

## THEME 8: Enoncés des exercices

Création : sept. 2004

Dernière modification : avril 2005

### OBJECTIFS :

Structure ordonnée , structure désordonnée : description et détection

Calcul et discussion du facteur de structure

Simulation des diagrammes de diffraction par POUDRIX

### COMPLEMENTS de COURS

1 - : Phases ordonnée et désordonnée des solutions solides

2 - : Population des sites cristallographiques

3 - : Désordre de position

### LISTE des EXERCICES :

T8\_01 : Modèle de mise en ordre dans l'oxyde d'uranium  $U_4O_9$

T8\_02 : Mise en ordre dans l'alliage Au  $Cu_3$

T8\_03 : Mise en ordre dans l'alliage Au Cu

T8\_04 : Phase désordonnée du Phosphure de Niobium Nb P

T8\_05 : Transformations ordre – désordre dans l' alliage d'HEUSSLER  $Cu_2 Mn Al$

T8\_06 : Exemple de désordre de position, désordre linéaire dans les cristaux

### 1 - : Compléments : phases ordonnée et désordonnée des solutions solides

Un alliage est obtenu en incorporant un ou plusieurs éléments, métalliques ou non, à un métal .

Il est commode de classer les alliages métalliques en 3 types de solutions solides

o **Solution solide d'insertion** : elle apparaît, lorsqu'un atome, beaucoup plus petit que l'autre, parvient à s'insérer dans les interstices de son hôte sans déformation importante. Exemple : l'austénite : les atomes de carbone se logent dans les interstices de l'empilement cubique compact du fer  $\gamma$  .

o **Solution solide de substitution** : elle se produit lorsque les atomes A et B se mélangent en toute proportion et que les matériaux composés de ces atomes ont la même structure, par exemple c.f.c. . C'est une phase **désordonnée** dans laquelle les atomes A et B sont distribués au hasard sur les sites cristallins de leur structure commune. Exemple : alliage cuivre nickel Cu Ni.

o **Surstructures** : ce sont des solutions solides **ordonnées**. Elles ont des compositions souvent proches de formules simples comme AB ou AB<sub>3</sub> simples. Au cours du traitement thermique , qui va aboutir à la mise en ordre, un atome particulier va préférer un site, par exemple un site octaédrique de la structure hôte.

Les techniques de diffraction permettent de caractériser l'état d'ordre : dans l'état désordonné le diagramme ne montre que les réflexions fondamentales, dans l'état ordonné il apparaît en plus les réflexions dites de surstructure.

### 2 - : Compléments : population p des sites cristallographiques

p est un nombre décimal inférieur à 1, il exprime la probabilité de trouver un atome A ou B ou C sur le site considéré :

- o  $p = 1$  affecté à un atome donné signifie qu'il est le seul occupant,
- o  $p = 0$  signifie qu'il est absent .

### 3 - : Compléments : désordre de position

Tout défaut de périodicité dans un matériau cristallisé est révélé par du rayonnement en dehors de ses directions de diffraction .

Si ce "désordre " est très irrégulier, le rayonnement diffusé est réparti uniformément dans toutes les directions de l'espace, il est par conséquent faible et difficile à détecter. Par contre, si ce "désordre" présente encore un certain "ordre", la diffusion se concentre dans différentes régions de l'espace plus ou moins étroites. Il devient alors possible de détecter et d'analyser ces "traînée" de diffusion.

Pour résumer, les atomes d'un cristal étant soumis à des fluctuations de position autour de leur position moyenne , on distingue plusieurs cas :

- o Cas général : il n'existe pas d'ordre local ; les fluctuations se font sans direction privilégiée et sans corrélation d'un site à l'autre du cristal. L'intensité qu'il diffuse est répartie uniformément dans tout l'espace réciproque et donne un fond continu très faible
- o S'il existe un ordre local pour ces fluctuations , l'intensité se concentre dans des directions privilégiées et présente des maxima d'intensité :

---- aux corrélations **unidimensionnelles** correspondent des **plans** réciproques diffus perpendiculaires à la direction de corrélation.

---- aux corrélations **bidimensionnelles** correspondent des **rangées** réciproques diffuses orientées perpendiculairement au plan de corrélation.

---- aux corrélations **tridimensionnelles** correspondent des **taches** diffuses .

**Exercice T8\_01 : Modèle de mise en ordre dans l'oxyde d'uranium  $U_4O_9$** 

L'oxyde d'Uranium  $UO_2$  cristallise suivant la structure type  $CaF_2$ . Les atomes occupent les positions suivantes du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  :

$$U : (a) \quad 0,0,0 + F.C. \quad O : (c) \quad 1/4,1/4,1/4; \quad 3/4,3/4,3/4 + F.C.$$

$F.C.$  indique les translations demi - entières du réseau c .f.c.

Les sites octaédriques de la maille :  $1/2,1/2,1/2 + F.C.$  restent vacants

On soumet l'oxyde  $UO_2$  à une oxydation contrôlée jusqu'à la composition  $UO_{2,25}$  ( formule  $U_4O_9$  ). Puis par un traitement thermique approprié, les atomes d'oxygène introduits ( ou supplémentaires ) viennent tous se placer dans les sites octaédriques.

Les autres atomes conservent approximativement leur position initiale et la maille reste isométrique de même paramètre.

- o dans la phase **désordonnée**, on suppose que l'atome d'oxygène supplémentaire introduit dans chaque maille occupe les 4 sites octaédriques avec une **égale** probabilité .
- o dans la phase **ordonnée**, on suppose que cet atome d'oxygène supplémentaire occupe un site octaédrique particulier de chaque maille : celui qui se trouve en  $1/2,1/2,1/2$

**1 -** : Placer l'origine de la maille de description en  $1/4,1/4,1/4$  et représenter la structure en projection cotée sur le plan ( a,b ) de la maille . Indiquer la position des sites octaédriques .

**2 -** : Ecrire et discuter le facteur de structure de l'état **désordonné**

**3 -** : Indiquer le réseau de Bravais de  $U_4O_9$  **ordonné** . Ecrire et discuter le facteur de structure de l'état **ordonné**.

**4 -** : Représenter dans une échelle en  $1/D_{hkl}^2$  l'intensité des réflexions observées dans les 2 états d'ordre ; ( se limiter à  $h^2 + k^2 + l^2 = 19$  ) .Indiquer comment on pourrait détecter la mise en ordre sur un diagramme de poudre.

**Exercice T8\_02 : Mise en ordre de l'alliage Au Cu<sub>3</sub>**

Un alliage de composition Au Cu<sub>3</sub> acquiert une structure **désordonnée** après trempe depuis la température de 500°C, par contre après un refroidissement suffisamment lent, l'alliage prend une structure **ordonnée**. Au dessus de la température critique de 391°C, l'état ordonné disparaît complètement.

Dans l'état **désordonné**, les atomes d'or et de cuivre occupent la position spéciale

(a) : 0,0,0 du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec une probabilité ( on dit aussi population ou taux d'occupation ) de  $\frac{1}{4}$  pour l'Or et de  $\frac{3}{4}$  pour le Cuivre .

Du point de vue de la diffraction tout se passe comme si les noeuds du réseau cubique à faces centrées étaient occupés de manière aléatoire par un atome "moyen" possédant le facteur de diffusion atomique (moyen) :

$$f_m = \frac{1}{4}f_{Au} + \frac{3}{4}f_{Cu}$$

$f_{Au}$  et  $f_{Cu}$  sont les facteurs de diffusion atomique de l'or et du cuivre pour les rayons X

L'état **ordonné** est obtenu après refroidissement très lent (500 heures environ !!) depuis une température supérieure à la température critique jusqu'à environ 225°C environ. La mise en ordre est complète lorsque les atomes occupent dans la maille cubique les positions spéciales (équivalentes) du groupe d'espace **Pm3m** :

$$Au : 000 \quad Cu : 1/2, 1/2, 0; \quad 1/2, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 1/2$$

Au cours de la mise en ordre, la maille reste cubique ; le paramètre de maille se réduit légèrement, passant de 0,3756 nm à 0,3751 nm

- 1 - : Structure de l'alliage dans les 2 états d'ordre : se reporter à l'exercice **T1\_08**
- 2 - : Changement d'origine : l'origine étant prise en  $1/4, 1/4, 1/4$ , représenter les positions des atomes dans l'état ordonné, en projection cotée sur le plan (a,b) ;  
Caractériser le polyèdre aux sommets duquel se trouvent les atomes.
- 3 - : Calculer et discuter le facteur de structure dans les 2 états d'ordre de **Au Cu<sub>3</sub>**
- 4 - : Représenter dans une échelle en  $1/D_{hkl}^2$  l'intensité des réflexions observées dans les 2 états d'ordre ; ( se limiter à  $h^2 + k^2 + l^2 = 19$  )
- 5 - : Simulation des diagrammes de diffraction avec le programme **POUDRIX**  
Il faut entrer :
  - o les paramètres de maille :
  - o le groupe d'espace : **Fm3m** pour la phase désordonnée **Pm3m** pour la phase ordonnée.
  - o les coordonnées atomiques et la population de l' **unité asymétrique du motif**,  
Chapitre 3- 5
  - o la longueur d'onde :  $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$  (0,120 nm) pour les neutrons ou  $1,5418 \text{ \AA}$  °  
(CuKa<sub>moyen</sub>) pour les rayons X par exemple
  - o le domaine angulaire en  $2\theta$  : { 10°, 80° } par exemple
  - o le choix du rayonnement : rayons X ou neutrons :

Lancer le calcul et sortir le fichier de sortie .

Tracé des diagrammes de diffraction simulés par **POUDRIX**:

- o Sauvegarder les diagrammes des 2 états d'ordre dans un fichier ".sim"
- o Pour superposer les spectres, charger simplement les fichiers

Rechercher les réflexions permettant de détecter l'apparition de la phase ordonnée .

**Exercice T8\_03 : Phase ordonnée de l'alliage Au Cu**

Après trempe depuis une température supérieure à 430°C, l'alliage de composition Au Cu est **désordonné** à la température ambiante .

Il possède alors une structure **cubique à faces centrées** dans laquelle les atomes d'or et de cuivre sont arrangés de façon aléatoire . Du point de vue de la diffraction, les nœuds du réseau sont occupés par un atome "moyen " de facteur de diffusion atomique moyen :

$$f_m = \frac{1}{2} f_{Au} + \frac{1}{2} f_{Cu}$$

Le paramètre de maille est égal à 0,3873 nm

Cette solution solide Au Cu s'ordonne lorsqu'elle est refroidie lentement . La maille devient alors cubique déformée quadratiquement avec les paramètres :

$$a = b = 0,397 \text{ nm} \quad c = 0,3712 \text{ nm}$$

La maille cubique de la phase désordonnée a subi une déformation quadratique d'environ  $\varepsilon = -0,065$  :  $a = b \quad c = (1 + \varepsilon)$

Les atomes occupent les positions :

$$Au : 0,0,0; \quad 1/2,1/2,0 \quad Cu : 0,1/2,1/2; \quad 1/2,0,1/2$$

- 1 - : Représenter les positions des atomes en projection cotée sur le plan (a,b)
- 2 - : Symétrie : vérifier la disparition des axes ternaires . Indiquer la position des miroirs .  
En déduire le groupe de symétrie .
- 3 - : On peut réduire cette "grande" maille à une maille plus "petite" : indiquer son réseau de Bravais et la position de atomes dans la "petite" maille
- 4 - : Calculer et discuter le facteur de structure de l'état **ordonné** de AuCu , rapporté à la maille réduite.
- 5 - : Calculer et discuter le facteur de structure de l'état **ordonné** de AuCu , rapporté à la "grande" maille .
- 6 - : Simulation des diagrammes de diffraction avec le programme POUDRIX

Dans la phase **ordonnée**, les atomes occupent les positions spéciales du groupe ***P4/m mm*** :

$$Au : (a) 0,0,0; \quad Au : (c) 1/2,1/2,0 \quad Cu : (e) 0,1/2,1/2; \quad 1/2,0,1/2$$

Il faut entrer :

- o les paramètres de maille :
- o la longueur d'onde , par exemple :  $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$  (0,120 nm) pour les neutrons ou 1,5418 \AA ( CuK $\alpha$  ) pour les rayons X
- o le groupe d'espace
- o les coordonnées atomiques de l' **unité asymétrique du motif**, Chapitre 3- 5 et la population des sites

Rechercher les réflexions permettant de détecter l'apparition de la phase ordonnée

**EXERCICE T8\_04 : Phase désordonnée du Phosphore de Niobium Nb P**

La maille du Phosphore de Niobium est quadratique corps centré de paramètres :

$$a = b = 0,333nm \quad c = 1,138nm$$

Les atomes occupent les positions spéciales du groupe d'espace  $I4_122$  :

$$Nb: (4a) \quad 0,0,0; \quad 0,1/2,1/4; \quad B.C.$$

$$P: (4b) \quad 0,0,1/2; \quad 0,1/2,3/4; \quad B.C.$$

*B.C.* indique les translations de la maille corps centré .

Ce composé existe sous une forme **désordonnée** dans laquelle les atomes de Niobium et de Phosphore sont distribués **au hasard** sur les positions ( 4a ) et ( 4b )

L'occupation des sites ( 4a ) et ( 4b ) sera donc identique avec une population en Niobium et en Phosphore égale à  $1/2$  ; l'amplitude de diffusion " moyenne " associée à chaque

site est égale à :  $\langle a \rangle = \frac{1}{2}a_{Nb} + \frac{1}{2}a_P$

Remarque : voir l'exercice **T5\_05** pour la description de la phase **ordonnée**

**1 - :** Représenter en projection cotée sur le plan ( a,b ) de la maille, les positions des atomes de Niobium puis celles des atomes de Phosphore, dans l'état ordonné et désordonné .

**2 - :** Calculer et discuter le facteur de structure de la phase désordonnée .

**3 - :** Cette phase désordonnée peut être rapportée à une nouvelle maille  $(a_R, b_R, c_R)$  réduite, plus simple. Indiquer la matrice de changement de base et la maille de Bravais associée .

**4 - :** Tracé des diagrammes de diffraction simulés par POUDRIX:

- o Sauvegarder les diagrammes des 2 états d'ordre dans un fichier ".sim"
- o Pour superposer les spectres, charger simplement les fichiers

**5 - :** Rechercher les réflexions permettant de détecter l'apparition de la phase ordonnée

**EXERCICE T8\_05 : alliage d' HEUSSLER**

L'alliage d'HEUSSLER **Cu<sub>2</sub> Mn Al** cristallise dans le système cubique de paramètre

$a = b = c \quad 0,5949 \text{ nm} \quad (5,949\text{Å}) \quad (1)$ . La maille contient 4 groupements **Cu<sub>2</sub> Mn Al** .

Cet alliage s'ordonne après un traitement thermique approprié (2) . Selon l'état d'ordre obtenu, les atomes occupent les sites cristallographiques notés a b c du groupe d'espace

**Fm3m N° 225 (3)**

- o **site a** :  $0 \ 0 \ 0$  + les translations faces centrées
- o **site b** :  $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$  + les translations faces centrées
- o **site c** :  $\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}$  ;  $\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}$  + les translations faces centrées

**Etat totalement désordonné :**

Les atomes de Cu , de Mn et d 'Al occupent au hasard les sites a,b,c

**Etat partiellement désordonné :**

Les atomes de Cu occupent le site c, les atomes de Mn et de Al , les sites a et b au hasard

**Etat totalement ordonné :**

Les atomes de Cu occupent les sites c, les atomes de Mn, les sites b (ou a), les atomes de Al les sites a (ou b) ,

Pour ces 3 états d' ordre :

**A - :** Représenter les positions des atomes en projection cotée sur le plan (a,b).

**B - :** Calculer et discuter le facteur de structure .

**C - :** Préciser la population p des sites

**D - :** Programme **POUDRIX** appliqué à l'alliage **Cu<sub>2</sub> Mn Al**

- o Système cubique, paramètre  $a = 5.949 \text{ \AA}$
- o Groupe d'espace : Fm3m
- o Longueur d'onde des **neutrons** :  $1,20 \text{ \AA}$  ( par exemple )
- o Angles de Bragg entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  ( par exemple )
- o Population du site pour les atomes de Cu de Mn et de Al

Vérifier numériquement le facteur de structure .

Superposer les diagrammes de diffraction et indiquer les indices des "raies " insensibles à l'état d'ordre de l'alliage.

**Références :**

(1) : Fiche 25-1122 du J C P D S

(2) : G.B. JOHNSTON E.O. HALL J. Phys. Chem. Solids 1968 Vol. 29 p193-200

(3) : Tables Internationales de Cristallographie Vol. 1, p 338

**EXERCICE T8\_06 : Exemple de désordre de position : désordre linéaire dans les cristaux**

On considère un faisceau parallèle de longueur d'onde  $\lambda$  tombant sur une colonne ( ou chaîne ) composée de  $N$  mailles empilées les unes sur les autres avec une période égale à  $c$  le long de la direction d'empilement.

$F(\mathbf{H})$  est le facteur de structure associé à chaque maille de la chaîne,  $H$  est la norme du vecteur diffusion.

**1 - :** Diffraction par une chaîne linéaire isolée.

**2 - :** Diffraction par un matériau composé de  $K$  chaînes identiques parallèles entre elles, mais placées **sans aucun ordre** suivant leur direction commune.

Construction d'Ewald pour déterminer l'allure du diagramme de diffraction .

**3 - :** On suppose que la maille linéaire contient deux atomes identiques d'amplitude de diffusion  $a$  séparés par une distance  $u$   $c$  le long de l'axe de la chaîne .

Cas particulier :  $u = 1/4$  .

**4 - :** On suppose un matériau composé de  $N_3$  chaînes identiques et parallèles placées régulièrement aux nœuds d'un réseau plan de périodes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  contenant  $N_1$  mailles dans la direction de  $\vec{a}$  et  $N_2$  mailles dans la direction de  $\vec{b}$  . Calculer l'intensité diffusée par un tel matériau.

**5 - :** On considère maintenant le même matériau présentant du désordre linéaire le long de la direction  $c$ .

Les  $N_3$  mailles contiennent un seul atome d'amplitude de diffusion  $a$  , mais au sein d'une même chaîne , les atomes sont tous déplacés , par rapport à leur position moyenne, de  $+\Delta\vec{c}$  ( chaîne + ) ou  $-\Delta\vec{c}$  ( chaîne - ) suivant leur direction commune. Ces  $N_3$  chaînes occupent les  $N_1$   $N_2$  nœuds d'un réseau plan (  $a, b$  ) **au hasard** et dans les mêmes proportions .

Si  $F^+$  et  $F^-$  sont les facteurs de structure des chaînes **+** et **-** , on fera apparaître :

o le facteur de structure **moyen**  $\langle F \rangle = \frac{F^+ + F^-}{2}$  qui est **identique** pour toutes les chaînes .

o l'intensité diffusée par une chaîne qui varie **aléatoirement** d'une chaîne à l'autre égale à :

$$F_{Dif}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (F^+ - \langle F \rangle)^2 + (F^- - \langle F \rangle)^2 \right\}$$

Le premier terme donne la diffraction de Bragg, le second terme qui varie de façon aléatoire est responsable de la diffusion .

Calculer l'intensité diffractée par un cristal présentant ce désordre linéaire.

**Référence :** R. Comés M. Lambert A. Guinier Acta Cryst. (1960) A **26** , 244 – 254