

NOM : _____

Examen Matériaux Cristallisés – 26/03/2015
Deuxième partie – 1 heure 30 minutes – 14 points

Document autorisé : photocopié de cours

Documents non autorisés : le reste

Calculatrice simple autorisée

Pérovskites doubles

$\text{FeMoSr}_2\text{O}_6$ a une structure de pérovskite du type $(A,A')\text{BO}_3$ où $A=\text{Fe}^{3+}$, $A'=\text{Mo}^{5+}$ et $B=\text{Sr}^{2+}$.

1. Dans un premier temps, on suppose qu'il y a un désordre complet entre Fe et Mo, et que ce composé cristallise dans le groupe d'espace cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ avec les atomes en position :

Fe et Mo : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

O : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Sr : 0, 0, 0

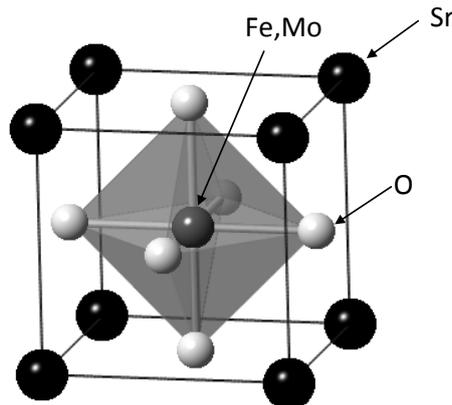


Fig.1 maille cubique de la structure pérovskite désordonnée

Le tableau suivant indique les valeurs de d_{hkl} ainsi que les intensités relatives des premières raies de diffraction visibles dans une expérience de diffraction de poudre.

Tab.1

d_{hkl} (Å)	Intensité
3.94	0.5
2.79	100
2.28	5.7
1.97	36.1
1.76	< 0.1
1.61	38.2

- 1.1 Indexer les raies (valeurs des hkl) et calculer le paramètre de maille.

1.2 Écrire le facteur de structure F_{hkl} pour ce cristal. Pour le site occupé statistiquement par des atomes de fer et de molybdène, on prendra comme facteur de diffusion atomique moyen $\langle f_{Fe,Mo} \rangle = \frac{f_{Fe} + f_{Mo}}{2}$.

1.3 Regrouper et classer les valeurs des normes du facteur de structure suivant la parité relative des indices hkl . On assimilera les facteurs de diffusion atomique à leurs numéros atomiques : $Z_O = 8$ $Z_{Sr} = 38$ $Z_{Fe} = 26$ $Z_{Mo} = 42$.
Expliquer à partir de vos calculs pourquoi la première raie de diffraction à 3.94 Å et la cinquième raie à 1.76 Å ont des intensités relatives très faibles.

2. En réalité, cette structure à l'état désordonné n'existe pas. On observe une alternance régulière, dans toutes les directions, d'occupation des centres des octaèdres d'oxygène par un atome de fer et de molybdène. On suppose dans un premier temps qu'il n'y a pas de distorsion des octaèdres suivant la nature du cation aux centres de ceux-ci. Sur la Fig.2 on a représenté une couche d'octaèdres perpendiculaire à un axe de maille de la structure désordonnée.

2.1 Sachant que le système reste cubique, trouver et représenter la nouvelle maille cubique conventionnelle qui est une sur-maille du système désordonné et qui a un volume 8 fois plus grand. Quel est le mode de réseau de cette nouvelle maille ?

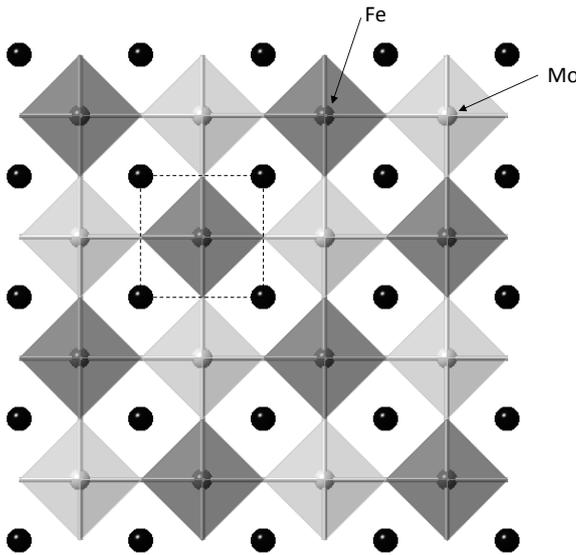


Fig.2 structure ordonnée de $FeMoSr_2O_6$ sans déformation. Les pointillés représentent la maille de la structure ordonnée. Pour faciliter la lecture, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés.

2.2 Le tableau 2 reporte les raies de diffraction de poudre pour la phase ordonnée.

Tab.2

d_{hkl} (Å)	Intensité
4.56	3.8
3.94	0.5
2.79	100
2.38	2.1
2.28	5.7
1.97	36.1
1.81	1.0
1.76	< 0.1
1.61	38.2

On constate que les raies communes au cristal désordonné et au cristal ordonné ont exactement les mêmes intensités relatives. Trois nouvelles raies dites de sur-structure à 4.56 Å, 2.38 Å et 1.81 Å apparaissent.

Commencer à réindexer (nouvelles valeurs hkl) les raies communes entre les deux structures en tenant compte du changement de maille.

Indexer les trois raies de sur-structures et montrer qu'il ne peut pas y en avoir d'autres jusqu'à $d_{hkl} > 1.61 \text{ \AA}$ à cause des conditions de réflexion liées au mode de réseau.

Le calcul du facteur de structure de ces nouvelles raies de sur-structure ne fait intervenir que les atomes de Fe et Mo car les autres atomes (O et Sr) ne changent pas de position par rapport au système désordonné. Calculer le facteur de structure de ces nouvelles raies après avoir placé les atomes de Fe et Mo dans la nouvelle maille puis, donner leur norme à partir des facteurs de diffusion assimilés aux numéros atomiques (voir 1.3). On n'oubliera pas de diviser le résultat par 8 (rapport du volume de mailles) car le calcul a été fait avec une maille 8 fois plus grande dans le cas présent.

3. Dans la structure réelle de $\text{FeMoSr}_2\text{O}_6$, en plus de l'alternance régulière de Fe et Mo, on assiste à une déformation des octaèdres car les cations n'ont pas tout à fait le même rayon ionique. Cette déformation se traduit par une dilatation (allongement ou rétrécissement suivant le cation) des octaèdres suivant une direction droite O-M-O sans changement d'angles de 90° entre les liaisons M-O (voir Fig.3). Cette déformation est différente suivant la nature du cation, mais la direction de dilatation est commune à tous les octaèdres. La Fig.4a montre la projection perpendiculairement à l'axe commun de dilatation. La Fig.4b est une projection qui contient la direction de dilatation (schématisée par une flèche).

Ces déformations induisent un changement de système cristallin cubique à quadratique.

3.1 Représenter sur la projection (4a) les vecteurs \vec{a} et \vec{b} et sur la projection (4b) le vecteur \vec{c} de la maille conventionnelle quadratique.

3.2 Indiquer le mode de réseau de la maille.

3.3 Chercher le nom du groupe d'espace sachant qu'il s'agit d'un groupe symmorphique et représenter les opérations principales de symétrie du groupe.

Rappel: Dans un groupe symmorphique, toutes les opérations du groupe de symétrie d'orientation sont présentes dans le groupe d'espace. Dans le nom du groupe d'espace, on retrouve le nom du groupe de symétrie d'orientation. Ex : $P2$, $C2$, $Fmmm$, $I4$, $P432$, etc.

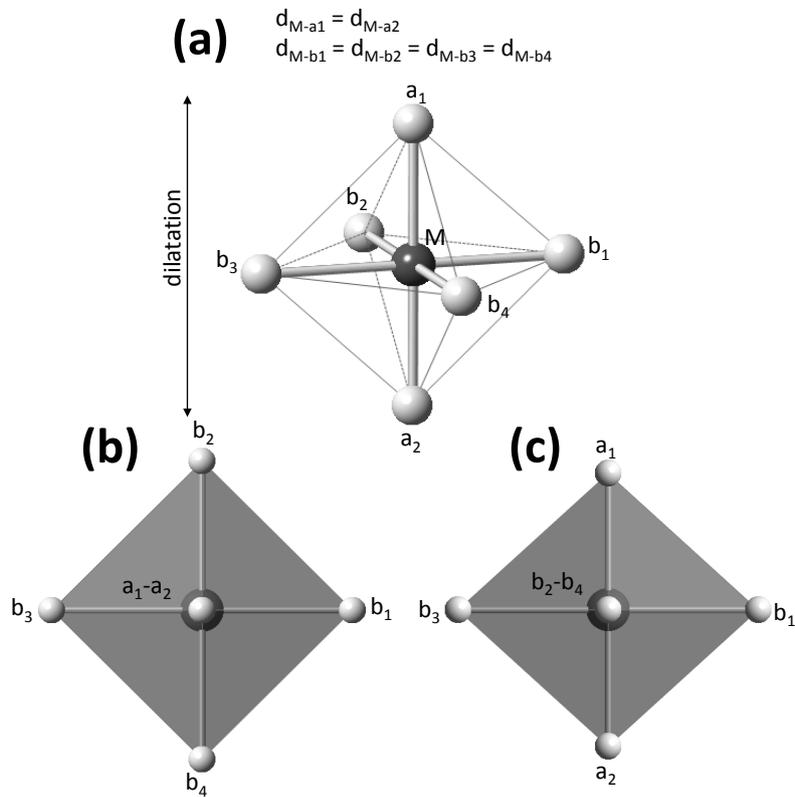


Fig.3. Déformation de l'octaèdre de coordination de Fe et Mo dans $FeMoSr_2O_6$. (a) représentation 3D, montrant la dilatation des liaisons $M-a_1$ et $M-a_2$. (b) Projection perpendiculaire à l'axe de dilatation. (c) Projection avec l'axe de dilatation dans le plan de projection

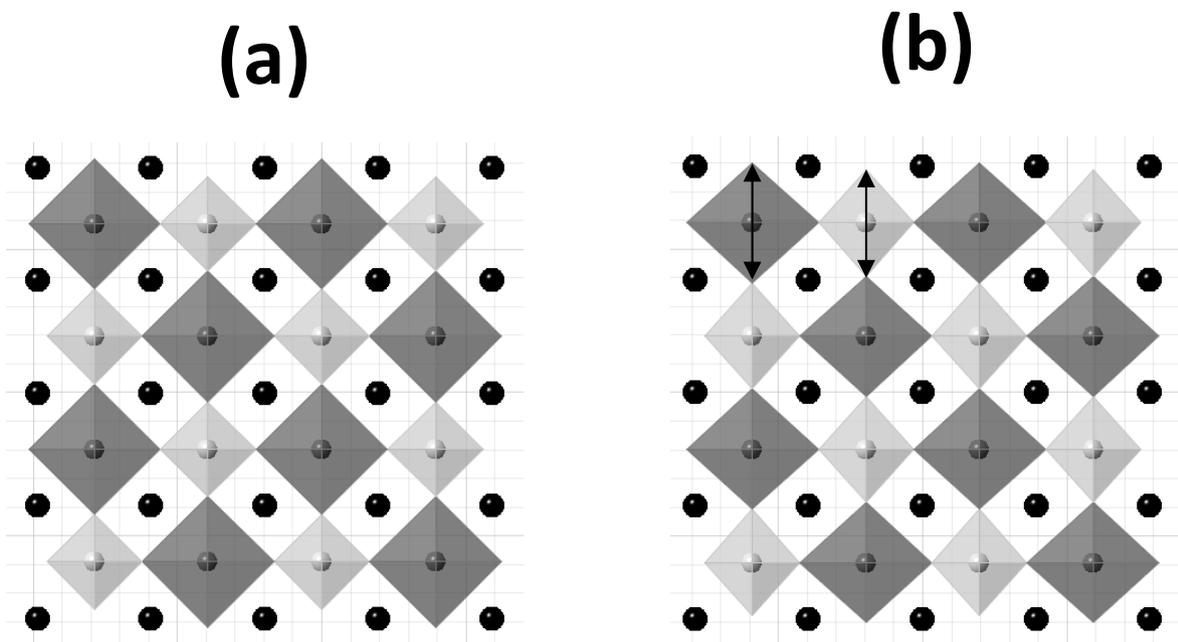


Fig.4. Structure $FeMoSr_2O_6$. (a) Projection perpendiculaire à l'axe de dilatation de tous les octaèdres. (b) Projection avec l'axe de de dilatation dans le plan de la projection. Les deux projections sont à 90° l'une de l'autre.

Correction

1. Le réseau cubique est primitif et il n'y a pas d'opérations de glissement donc il n'y a pas d'extinctions systématiques.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

d_{hkl} (Å)	Intensité	hkl	d_{hkl}	a (Å)	multiplicité
3.94	0.5	100	a	3.94	6
2.79	100	110	$a / \sqrt{2}$	3.95	12
2.28	5.7	111	$a / \sqrt{3}$	3.95	8
1.97	36.1	200	$a / 2$	3.94	6
1.76	< 0.1	210	$a / \sqrt{5}$	3.94	24
1.61	38.2	211	$a / \sqrt{6}$	3.94	24

$$F_{hkl} = \sum_{x_j, y_j, z_j} f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = f_{Sr} + f_o \left(e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(k+l)} \right) + \left(\frac{f_{Fe} + f_{Mo}}{2} \right) e^{-\pi i(h+k+l)}$$

$$F_{hkl} = 38 + 8 \left(e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(k+l)} \right) + 34 e^{-\pi i(h+k+l)}$$

$$h, k, l \text{ tous pairs : } |F_{hkl}| = |38 + 8 * 3 + 34| = 96$$

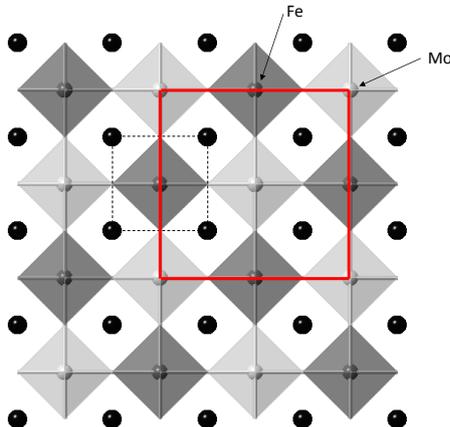
$$h, k, l \text{ tous impairs : } |F_{hkl}| = |38 + 8 * 3 - 34| = 28$$

$$h, k, l \text{ parités différentes et de somme pair : } |F_{hkl}| = |38 - 8 + 34| = 64$$

$$h, k, l \text{ parités différentes et de somme impair : } |F_{hkl}| = |38 - 8 - 34| = 4$$

Les raies pour h, k, l de parités différentes et de somme impair sont les moins intenses. On constate bien ce résultat pour les raies 100 et 210.

2. La nouvelle maille est représentée sur la figure suivante. Le paramètre de maille a doublé. Le réseau est F



Comme dans cette nouvelle maille, le paramètre de maille a été doublé et les vecteurs de bases ont la même orientation alors les raies h,k,l de la maille désordonnée deviennent $2h,2k,2l$ dans la maille ordonnée.

Comme le réseau est F, les indices hkl ont la même parité. En conséquence les raies de surstructures ont des indices tous impairs. Il n'y a pas d'autres possibilités d'ajouter des raies dans le système cubique.

d_{hkl} (Å)	Intensité	hkl
4.56	3.8	111
3.94	0.5	200
2.79	100	220
2.38	2.1	311
2.28	5.7	222
1.97	36.1	400
1.81	1.0	331
1.76	< 0.1	420
1.61	38.2	422

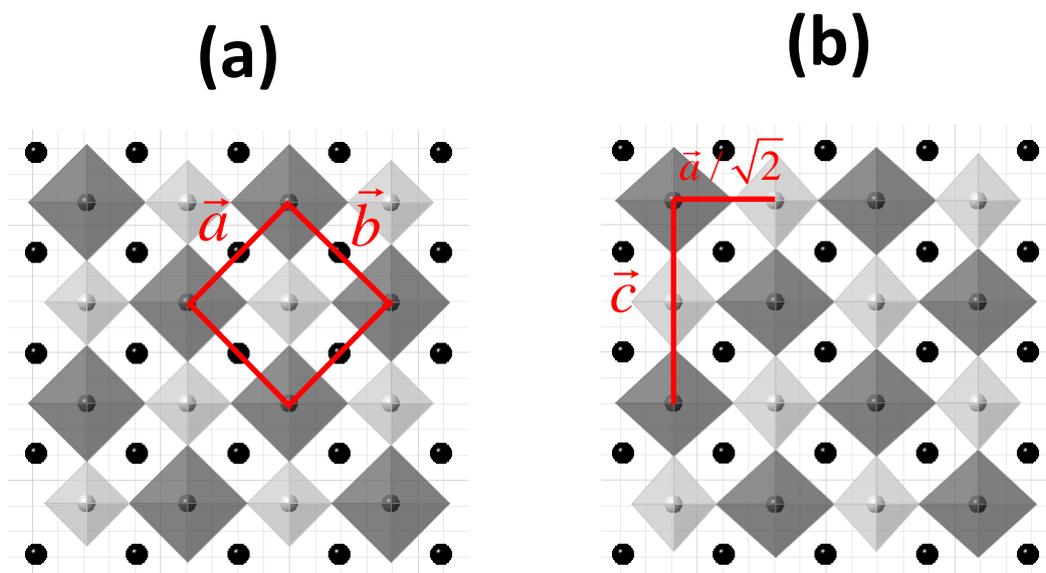
Dans la nouvelle maille, Mo est en 0,0,0 et Fe en $\frac{1}{2}, 0,0$ modulo le réseau F.

Dans la nouvelle maille : h,k,l tous impairs : $|F_{hkl}| = 4|f_{Mo} - f_{Fe}|$

Après normalisation au volume de la maille :

$$h,k,l \text{ tous impairs : } |F_{hkl}| = \frac{4|f_{Mo} - f_{Fe}|}{8} \approx \frac{42 - 26}{2} = 8$$

3.



La maille est I. On a toutes les opérations de symétrie de $4/m\bar{3}m$. Le groupe est donc $I4/m\bar{3}m$.