

Examen de Matériaux Cristallisés – 12/02/2016

1 heure 30 minutes

Documents autorisés : photocopié du cours.

Documents non autorisés : le reste.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Les deux parties peuvent être traitées indépendamment

Cristaux dérivés de la structure fluorine

Première partie

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

U en site 4a : $0,0,0 + \text{F.C.}$

O en site 8c : $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4} + \text{F.C.}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4} + \text{F.C.}$

F.C. indique les translations demi-entières du réseau cubique face centrée :

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

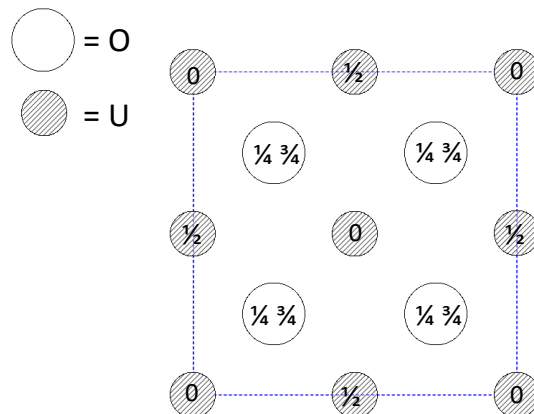


Figure 1. Projection de la structure UO_2 .

On soumet l'oxyde UO_2 à une oxydation contrôlée jusqu'à la composition $\text{UO}_{2,25}$ (formule U_4O_9). Les atomes d'oxygène supplémentaires viennent tous se placer dans des sites interstitiels en $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2} + \text{F.C.}$. Les autres atomes conservent approximativement leurs positions initiales sans déformation de la maille. Pour cette structure, et suivant les conditions de traitement thermique, on observe deux phases, une phase **désordonnée** et une phase **ordonnée** :

- dans la phase **désordonnée**, l'atome d'oxygène supplémentaire introduit dans chaque maille occupe les 4 sites interstitiels avec une égale probabilité.
- dans la phase **ordonnée**, l'atome d'oxygène supplémentaire occupe un seul site interstitiel en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

1. Quelle est la différence de coordinence de l'oxygène en site $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ et en site $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$?
2. On suppose que (1) l'ion uranium ne peut avoir un degré d'oxydation supérieur à +V, (2) la charge supplémentaire induite par l'oxygène supplémentaire est totalement compensée par l'oxydation de l'uranium. Ecrire grâce à la notation de Kroger-Vink, l'équilibre réactionnel d'insertion d'oxygène dans le réseau. Ecrire la formule globale de U_4O_9 en détaillant la quantité des différents ions suivant leurs états d'oxydation.
3. Le groupe d'espace de la phase U_4O_9 **désordonnée** est le même que celui de UO_2 . Le facteur de structure F_{hkl} de la phase U_4O_9 **désordonnée** est donné par la relation :

$$F_{hkl} = [1 + \exp - \pi i (h+k) + \exp - \pi i (h+l) + \exp - \pi i (k+l)] \times \left[f_U + f_O \left(\exp - \frac{\pi}{2} i (h+k+l) + \exp - \frac{3\pi}{2} i (h+k+l) \right) + \frac{f_O}{4} (\exp - \pi i (h+k+l)) \right]$$

Comme l'oxygène supplémentaire occupe statistiquement les 4 sites interstitiels $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + F.C.$, chacun de ces sites est affecté d'un facteur de diffusion atomique égal à un quart du facteur de diffusion de l'oxygène, d'où le facteur $\frac{f_O}{4}$ dans la formule précédente.

Donner les règles d'extinction systématique. Calculer les valeurs de $|F_{hkl}|$ en distinguant les cas : $h+k+l = 4n$; $h+k+l = 4n+1$; $h+k+l = 4n+2$ et $h+k+l = 4n+3$

4. Préciser le mode de réseau de la phase U_4O_9 **ordonnée**. Ecrire le facteur de structure. Montrer que toutes les raies allumées de l'état désordonné existent également dans l'état ordonné et ont exactement le même module du facteur de structure. Montrer que dans l'état **ordonné**, il existe des raies de diffraction supplémentaires dont on donnera le module du facteur de structure. Discuter de l'intensité des raies supplémentaires de la phase ordonnée par rapport aux raies communes des deux phases ($Z_O = 8$ et $Z_U = 92$).

Deuxième partie

La structure Scheelite CaWO_4 dérive de la structure fluorine. La maille de cette structure peut être construite à partir de la superposition de deux mailles élémentaires de la structure fluorine empilées les unes sur les autres avec une alternance régulière des atomes de calcium et de tungstène suivant la direction de l'empilement. Le système cristallin est quadratique.

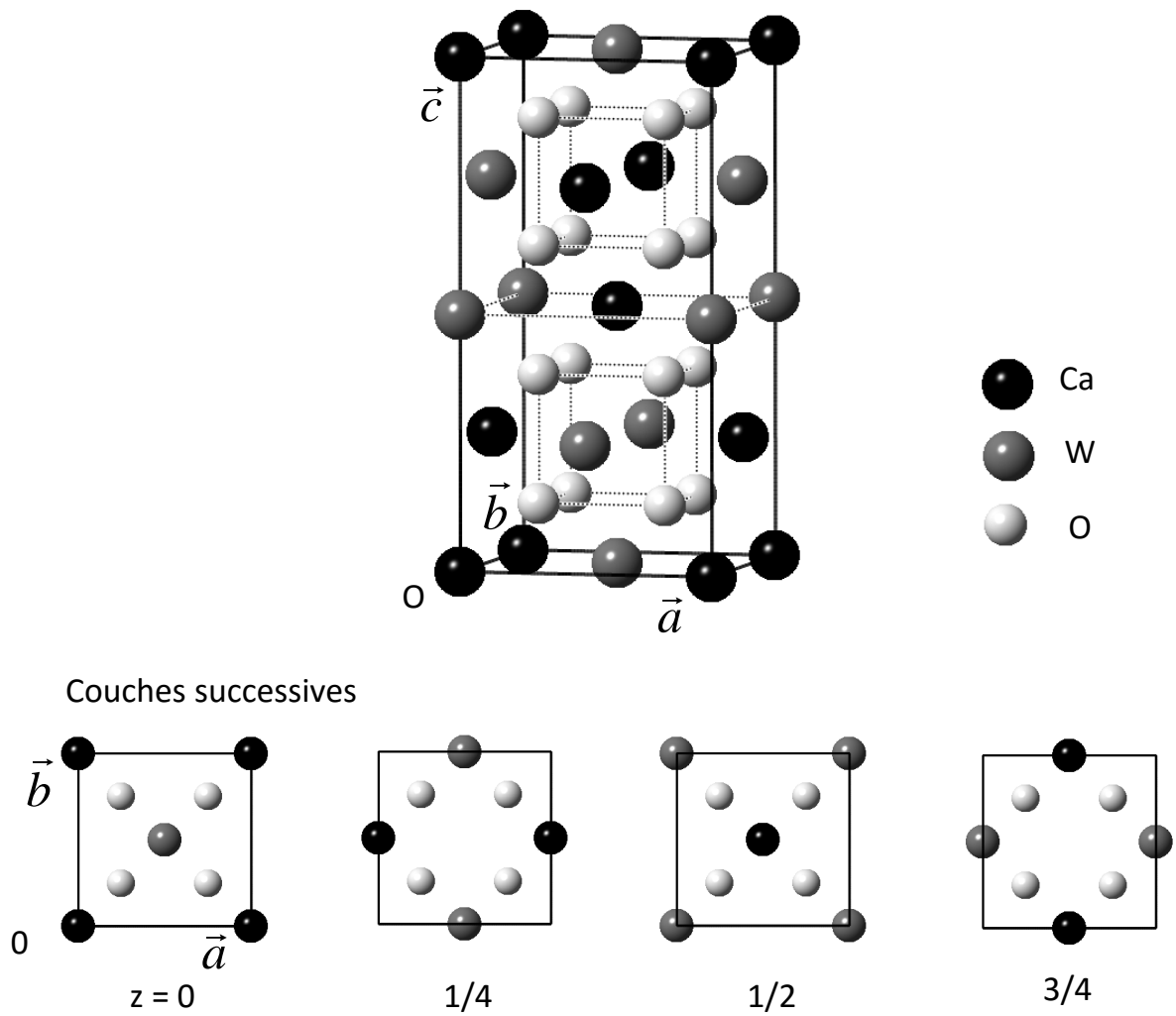
Les positions atomiques sont :

Ca :	0, 0, 0	0, 1/2, 1/4	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 0, 3/4	
W :	0, 0, 1/2	0, 1/2, 3/4	1/2, 1/2, 0	1/2, 0, 1/4	
O :	x, y, z	-x+1/2, -y+1/2, z+1/2	-y, x+1/2, z+1/4	y+1/2, -x, z+3/4	
	-x, -y+1/2, -z+1/4	x+1/2, y, -z+3/4	y, -x, -z	-y+1/2, x+1/2, -z+1/2	
	x+1/2, y+1/2, z+1/2	-x, -y, z	-y+1/2, x, z+3/4	y, -x+1/2, z+1/4	
	-x+1/2, -y, -z+3/4	x, y+1/2, -z+1/4	y+1/2, -x+1/2, -z+1/2	-y, x, -z	

1. Dans la structure **idéalisée** de la Scheelite (voir Figure 2), $x = 1/4$; $y = 1/4$; $z = 1/8$. Pour ces positions, on retrouve la position classique des anions de la structure fluorine. Quel est le mode de réseau ? Trouver et placer sur cette structure **idéalisée** des axes 4_1 et 4_3 suivant l'axe \vec{c} et des miroir de glissement a et b perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Remarque : par convention les rotations s'effectuent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.
2. Chercher d'autres éléments de symétrie qui permettent de définir le groupe de symétrie d'orientation.
3. Dans la structure **réelle** de CaWO_4 (voir Figure 3), $x = 0.241$, $y = 0.151$ et $z = 0.081$. Est-ce que la modification des positions atomiques des atomes d'oxygène dans la structure réelle induit un changement du mode de réseau ?
4. Montrer que les axes 4_1 et 4_3 et les miroirs a et b sont toujours présents. On ne le vérifiera que pour un axe 4_1 et un miroir a et qu'à partir d'une seule position quelconque d'un atome d'oxygène.
 - Pour un axe 4_1 parallèle à \vec{c} qui coupe le plan (\vec{a}, \vec{b}) en (x_1, y_1) ; l'opération 4_1 transforme une position x, y, z en $x_1+y_1-y, y_1-x_1+x, z+1/4$.
 - Pour un miroir a perpendiculaire à \vec{c} qui coupe l'axe \vec{c} en z_1 ; l'opération a transforme une position x, y, z en $x+1/2, y, 2z_1-z$.
5. Que devient le groupe de symétrie d'orientation ?

Nom : _____

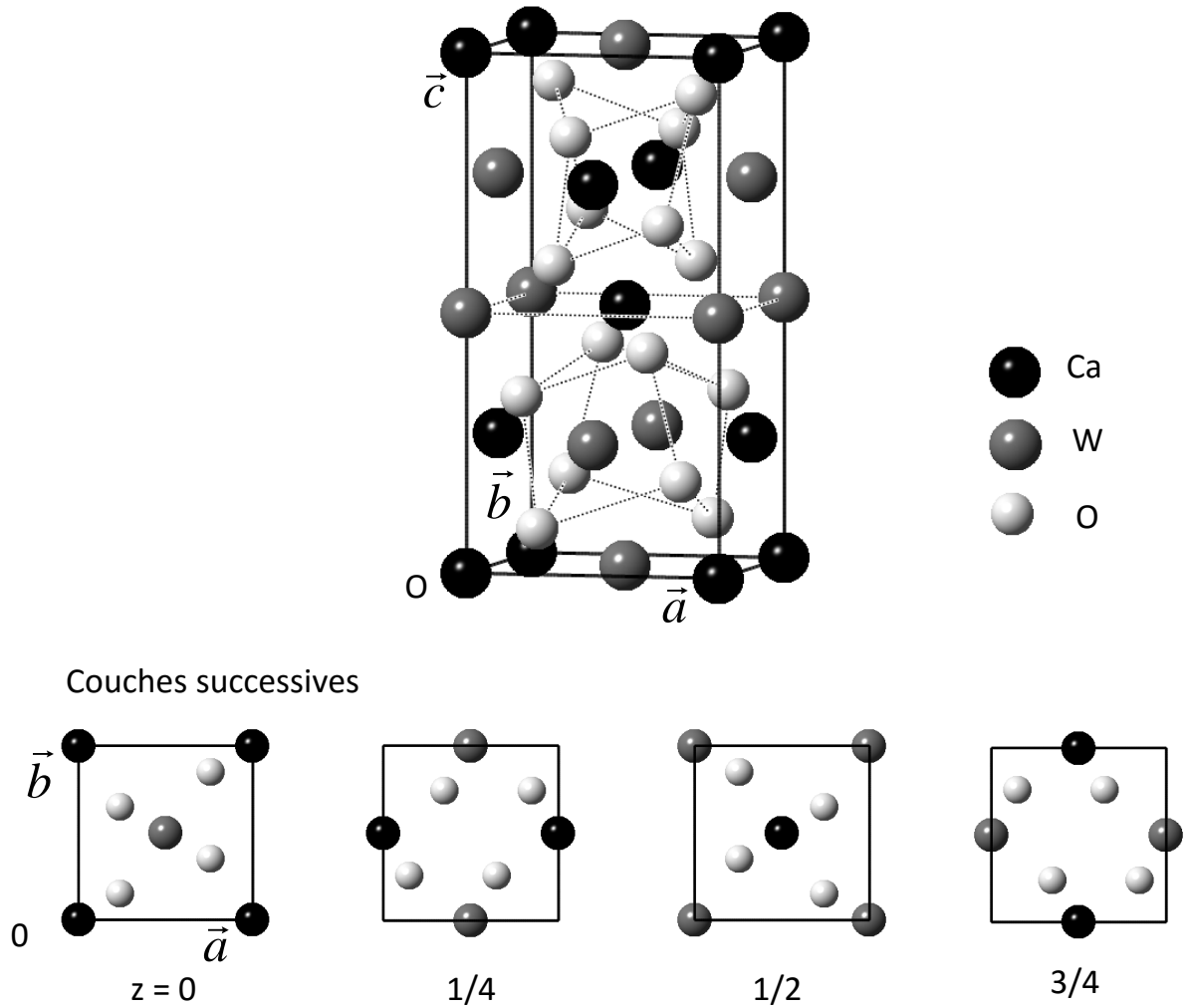
Figure 2 : Structure idéalisée de la Scheelite



La position des oxygènes dans les couches successives sont en dehors des cotes indiquées (positions intermédiaires entre deux couches successives).

Nom : _____

Figure 3 : Structure réelle de CaWO_4



La position des oxygènes dans les couches successives sont en dehors des cotes indiquées (positions intermédiaires entre deux couches successives).

Correction

Première partie

1. U en coordonnée 8 et O en coordonnée 4.
L'oxygène supplémentaire dans U_4O_9 peut aller dans les sites octaédriques pour augmenter sa coordonnée de 4 à 6.

2. $4UO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2U_U^x + 8O_O^x + O_i'' + 2U_U^\circ$
Formule : $U_2^{IV+}U_2^{V+}O_9$

3. Désordonnée :

Réseau F

$$F_{hkl} = \sum_{x_i, y_i, z_i}^{maille} f_i \exp(-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i))$$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= [1 + \exp(-\pi i(h+k)) + \exp(-\pi i(h+l)) + \exp(-\pi i(k+l))] \times \\ & \left[f_U + f_O \left(\exp(-\frac{\pi}{2} i(h+k+l)) + \exp(-\frac{3\pi}{2} i(h+k+l)) \right) + \frac{f_O}{4} (\exp(-\pi i(h+k+l))) \right] \\ &= [1 + \exp(-\pi i(h+k)) + \exp(-\pi i(h+l)) + \exp(-\pi i(k+l))] \times \\ & \left[f_U + f_O \exp(-\frac{\pi}{2} i(h+k+l)) \times (1 + \exp(-\pi i(h+k+l))) + \frac{f_O}{4} (\exp(-\pi i(h+k+l))) \right] \end{aligned}$$

h, k, l parité différente : $F_{hkl} = 0$

h, k, l même parité :

$$F_{hkl} = 4 \left[f_U + f_O \exp(-\frac{\pi}{2} i(h+k+l)) \times (1 + \exp(-\pi i(h+k+l))) + \frac{f_O}{4} (\exp(-\pi i(h+k+l))) \right]$$

$$h+k+l=4n \quad |F_{hkl}| = 4 \left| f_U + 2f_O + \frac{f_O}{4} \right| = |4f_U + 9f_O|$$

$$h+k+l=4n+1 \quad |F_{hkl}| = 4 \left| f_U - \frac{f_O}{4} \right| = |4f_U - f_O|$$

$$h+k+l=4n+2 \quad |F_{hkl}| = 4 \left| f_U - 2f_O + \frac{f_O}{4} \right| = |4f_U - 7f_O|$$

$$h+k+l=4n+3 \quad |F_{hkl}| = 4 \left| f_U - \frac{f_O}{4} \right| = |4f_U - f_O|$$

4. Ordonnée

Réseau de Bravais P (À cause de l'oxygène supplémentaire au centre de la maille dans la maille fluorine)

$$F_{hkl} = [1 + \exp - \pi i (h+k) + \exp - \pi i (h+l) + \exp - \pi i (k+l)] \times \\ \left[f_U + f_o \left(\exp - \frac{\pi}{2} i (h+k+l) + \exp - \frac{3\pi}{2} i (h+k+l) \right) \right] \\ + f_o (\exp - \pi i (h+k+l))$$

h,k,l même parité :

$$F_{hkl} = 4 \left[f_U + f_o \left(\exp - \frac{\pi}{2} i (h+k+l) + \exp - \frac{3\pi}{2} i (h+k+l) \right) \right] + f_o (\exp - \pi i (h+k+l))$$

Idem que la phase désordonnée

h,k,l parité différente : $F_{hkl} = f_o (\exp - \pi i (h+k+l))$

$$|F_{hkl}| = |f_o|$$

Comme en DRX $|f_o| \ll Z_o$ et $|f_U| \ll Z_U$ et $I_{hkl} \ll |F_{hkl}|^2$ alors les raies de sur-structures de la phase ordonnée sont de très faible intensité par rapport aux taches les moins intenses de la phase ordonnée :

$$|f_o|^2 \ll |4f_U - 7f_o|^2 \text{ car } |Z_o|^2 = 64 \ll |4Z_U - 7Z_o|^2 = 97344$$

Deuxième partie

1. Le réseau est I

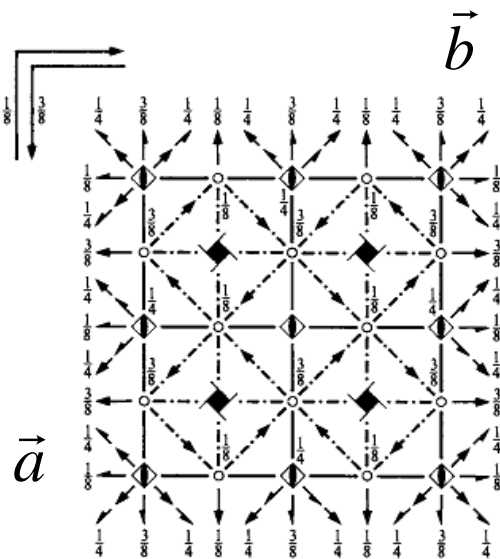
Les axes 4_1 parallèles à l'axe c coupent le plan (a,b) en $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

Les axes 4_3 parallèles à l'axe c coupent le plan (a,b) en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Les miroirs a parallèles au plan (a,b) coupent l'axe c en $\frac{3}{8}$ et $\frac{7}{8}$

Les miroirs b parallèles au plan (a,b) coupent l'axe c en $\frac{1}{8}$ et $\frac{5}{8}$

2. Comme il existe un miroir perpendiculaire à l'axe quaternaire les groupes de symétries d'orientation possibles sont 4/m ou 4/mmm. Ici on voit un miroir pur perpendiculaire à a (et b) donc le groupe est 4/mmm. (Non demandé : le groupe d'espace est $I4_1/amd$. Il existe des miroirs de glissement diagonaux perpendiculairement à a+b.)



3. Dans la structure réelle, le mode de réseau est toujours I. (Vérifiez que pour toute position atomique x,y,z on retrouve une position $x+1/2, y+1/2, z+1/2$).

4. Pour vérifier que l'axe 4_1 existe toujours, partons par exemple la position d'un oxygène $y, -x+1/2, z+1/4$. Appliquons la rotation 4_1 en $(x_1=1/4, y_1=3/4)$:

$$X, Y, Z \rightarrow x_1+y_1-Y, y_1-x_1+X, Z+1/4$$

$$y, -x+1/2, z+1/4 \rightarrow -x+1/2, 1/2-y, 1/2+z$$

Cette dernière position existe dans la liste des positions des oxygènes

Pour vérifier que le miroir σ existe toujours, partons encore une fois de la position d'un oxygène $y, -x+1/2, z+1/4$. Appliquons l'opération miroir en $z_1=3/8$:

$$X, Y, Z \rightarrow X+1/2, Y, 2z_1-Z$$

$$y, -x+1/2, z+1/4 \rightarrow y+1/2, 1/2-x, 1/2-z$$

Cette dernière position existe dans la liste des positions des oxygènes

5. On perd tous les miroirs contenant c , donc le groupe de symétrie passe à $4/m$. (non demandé : le groupe d'espace devient $I4_1/a$).

