf{p} \mathbf{e}_2} \frac{\sin^2 \mathbf{p} N_3 \mathbf{e}_3}{\sin^2 \mathbf{p} \mathbf{e}_3} d\mathbf{e}_1 d\mathbf{e}_2 d\mathbf{e}_3$$

où V_m est le volume de la maille directe. L'intégrale triple $J(H)$ se présente sous la forme d'un produit de trois intégrales \mathfrak{S}_1 , \mathfrak{S}_2 , \mathfrak{S}_3 , chacune s'écrivant :

$$\mathfrak{S} = \int \frac{\sin^2(\mathbf{p} N \mathbf{e})}{\sin^2(\mathbf{p} \mathbf{e})} d\mathbf{e}$$

Pour des valeurs de N très grandes, la fonction intégrable reste confinée à des valeurs très petites autour de chaque noeud $h k l$:

$$\sin^2(\mathbf{p} \mathbf{e}) \approx (\mathbf{p} \mathbf{e})^2 \quad \mathfrak{S} \approx \int \frac{\sin^2(\mathbf{p} N \mathbf{e})}{(\mathbf{p} \mathbf{e})^2} d\mathbf{e}$$

\mathfrak{S} est l'intégrale d'une fonction de ε non périodique qui décroît très vite lorsque N devient grand : on peut remplacer les limites d'intégration par -8 et +8 et se ramener

ainsi à l'intégrale connue : $\int_R \frac{\sin^2 x}{\mathbf{p} x^2} dx = 1$

Les intégrales \mathfrak{S}_1 , \mathfrak{S}_2 , \mathfrak{S}_3 sont respectivement égales à N_1, N_2, N_3

Remarque : en assimilant les pics de la fonction de Laue ,Chap 10.4, à des triangles isocèles de hauteur et base égales respectivement à N^2 et $2/N$, on retrouve bien que leur aire est égale à N.

L'intégrale $J(H)$ est égale à N/V_m au point $\vec{H} = \vec{r}_{hkl}^*$, $N = N_1 N_2 N_3$ étant le nombre de mailles de volume V_m .

En remplaçant N par $\Delta V / V_m$, on obtient : $J(hkl) = \Delta V / V_m^2$ et finalement :

$$\Delta E(hkl) = I_0 \frac{I^3}{w} r_e^2 P(\mathbf{q}) L(\mathbf{q}) \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} \Delta V$$

C'est donc l'énergie recueillie lorsque le domaine entourant le noeud $h k l$ traverse entièrement la sphère d'Ewald au cours d'un balayage (scan) effectué par un petit cristal de volume ΔV .

15.8 Annexe 3 : Calcul de l'intensité diffractée par une poudre

On considère un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur un échantillon contenant M petits cristaux ou cristallites de volume moyen ΔV . Le facteur de multiplicité de la réflexion $h k l$ est m_{hkl} , Tableau 15.1.

Les extrémités des vecteurs \vec{r}_{hkl} couvrent uniformément la sphère de rayon $\|\vec{r}_{hkl}\|$ centrée sur Ω origine du réseau réciproque. Fig. 15.C1

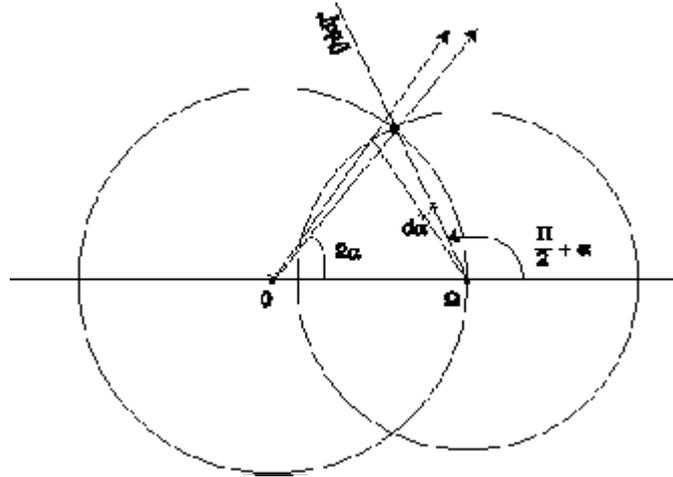


Figure 15.C1 - Calcul de l'intensité diffractée par une poudre

On cherche le nombre dM de cristaux ayant une normale $[h k l]^*$ faisant un angle compris entre $(p/2 + a)$ et $(p/2 + a) + da$ avec le faisceau direct.

Les cristaux de la poudre étant orientés **au hasard**, ce nombre est égal à :

$$dM = M m_{hkl} \frac{2pR \sin(p/2 - a) R da}{4pR^2} = \frac{1}{2} M m_{hkl} \cos a da$$

de plus l'angle a étant très proche de l'angle q de Bragg.

$$dM \approx \frac{1}{2} M m_{hkl} \cos q da$$

Le résultat est indépendant du rayon $R = \|\vec{r}_{hkl}\|$ de la sphère centrée sur Ω . Fig. 15.C1

Si $I_0(ds/d\Omega)d\Omega$ est la puissance diffractée dans l'angle solide $d\Omega$ par un petit cristal isolé, elle est égale pour les dM cristaux dont les normales $[hkl]^*$ font le "bon" angle, à :

$$dP = \frac{1}{2} M m_{hkl} \cos q da \left(I_0 \frac{ds}{d\Omega} d\Omega \right)$$

En se reportant, Annexe 2 :

$$d\Omega = I^2 d_2 S$$

$$dS = \|\vec{r}_{hkl}\| \cos \mathbf{q} \, d\mathbf{a} = (2 \sin \mathbf{q} / l) \cos \mathbf{q} \, d\mathbf{a} = (\sin 2\mathbf{q} / l) \, d\mathbf{a}$$

$$d\mathbf{a} = (l / \sin 2\mathbf{q}) dS$$

Finalement

$$d\Omega \, d\mathbf{a} = I^3 / \sin 2\mathbf{q} \, d_3 r^*$$

La puissance diffractée par les cristallites en position pour la réflexion $h k l$ s'écrit :

$$P = I_0 \frac{1}{2} M m_{hkl} \cos \mathbf{q} \frac{I^3}{\sin 2\mathbf{q}} \int_{V_{hkl}} \frac{dS}{d\Omega} d_3 r^*$$

L'intégrale porte sur le domaine de diffraction V_{hkl}

Le résultat est donné Annexe 2

$$\int_{V_{hkl}} \frac{dS}{d\Omega} d_3 r^* = r_e^2 P(\mathbf{q}) |F_T(hkl)|^2 \frac{\Delta V}{V_m}$$

Si V est le volume du matériau atteint par le faisceau incident : $M \Delta V = V$.

La puissance totale diffractée dans la réflexion $h k l$ s'écrit :

$$P_{hkl} = I_0 I^3 r_e^2 \frac{P(\mathbf{q})}{4 \sin \mathbf{q}} m_{hkl} \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} V$$

où $P(\mathbf{q})$ est le facteur de polarisation.

En **l'absence d'orientations préférentielles**, cette puissance énergie est répartie **uniformément dans l'anneau Debye-Sherrer** dont la longueur est égale à $2pR \sin 2\mathbf{q}$ à la distance R .

En général, on intercepte seulement une longueur L de cet anneau, (cas des diffractomètre), la puissance recueillie est seulement une fraction de la puissance totale. Elle vaut :

$$P_{hkl}(L) = P_{hkl} \frac{L}{2pR \sin 2\mathbf{q}}$$

On trouve après avoir regroupé les termes trigonométriques :

$$P_{hkl}(L) = I_0 \frac{L}{16 p R} I^3 r_e^2 \frac{P(\mathbf{q})}{\sin^2 \mathbf{q} \cos \mathbf{q}} m_{hkl} \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} V$$

Remarque : l'absorption n'a pas été prise en compte.

15.9 Annexe 4 : Facteur de multiplicité m_{hkl} pour la diffraction des poudres.

Cubique	hkl : 48	hhl : 24	0kl : 24	0kk : 12	hhh : 8	00l : 6	
Hexagonal et rhomboédrique	hk.l : 24	hh.l : 12	0k.l : 12	hk.0 : 12	hh.0 : 6	0k.0 : 6	00.l : 2
Quadratique	hkl : 16	hhl : 8	0kl : 8	hk0 : 8	hh0 : 4	0k0 : 4	00l : 2
Orthorhombique	hkl : 8	0kl : 4	h0l : 4	hk0 : 4	h00 : 2	0k0 : 2	00l : 2
Monoclinique	hkl : 4	h0l : 2	0k0 : 2				
Triclinique	hkl : 2						

Tableau 15.1