

C HAPITRE IV Méthodes expérimentales de la diffraction

IV.1 Production des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Ils couvrent la portion du spectre électromagnétique comprise entre l'ultraviolet et les rayons γ . Le moyen de production de rayons X le plus utilisé est le tube à rayons X, qui équipe la majorité des diffractomètres de laboratoire. Son principe de fonctionnement est illustré à la Figure IV.1. Des électrons sont produits par un filament appelé « cathode », et projetés vers une cible métallique appelée « anode » ou parfois « anticathode ». Le déplacement des électrons s'effectue sous vide, grâce à une différence de potentiel de l'ordre de 30-50 kV, appliquée entre la cathode et l'anode. La percussion de l'anode par ces électrons provoque un rayonnement blanc, auquel se superposent des raies dont les longueurs d'onde sont caractéristiques du métal qui compose l'anode.

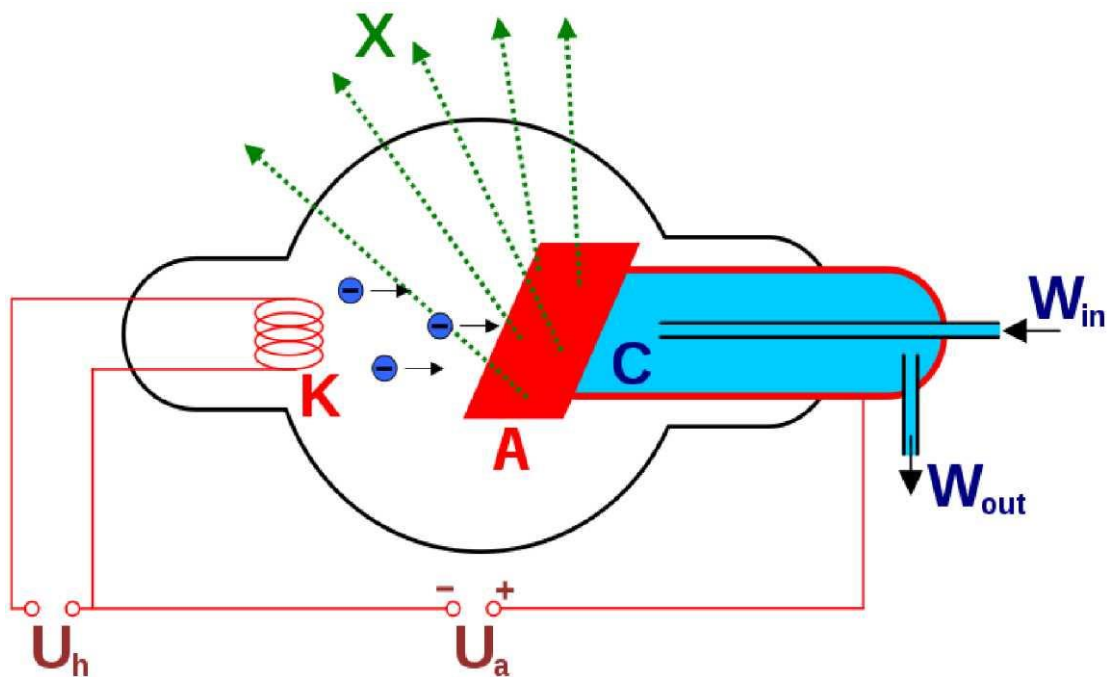


Figure IV.1. Schéma de principe d'un tube de à rayons X à fenêtre latérale [1].

- K : filament
- A : anode
- W_{in} et W_{out} : entrée et sortie de l'eau de refroidissement

[1] A. Belfar , COURS ET EXERCICES DE CRISTALLOGRAPHIE, Département de Physique Energétique, université d'Oran, 2014.

IV.2 Diffraction des rayons X par un cristal

Les différents types d'interaction entre le faisceau de rayons X et un matériau sont :

- transmis sans changer de direction
- transmis en changeant de direction (selon un angle 2θ) ou diffusés
- absorbés par les atomes

IV.2.1 L'énergie des rayons X, des électrons et des neutrons diffractés par les cristaux

En 1912, M.Von Laue affirme que les rayons X, découverts quelques années auparavant par Roentgen, doivent être diffractés par les cristaux, de la même façon que la lumière est diffractée par un réseau rayé. On traite maintenant l'énergie que doit posséder les photons X, les neutrons et les électrons pour que leurs longueurs d'ondes soient de l'ordre de la distance interatomique dans les cristaux.

A/ Rayons X

La méthode la plus utilisée pour étudier la structure cristalline est la diffraction des rayons X.

Ceux-ci, en raison de leur faible coefficient d'absorption, pénètrent en profondeur dans la matière.

Ce sont des photons d'énergie $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$, soit :

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{E(\text{eV})} 10^{-7} m = \frac{12,4}{E(\text{KeV})} \text{Å}$$

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.S}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/S}$$

Les rayons X sont produits par la décélération des électrons dans une cible métallique et par excitation inélastique des électrons internes des atomes de la cible. Le premier mécanisme donne un large spectre continu ; le deuxième donne des pics.

B/ Neutrons

La diffraction des neutrons lents constitue également une méthode très intéressante de ce point de vue, mais elle exige des équipements expérimentaux beaucoup plus lourds.

A partir de la relation de Louis de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$, où λ est la longueur d'onde émise par une particule de quantité de mouvement P et sachant que l'énergie du neutron de masse M_n est :

$$E = \frac{p^2}{2M_n}, \text{ alors } \lambda = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{ \AA}. m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

Pour $E = 0.08 \text{ eV}$: $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Signalons aussi que les neutrons, à cause de leur moment magnétique, interagissent avec les moments magnétiques des atomes du solide : c'est pour cela qu'on les utilise pour l'étude des matériaux magnétiques. Pour les matériaux paramagnétiques, le neutron réagit avec les noyaux des atomes du solide.

C/ Electrons

Dans ce cas, la longueur d'onde émise par un électron d'impulsion \vec{P} et d'énergie E est donné par : $\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_e}}$

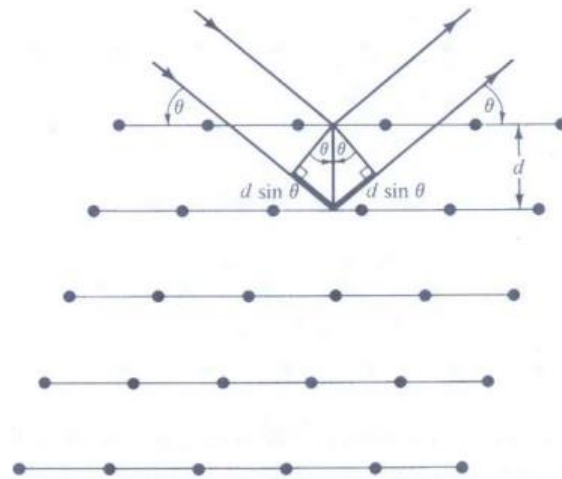
$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{ \AA}$$

Puisque les électrons sont chargés, ils interagissent avec la matière et pénètrent relativement peu dans le cristal. Par conséquent, on les utilise surtout pour l'étude des surfaces et des couches fines des solides. En d'autres termes, comme les faisceaux d'électrons interfèrent de manière importante avec la matière, il est impossible d'analyser par cette technique le cristal en profondeur.

IV.2.2 Loi de Bragg

Les rayons X qui ont une énergie (10-50) keV sont très utilisés pour l'étude des matériaux cristallisés. Pour l'étude de la diffraction des RX par les cristaux en s'appuyant sur la loi de Bragg.

Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d (distance inter réticulaire). Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance d , et ainsi de suite...



On s'intéresse au faisceau réfléchi, résultant de la superposition des ondes réfléchies sur les différents plans successifs. Compte tenu du dessin, il est évident que l'onde qui se réfléchit sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux 1 et 2 (voir figure) est :

$$\delta = d \sin\theta + d \sin\theta = n \lambda$$

$$\text{donc : } 2 d \sin\theta = n \lambda$$

Que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec :

n : est appelé ordre de la réflexion correspondante.

d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans

crystallographiques

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la

direction du détecteur)

λ : longueur d'onde des rayons X.

Donc d'après la loi de Bragg, pour avoir plus d'information sur la structure cristalline on fait varier λ ou θ .

IV.2.3 Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde \vec{k} (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \vec{u}) a un vecteur d'onde $\vec{k}' = \|\vec{k}\| \vec{u}$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde \vec{k}' et \vec{k} ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$.

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 est égale à $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs \mathbf{n} du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $\vec{K} \cdot \vec{n}$ est un entier.

Autrement dit, il faut que \vec{K} soit un vecteur \vec{n}^* du réseau réciproque : $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$
C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\vec{K} \cdot \vec{a} = h$$

$$\vec{K} \cdot \vec{b} = k$$

$$\vec{K} \cdot \vec{c} = l$$

Ces trois équations sont les équations de Von Laue, elles associent chacune des directions de diffraction à trois entiers h , k et l qui sont les coordonnées d'un nœud (point) réciproque, mais aussi les caractéristiques d'une famille de plans réticulaires du cristal (réseau direct).

Ces conditions ont été utilisées dans la construction d'Ewald pour expliquer géométriquement les pics maximums dans le spectre de diffraction.

IV.2.4 Facteur de structure

Le facteur de structure représente les distributions des intensités diffractées par un cristal à motif cristallin (plusieurs atomes par maille). Le facteur de structure $F_{(hkl)}$, appelé facteur de structure de la base ou motif, est défini par :

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

n : nombre d'atomes de la base;

f_j : appelé facteur de forme atomique qui dépend de la structure électronique de l'atome considéré et dont les valeurs se trouvent dans les tables internationales de diffraction des rayons X;

x_j, y_j et z_j : Les coordonnées de l'atome j dans la maille;

h, k, l : les indices de Miller du plan considéré;

Exemple :

Structure cubique simple :

La maille de cette structure contient un seul atome de coordonnée (0,0,0) (l'atome de l'origine par rapport au repère choisi. Donc : $j=1$ ($x_j= y_j= z_j= 0$))

Ce qui implique : $F_{hkl} = f \exp(0) = f$.

Structure cubique centrée:

La maille cubique comprend 2 nœuds, le sommet et le centre du cube: (0,0,0), ($1/2, 1/2, 1/2$). Ce réseau est aussi un réseau simple où tous les atomes jouent le même rôle car ils ont un entourage identique. La maille élémentaire réelle a un volume moitié de celui du cube. Le facteur de structure est donné par :

$$F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] - if \left[\sin(0) + \sin 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right]$$

Les termes en sinus sont nuls. $F_{hkl} = 2f$ quand $h + k + l$ est pair. $F_{hkl} = 0$ quand $h + k + l$ est impair.

Donc on conclut que : pour la structure cubique centrée (cc), les plans qui ont la somme de leurs indices (hkl) impaire : $h + k + l = 2n + 1$ ne diffractent pas.

Exemples : (320), (120), (333), (111), etc.....

Structure cubique à faces centrées (cfc)

La maille de cette structure contient quatre atomes.

Atome de l'origine de coordonnées (0,0,0)

et les trois atomes les plus proches à l'atome de l'origine :

l'atome de coordonnées (1/2,1/2,0) qui se trouve au centre du plan (xoy) ;

l'atome de coordonnées (0,1/2,1/2) qui se trouve au centre du plan (yoz) ;

l'atome de coordonnées (1/2,0,1/2) qui se trouve au centre du plan (xoz).

$$F_{hkl} = [1 + \exp i\pi(h+k) + \exp i\pi(k+l) + \exp i\pi(h+l)]$$

On étudie les conditions d'extinctions : $F_{hkl} = 0$ et $F_{hkl} \neq 0$.

$F_{hkl} = 0$: lorsque h, k et l sont de parité différente (mélange de paire et impaire).

$F_{hkl} \neq 0$: lorsque h, k et l sont de même parité (tous paires ou tous et impaires).

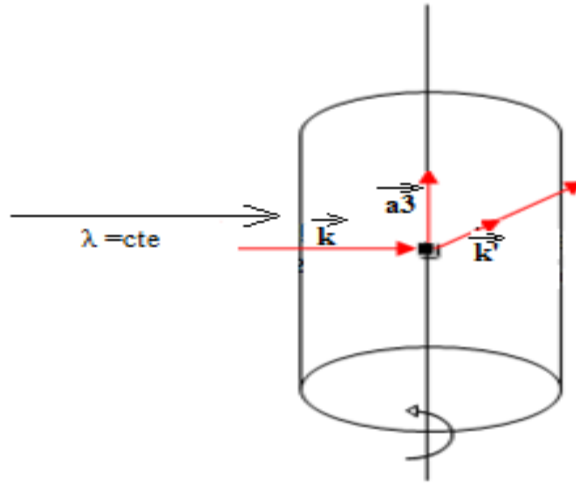
Donc on conclut que : pour la structure cubique à faces centrées (cfc), les plans qui ont leurs indices (hkl) de parité différente ne diffractent pas.

Exemples : (221), (112), (132), (113), etc.....

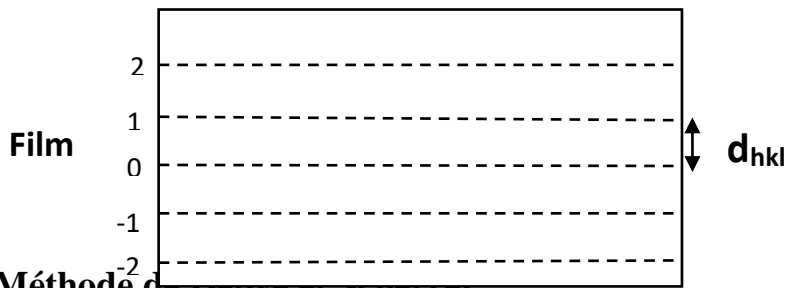
IV.3 Les méthodes expérimentales des déterminations de structures cristallines par rayons X

IV.3.1 Méthode du cristal tournant

Lorsque un faisceau monochromatique de rayons X éclaire un cristal, il n'y a diffraction que si un nœud du réseau réciproque se trouve sur la surface de la sphère de réflexion. Pour amener les nœuds du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald, il est possible soit de faire varier la longueur d'onde de la radiation (et donc le diamètre de la sphère d'Ewald) tout en maintenant le cristal fixe (méthode de Laue), soit de faire bouger le cristal dans un faisceau de rayons X de longueur d'onde constante (méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession).

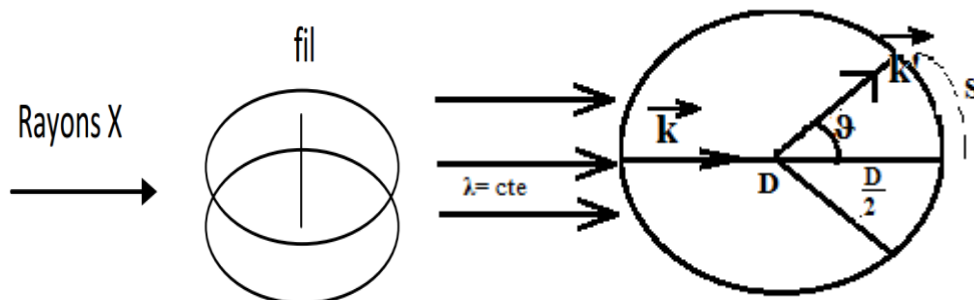


Si le cristal tourne autour d'une rangée n_{uvw} , la figure de diffraction est particulièrement simple. En effet, la famille de plans réticulaires $(uvw)^*$ du réseau réciproque, d'équidistance D_{uvw}^* , est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation ces plans réciproques vont découper sur la sphère d'Ewald des cercles $S_0, S_1, S_2 \dots$ distants de D_{uvw}^*

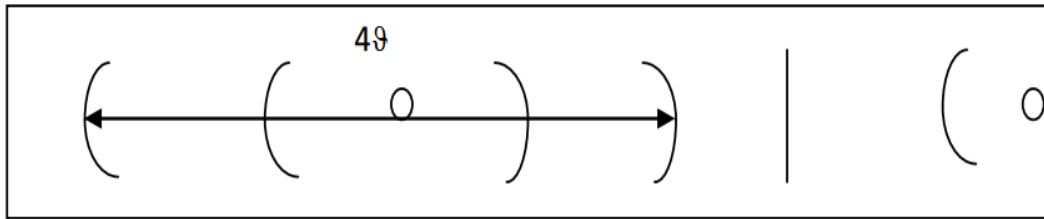


IV.3.2. Méthode de Debye et Scherrer

La méthode des poudres consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique (généralement $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ou $\text{FeK}\alpha$, $\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$) sur un échantillon réduit en poudre. On obtient ainsi une infinité de petits cristaux, appelés « cristallites », orientés dans toutes les directions possibles. De cette manière, tous les plans réticulaires (hkl) soumis aux rayons X trouveront des cristaux orientés de manière à satisfaire la loi de Bragg. L'ensemble des cristallites, en position de diffraction pour un plan (hkl) donné, produiront un cône de diffraction d'ouverture angulaire 4θ .



On récupère sur le film ou le capteur les raies de diffraction.



On note que la distance angulaire est 2θ et la distance sur le film $L = 2\theta$ ou 4θ en mm car en général la circonférence du film est $c = 2\pi R = 360$ mm, ce qui permet le passage direct des distances en angle en $^\circ$.

On a

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$$\text{Avec } a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda \sqrt{N}}{2 \sin \theta}$$

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{N}{a^2}$$

$$2\theta = \frac{S}{D} \text{ (rad)} = \theta \frac{S}{D} \text{ (rad)} \Rightarrow \theta^\circ = \left(\frac{S}{D} \times \frac{180}{\pi} \right)^\circ$$

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$$\text{Avec } a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

On obtient ainsi une valeur de a .

$$\text{Pour la 1ère raie, on a } \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2a \sin \theta}{\lambda}$$

La valeur est de l'ordre de $\sqrt{2}$ ou $\sqrt{3}$. On sait ainsi si le réseau est CC ou CFC. La raie la plus éloignée, l'angle le plus élevé permet de déterminer plus précisément la valeur de a .

