

# l'intensité diffractée.

On montre qu'elle est proportionnelle au carré du facteur de structure.  $F_{hkl}$

$F_{hkl}$  est la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$h, k, l$ : indices de Miller du plan concerné.

$f_j$ : facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

$x_j, y_j, z_j$ : positions relatives (normalisées à une maille de paramètre unitaire) des atomes  $j$ . Les positions équivalentes dépendent du mode (P, F, A, B, C, I). On montre que pour certains de ces modes, les facteurs de structures (donc les intensités diffractées) sont systématiquement nuls pour certains valeurs de  $h, k, l$ . On parle d'extinctions systématiques.

La présence de ces extinctions dans les diffractogrammes permet généralement de déterminer le mode de réseau du composé cristallin.

Exemple:  
i) Les indices sont quelconques (i.e. tous les pics sont détectés) le réseau est de type P.

ii) seuls les pics  <sup>$hkl$</sup>  tels que la somme  $h+k+l$  est paire, le réseau est de type I.

iii) seuls les pics  $hkl$  tels que  $h, k, l$  sont simultanément pairs ou impairs, le réseau est de type F.

iv) seuls les pics  $hkl$  tels que  $h+k$  est pair sont présents, le réseau est de type A (B pour  $h+k+l=2n$  et C pour  $h+k=2n$ ).

Une première approche consiste à calculer à partir d'un diffractogramme les valeurs  $k_i = \frac{1}{d_{i,hkl}^2}$  puis en déduire la

(C)

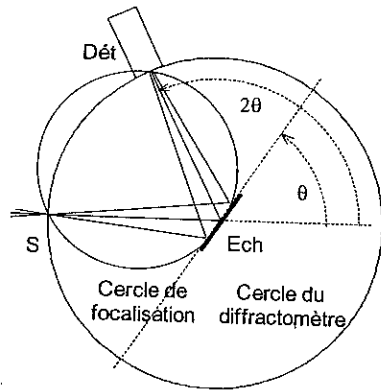
suite  $S_i = \frac{k_i}{k_1}$ .

Si le cristal est cubique primitif,  $S_i$  est la suite des entiers (sauf 7, 15, 23...). Si  $2 \times S_i$  est une suite d'entiers pairs, le réseau est cubique I. Enfin, si  $3 \times S_i$  donne la suite 3, 4, 8, 11, 12, 16... le réseau est cubique F.

Tableau 13.1 Valeurs de s possibles selon le mode du réseau

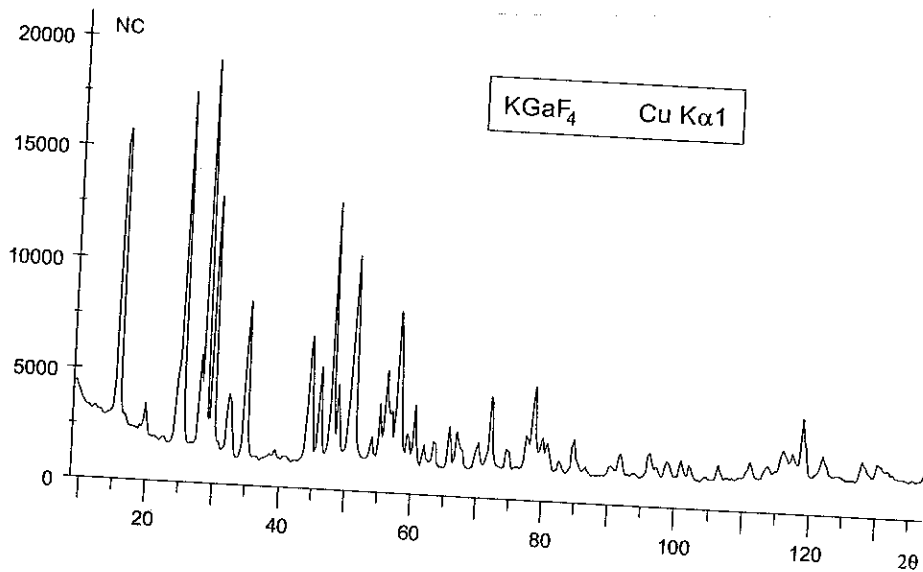
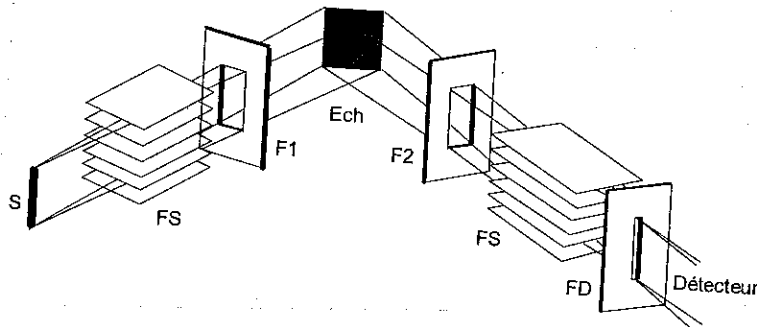
hkl	P	I h + k + l = 2n	F hkl même parité
100	1		
110	2	2	
111	3		3
200	4	4	4
210	5		
211	6	6	
220	8	8	8
300, 221	9		
310	10	10	
311	11		11
222	12	12	12
320	13		
321	14	14	
400	16	16	16
410, 322	17		
411, 330	18	18	
331	19		19
420	20	20	
421	21		
332,	22	22	
422	24	24	24

# G. Diffraction automatique:

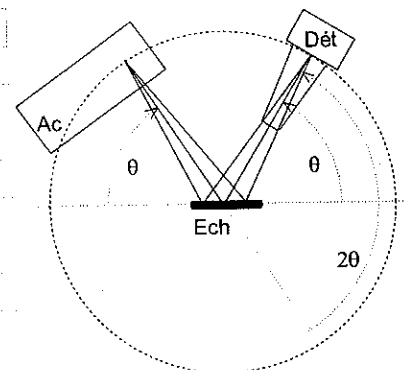


diffraction avec compteur ponctuel.

montage classique  $\theta/2\theta$   
l'échantillon se déplace de  $\theta$   
le compteur de  $2\theta$ .



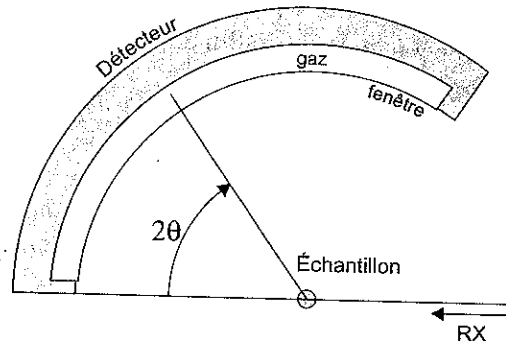
- détecteur à compteur linéaire



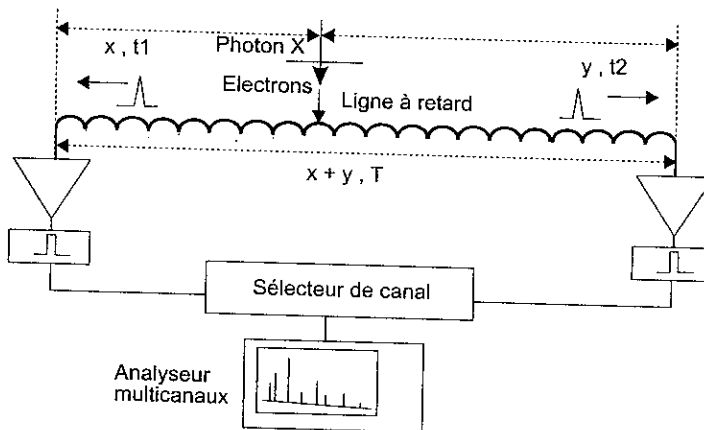
# Efficacité à compteur courbe

Un échantillon, placé dans un tube capillaire (ou sur une plaquette), est interposé entre le faisceau et le détecteur D. On utilise le rayonnement issu d'un monochromateur à focalisation.

Le détecteur est un compteur courbe de  $120^\circ$  d'ouverture muni d'une lame métallique continue. Cette lame détecte les électrons de conversion produits dans un gaz d'échange par les photons diffractés par l'échantillon. Les électrons créent sur la lame un courant électrique qui se sépare en deux courants  $i_1$  et  $i_2$  mettant les temps  $t_1$  et  $t_2$  pour parvenir aux extrémités du détecteur. ( $T = t_1 + t_2$ )



Comme  $T$  est connu, la mesure de  $t_2 - t_1$  permet de déterminer  $t_1$  et  $t_2$  et de localiser sur la lame la position du photon diffracté. La mémoire du canal correspondant est alors incrémentée. Avec un détecteur de  $120^\circ$  et une mémoire de 4096 canaux la précision sur les pointés est de l'ordre de  $0,03^\circ$ . Le temps mort du détecteur est comparable à celui d'un compteur proportionnel.



# Identification des méthodes de poudre.

5

Chaque composé cristallin donne un diagramme de poudre unique qui constitue une sorte de « signature ».

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres constitue un puissant moyen d'identification. Dès les années 1930, on a commencé à constituer un fichier des données (Système de Hanawalt). Ce fichier a ensuite été repris vers 1940, puis développé par le groupement de l'« American Society for Testing and Materials » (A.S.T.M.) et publié sous forme de volumes puis de fiches cartonnées et enfin de microfiches.

27-1085				i					
Cs <sub>2</sub> NaAl <sub>3</sub> F <sub>12</sub>		2CsF·NaF·3AlF <sub>3</sub>		dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Cesium Sodium Aluminium Fluoride				5.8	35	101			
				3.66	80	104			
				3.52	70	110			
Rad. CuKα <sub>1</sub> λ 1.54051 Filter d-sp				3.14	55	015			
Cut off Int. I/I <sub>max</sub>				3.05	100	113			
Ref. Courbion G et al., Mater. Res. Bull., 9 425 (1974)				3.01	85	021			
				2.887	16	202			
Sys. Rhombohedral (Hex) S.G. R3m (166)				2.533	50	024			
a 7.026(3) b c 18.244(5) A C 2.5966				2.397	7	107			
α β γ Z 3 mp				2.340	40	205			
Ref. Ibid.				2.284	25	211			
D <sub>1</sub> 3.818 D <sub>2</sub> SS/FOM F <sub>1</sub> =19(0040.24)				2.137	16	018			
				2.054	18	214			
Prepared by heating CsF, NaF and AlF <sub>3</sub> in a closed system under Ar				2.028	30	300			
between 600 et 800 C for 12 hours, quenched to room temperature.				1.980	3	027			
Rhombohedral parameters: a=7.310, α=57.43° PSC: hR18.				1.946	10	125			
				1.924	50	303			
				1.824	30	208			

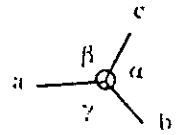

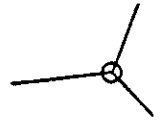
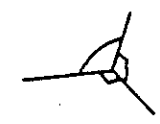
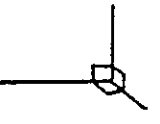
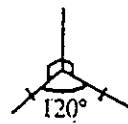

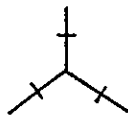


© 1994 JCPDS International Centre for Diffraction. All rights reserved.  
Reproduction autorisée par « International Centre for Diffraction Data »

En 1970, la base de données comportait environ 30 000 entrées et 44 000 en 1986. Actuellement, on approche les 60 000 entrées. Une organisation internationale appelée « Joint Committee for Powder Diffraction Standards » (JCPDS) met à jour, distribue le fichier et des programmes informatiques d'exploitation. Le fichier est maintenant contenu sur un « CD-ROM » qui assure la compacité du stockage et un accès rapide et facile aux informations.

Le classement de l'index est organisé sur les distances interréticulaires des trois familles de plans donnant les raies de diffraction les plus intenses du diagramme. Les intensités des raies sont exprimées en pourcentage de l'intensité de la raie la plus forte du diagramme à laquelle on affecte par convention une intensité égale à 100.

plan (h, k, l)  
rangée [h, k, l]

Tableau 1. Système cristallins et réseaux de BRAVAIS

Systèmes cristallins (7)	Paramètres				Réseaux de BRAVAIS (14)
	a	b	c		
 Triclinique	quelconques	quelconques	quelconques		P
Monoclinique	quelconques	$90^\circ$ $90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$		P, C	
Orthorhombique	quelconques	$90^\circ$ $90^\circ$ $90^\circ$		P, C, I, F	
Hexagonal	$a=b$ c quelconque	$90^\circ$ $90^\circ$ $120^\circ$		P	
 Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma$ $\neq 90^\circ$		P	
Quadratique	$a=b \neq c$	$90^\circ$ $90^\circ$ $90^\circ$		P, I	
Cubique	$a=b=c$	$90^\circ$ $90^\circ$ $90^\circ$		P, I, F	

Système	Groupe H du réseau	Caractéristiques du réseau	Métrique du réseau
Triclinique	$\bar{1}$ ( $C_1$ )	1 centre	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
Monoclinique	$\frac{2}{m}$ ( $C_{2h}$ )	1 direction binaire (axe ou miroir normal à cette direction)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta > \pi/2$
Orthorhombique	$mmm$ ( $D_{2h}$ )	3 directions binaires	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Trigonal	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	1 direction ternaire	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$
Tétragonal	$\frac{4}{m}mm$ ( $D_{4h}$ )	1 direction quaternaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Hexagonal	$\frac{6}{m}mm$ ( $D_{6h}$ )	1 direction sénaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$
Cubique	$m\bar{3}m$ ( $O_h$ )	4 directions ternaires	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Systèmes	1 <sup>er</sup> symbole	2 <sup>e</sup> symbole	3 <sup>e</sup> symbole
Triclinique	1 ou $\bar{1}$		
Monoclinique	b		
Orthorhombique	a	b	c
Tétragonal	c	a, b	a + b, a - b
Hexagonal et Trigonal (maille P)	c	a, b	2 a + b...
Cubique	a... axes 2 ou 4	a + b + c... axes ternaires	a ± b... axes 2 obliques

n = 1, 2 3, 4, 6	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Trigonal	Tétragonal	Hexagonal
n	1	2		3	4	6
$\bar{n}$	$\bar{1}$	m		$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
$\frac{n}{m}$		$\frac{2}{m}$			$\frac{4}{m}$	$\frac{6}{m}$
n2			222	32	422	622
nm			mm2	3 m	4mm	6mm
$\bar{n}m$				$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}2m$
$\frac{n}{m}mm$			mmm		$\frac{4}{m}mm$	$\frac{6}{m}mm$

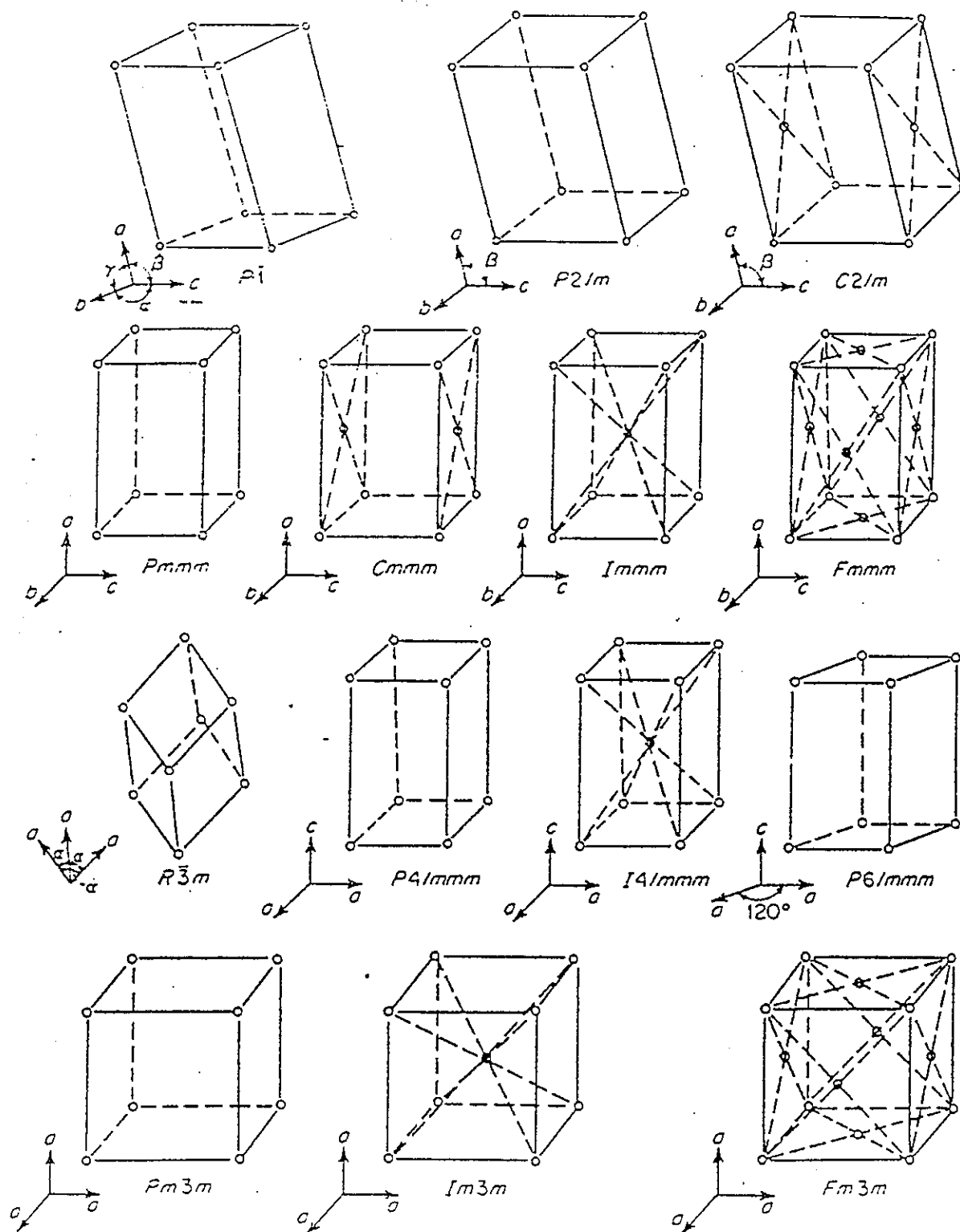


Figure 3.13. The 14 Bravais lattices.