

Procédure de réglage d'un goniomètre à rayon X

D. LANASPEZE^a, O. CASTELNAU^b, V. MICHEL^c

a. Mines ParisTech PSL, damien.lanaspeze@mines-paristech.fr

b. Laboratoire PIMM, ENSAM, olivier.castelnau@ensam.eu

c. Laboratoire PIMM, ENSAM, vincent.michel@ensam.eu

Mots clés : Diffraction ; rayon X ; réglages ; python ; accessibilité

Key words : Diffraction; X-ray; settings; python; accessibility

Résumé

La diffraction rayon X est une méthode fondamentale pour l'analyse de la matière. Permettant de sonder la structure des matériaux à l'échelle atomique, elle trouve des applications dans des domaines très variés comme la cristallographie, la mécanique des polymères et des métaux ou encore la chimie. Que les expériences soient effectuées en laboratoire ou sur des lignes de lumière synchrotron, les distances mesurées sont de l'ordre des distances interatomiques, il est donc nécessaire que l'ensemble du dispositif expérimental présente une précision suffisante. Aussi, afin de rendre accessible ces instruments à une large communauté de chercheur et d'étudiant, le réglage des différents appareils de mesure se doit d'être, tout en restant efficace, le plus simple et clair possible.

Le but de ce stage était de développer sous Python un ensemble de solutions permettant de faciliter le réglage d'un goniomètre rayon X. Il s'agissait de prendre en main la machine et de comprendre son fonctionnement puis de mettre en place des procédures de réglage avant de les automatiser par le biais du code informatique.

Au cours de ce stage, j'ai réalisé des mesures goniométriques, établi des relations théoriques permettant de construire un modèle de réglage puis j'ai agrégé ce travail au sein d'une solution logicielle exploitable pour l'ensemble des utilisateurs de la machine.

Abstract

X-ray diffraction is a fundamental method for the analysis of matter. Allowing to investigate of material until atomic scale, it finds application in various fields such as crystallography, polymer and metal mechanics and chemistry.

Using this method, in laboratory or on synchrotron beamline, measured distances are in the range of inter-atomic distances, it's necessary that all the instruments present a sufficient accuracy. Also, in order to make available these instruments to a large community of researcher and student, setting of the different devices has to be as clear and simple as possible, while still being efficient.

The goal of this research internship was to develop on Python a set of solutions facilitating setting of an X-ray diffractometer. I had to handle the instrument et understand its operation and then set up setting procedure before automatize them with Python.

During this internship, I realized goniometric measures, established theoretical relations allowing to build a setting model, then I aggregated my work in a software solution exploitable by all the users of the instrument.

Introduction

Découverts de manière expérimentale par Grimaldi au cours du 17^{ème} siècle, les phénomènes de diffusion, d'interférence et de diffraction sont mis en équation dans un modèle ondulatoire de la lumière par les travaux de Huygens. C'est au début du vingtième siècle, que le père et le fils Bragg mettent en place les premiers dispositifs de diffraction rayon X. En s'inspirant des expériences en lumière visible, ils profitent des petites longueurs d'ondes des rayons X (de l'ordre de l'Angström, 10^{-10} m) pour étudier la structure du cristal de chlorure de sodium (NaCl). Dans la continuité des travaux de De Broglie, postulant la dualité onde-corpuscule, des expériences étonnantes de diffraction de particules sont mises en place et viennent conforter cette nouvelle théorie.

Aujourd'hui ces phénomènes sont très bien maîtrisés par la communauté scientifique et les dispositifs expérimentaux de diffraction rayon X sont accessibles à tous les chercheurs. Compte tenu de la taille des structures étudiées, l'obtention de résultats satisfaisants nécessite des instruments de mesure de grande précision et disposant d'une grande finesse de réglage. Cela se traduit par des pièces mécaniques et électroniques de qualité mais aussi par une utilisation minutieuse et réfléchie.

Enfin, les phases de réglages et de calibration sont essentielles pour obtenir des résultats exploitables et significatifs. Des recalibrations sont prévues de manière régulière afin de corriger des erreurs qui apparaissent avec l'utilisation des instruments mais il est important de surveiller encore plus régulièrement l'état des réglages de la machine qui peuvent être perturbés par de nombreux facteurs extérieurs : température, déplacement de la machine, réinitialisation électrique. Veiller à ce que les dispositifs expérimentaux soient bien calibrés est donc fondamental car des erreurs de mesure pourraient entacher les résultats de l'ensemble du laboratoire.

Aussi, ces phases de calibrations sont souvent laborieuses et réclament beaucoup de temps et de patience. Si aucun technicien n'est chargé du réglage des machines, il n'est pas rare que des chercheurs travaillent sur des instruments peu ou mal calibrés, ce qui nuit directement à la qualité de leurs travaux.

Pour ce stage de recherche, j'ai été accueilli au sein du laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) de l'ENSAM (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers).

Le but de ce stage a donc été de prendre en main un des goniomètres à rayon X du laboratoire PIMM et d'étudier son réglage. Il s'agissait de mettre en place des procédures de calibration les plus simples possibles. Enfin, la rédaction de script python a permis de grandement faciliter l'accès à ces procédures pour l'ensemble des utilisateurs.

Nous verrons dans un premier temps les éléments théoriques fondamentaux sur lesquels se sont appuyés mes travaux. Nous nous pencherons ensuite sur les dispositifs expérimentaux et sur les particularités de l'instrument étudié, puis nous nous intéresserons aux procédures de réglage mis en place et enfin à leur implémentation sous Python.

1. Diffraction rayon X

Le but de cette partie est de présenter l'essentiel des théories cristallographiques et ondulatoires sur lesquelles se basent la diffraction rayon X.

1.1 Description d'un cristal

Un cristal est une structure périodique de l'espace présentant des propriétés très intéressantes pour la diffraction de la lumière. Nous présentons ici, les outils géométriques et mathématiques permettant la description d'un cristal.

La description d'un cristal en trois dimensions se base tout d'abord sur la définition d'un **réseau 3D**. Le réseau 3D permet de positionner dans l'espace des **nœuds**. En positionnant en chacun de ces nœuds le **motif** caractéristique du cristal considéré, on obtient la structure complète du cristal. Ce dernier est donc entièrement défini par son réseau et son motif.

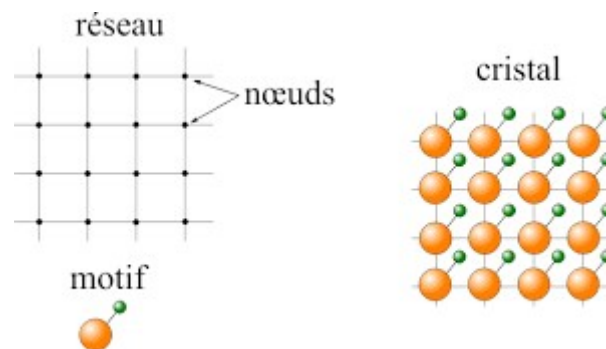


Figure 1. Définition d'un cristal : réseau et motif

La description d'un cristal commence donc par la définition du réseau 3D. Le réseau 3D est quant à lui défini par une **maille** permettant de paver l'espace.

La maille dépend de six paramètres :

- Trois vecteurs non coplanaires : ***a, b*** et ***c***
- Les trois angles entre ces vecteurs : α , β et γ

(Les quantités vectorielles sont en gras et les quantités scalaires en italique)

En fonction des valeurs de ces six paramètres, la maille présente des caractéristiques (symétrie, volume...) différentes.

On définit alors 7 **systèmes cristallins** en fonction des six paramètres précédemment énoncés.

<i>Paramètres</i>	<i>a</i> \neq <i>b</i> \neq <i>c</i> α , β , γ quelconques	<i>a</i> \neq <i>b</i> \neq <i>c</i> $\alpha = \beta = \pi/2$ γ quelconque	<i>a</i> \neq <i>b</i> \neq <i>c</i> $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
<i>Système cristallin</i>	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique

Table 1.1 Systèmes cristallins (1)

Paramètres	$a = b = c$ α, β, γ quelconques	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Système cristallin	Trigonal	Quadratique	Hexagonal	Cubique

Table 1.2 Systèmes cristallins (2)

Rangées et plans

Pour parcourir et décrire le réseau, on définit ses rangées et ses plans.

Une **rangée** est une droite passant par deux nœuds. Chaque rangée contient une infinité de nœuds et fait partie d'un ensemble de rangées équidistantes, parallèles et passant par tous les nœuds du réseau. Pour chaque ensemble de rangées, on considère la rangée passant par l'origine, elle passe aussi par un nœud A tel que $\mathbf{OA} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c}$ avec u, v et w premiers entre eux. On désigne alors la famille de rangée correspondante par $[u\ v\ w]$.

On appelle **plan réticulaire** un plan passant par trois points non alignés. Un tel plan passe par une infinité de nœuds et, à l'image des rangées, fait partie d'une famille de plan équidistants et parallèles.

De manière analogue aux rangées, on cherche un plan de référence qui permettra ensuite de nommer l'ensemble de la famille. On considère donc le plan le plus proche de l'origine. Il existe alors trois entiers h, k et l tels que le plan considéré coupe respectivement les axes dirigés par \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} à une distance $a/h, b/k$ et c/l de l'origine. On montre facilement que h, k et l sont premiers entre eux. Ces nombres sont appelés **indices de Miller** et la famille de plan associée est notée $(h\ k\ l)$.

Si un plan ne coupe pas un axe, par exemple celui dirigé par \mathbf{a} , on note $(0\ k\ l)$ la famille de plan associée. Cette convention est logique, en effet, le plan croise l'axe à l'infini ce qui correspond bien à une distance de « $a/0$ ».

On obtient alors que le plan le plus proche de l'origine a pour équation :

$$h.x + k.y + l.z = 1$$

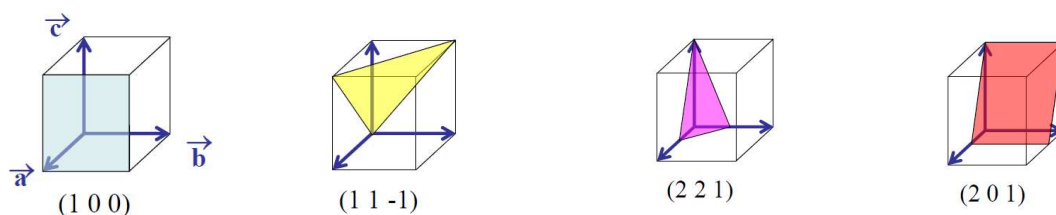
Celui passant par l'origine a pour équation :

$$h.x + k.y + l.z = 0$$

Enfin, un plan quelconque de la famille aura pour équation :

$$h.x + k.y + l.z = n \quad n \in \mathbb{Z}$$

Voici quelques exemples :

**Figure 2.** Plans et indices de Miller

Réseau réciproque et distance interréticulaire

Le réseau réciproque est un outil mathématique essentiel aux calculs théoriques de diffraction, qui permet notamment de calculer simplement la distance interréticulaire d'une famille de plan, c'est-à-dire la distance entre deux plans d'une même famille. Cette distance est fondamentale dans la théorie de la diffraction que nous développerons plus loin.

A chaque réseau dit direct, réseau cristallin défini comme plus haut, on associe un **réseau réciproque** défini par trois vecteurs non coplanaires \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* . Ces trois vecteurs dépendent directement des vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} du réseau direct par les relations de définition suivantes :

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0 \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \end{array}$$

On déduit alors de ces relations :

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{v}$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{v}$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{v}$$

Où v est le volume de la maille construite sur \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} .

Bien que décrivant des espaces différents, les réseaux direct et réciproque sont des objets géométriques de même nature. Il est donc possible de réaliser des calculs mêlant des vecteurs du réseau direct et des vecteurs du réseau réciproque.

On considère alors un plan $(h \ k \ l)$ et le vecteur du réseau réciproque $\mathbf{N}^* = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^*$.

En réalisant le produit scalaire entre deux vecteurs non colinéaires du plan et le vecteur \mathbf{N}^* , on constate que \mathbf{N}^* est normal au plan $(h \ k \ l)$. Plus généralement, la rangée $[h \ k \ l]^*$ du réseau réciproque est normale à la famille de plan $(h \ k \ l)$ du réseau direct.

La **distance interréticulaire** (distance entre deux plans d'une même famille) peut être calculée indépendamment du réseau réciproque, mais ce formalisme simplifie énormément les calculs.

On considère le plan le plus proche de l'origine de la famille $(h \ k \ l)$ qui coupe l'axe dirigé par \mathbf{a} en A. Un plan de la famille $(h \ k \ l)$ passant par O, la distance interréticulaire peut être interprétée comme la projection de OA suivant la normale au plan.

On obtient alors (ici on distingue norme et vecteur) :

$$d_{hkl} = \mathbf{OA} \cdot \frac{\mathbf{N}^*}{\|\mathbf{N}^*\|} \quad (1)$$

En réalisant simplement le produit scalaire entre \mathbf{OA} et \mathbf{N}^* , on obtient :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\mathbf{N}^*\|} \quad (2)$$

Ce résultat est indépendant du vecteur projeté, on obtient la même expression en utilisant \mathbf{OB} ou \mathbf{OC} .

Cette expression permet de calculer très rapidement la distance interréticulaire à partir des paramètres de la maille du système cristallin (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , α , β et γ) et de la famille de plan considérée. L'expression générale est plutôt lourde mais des simplifications apparaissent selon la maille considérée. Voici par exemple l'expression de la distance interréticulaire dans le cas d'une maille cubique.

$$d_{hkl \text{ cubique}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Motif

Comme présenté au début de cette partie, un cristal est parfaitement défini par un réseau et un motif. Un **motif** est un atome ou un ensemble d'atomes qui, une fois placé en chaque nœud du réseau, permet de reconstituer le cristal réel.

Le motif peut être de nature très diverse selon le cristal étudié : 4 atomes de carbone dans le cas du graphite ou un atome de chlore et un atome de sodium correctement placés pour le chlorure de sodium. Certains cristaux présentent même des motifs constitués de plusieurs dizaines voir centaines d'éléments.

1.2 Diffusion, interférence et diffraction

Maintenant que nous nous sommes dotés d'un cristal et de sa structure de réseau et de motif, nous allons le soumettre à une onde électromagnétique (**onde incidente**) et étudier son comportement (éventuelle **onde résultante**).

Diffusion par un atome

On étudie d'abord le comportement d'un atome suite à l'interaction de l'onde incidente avant de s'intéresser au comportement global du cristal. On considère ici un cristal dont le motif est un atome, on donnera ensuite quelques pistes de généralisation pour un motif plus complexe.

Un **photon** d'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ rencontre et interagit avec l'atome considéré. Le rayonnement peut alors être **absorbé** ou bien **diffusé** par l'atome. Pour qu'il y ait absorption, il faut que l'énergie apportée par le photon ($E = h\nu$) soit strictement égale à la transition entre deux états d'un électron du nuage électronique de l'atome. Dans le cas de la diffusion, plusieurs scénarios sont envisageables. Première possibilité, le rayonnement arrive au niveau de l'atome et est subitement renvoyé. La longueur d'onde du rayonnement diffusé est égale à λ , en revanche, la direction de propagation est aléatoire. La longueur d'onde du rayonnement incident est égale à la longueur d'onde du signal diffusé, il s'agit d'une **diffusion élastique**, on parle de **diffusion Thomson**. Une autre situation est possible, lorsque le rayonnement arrive sur l'atome, il est absorbé, un électron se retrouve donc dans un état excité. Etat qu'il quitte immédiatement pour se stabiliser sur un état intermédiaire. Cette désexcitation est donc accompagnée de l'émission d'un photon d'une onde électromagnétique d'énergie $E' < E$ correspondant à la transition entre l'état excité et l'état intermédiaire. Là aussi, la direction de propagation de l'onde diffusée est aléatoire. En revanche, la longueur d'onde du rayonnement diffusé est différente de celle du rayonnement incident, il s'agit

d'une **diffusion inélastique**, on parle d'**effet Compton**. Il existe d'autres types de diffusion, comme la diffusion résonnante, non détaillée ici.

En ne prenant en compte que la diffusion Thomson, et en considérant une onde incidente (flux continu de photon) plane de longueur d'onde λ , l'onde diffusée par l'atome sera une **onde sphérique** issue de l'atome et de longueur d'onde λ . En effet, chaque photon étant renvoyé dans une direction aléatoire de l'espace, l'onde diffusée se propage dans toutes les directions.

Diffusion par une structure ordonnée

On considère maintenant le cristal complet, l'onde incidente va donc rayonner sur l'ensemble des atomes du réseaux (sur un volume donné). L'ensemble des atomes irradiés vont alors diffuser (et éventuellement absorber), et l'onde résultante globale sera issue de l'interaction de toutes les ondes diffusées. La **diffraction** de l'onde incidente par le cristal est donc le résultat des **interférences** entre les **ondes diffusées** par l'ensemble des atomes du réseau. Le cristal va alors agir comme une sorte de « filtre spatiale », certaines directions de l'espace vont être privilégiées.

Il s'agit maintenant de caractériser le phénomène. On considère la surface plane d'un cristal, irradiée par une onde plane de longueur d'onde λ sous un angle θ . On suppose aussi que le volume irradié est faible devant le volume totale du cristal (pas d'effet de bord). On adopte aussi l'hypothèse de **l'approximation cinématique** : seule la diffusion élastique des atomes est prise en compte et la diffusion multiple (diffusion par un atome d'une onde diffusée issue d'un autre atome) est négligée. Il s'agit d'un calcul au premier ordre.

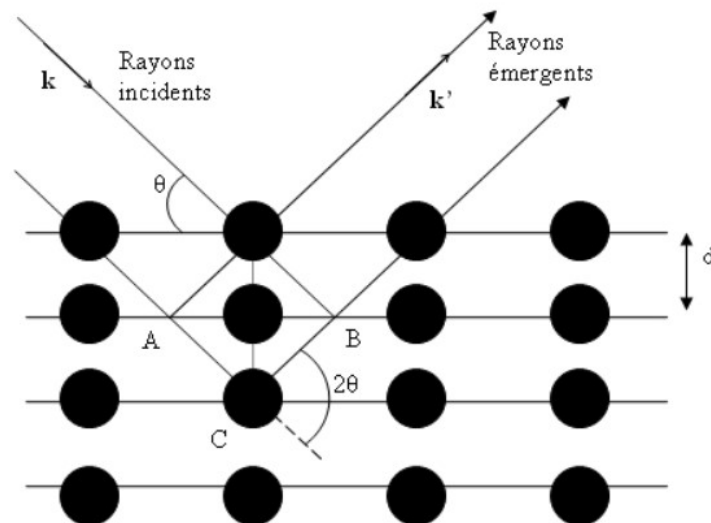


Figure 3. Diffraction par une structure ordonnée

On établira dans un premier temps des conditions géométriques permettant d'établir les directions privilégiées de l'espace et on présentera dans un second temps les méthodes de calcul d'intensité.

On se dote du formalisme suivant : on appelle k le vecteur d'onde dirigeant l'onde incidente (norme $2\pi/\lambda$) et k' le vecteur d'onde de l'onde résultante. Seule la diffusion élastique étant prise en compte, l'onde résultante sera de longueur d'onde λ , k' est donc aussi de norme $2\pi/\lambda$. Enfin, on appelle q le

vecteur de diffraction, il s'agit de la différence entre le vecteur d'onde résultant et le vecteur d'onde incident.

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

Les plans diffractent s'ils respectent la **condition de Bragg** : le vecteur de diffraction doit être normal au plan diffractant.

$$\mathbf{q} \perp \text{surface du cristal} \quad (3)$$

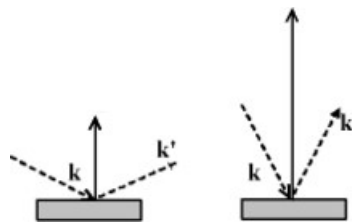


Figure 4. Condition de Bragg

Comme présenté précédemment, la diffraction de l'onde incidente par le cristal résulte des interférences entre les ondes diffusées par les atomes et donc d'une éventuelle **différence de marche** entre ces mêmes rayons (vocabulaire de l'optique géométrique). Comme on peut le constater sur la figure 3, il n'existe pas de différence de marche entre deux rayons issus de deux atomes d'un même plan. Chaque **plan du réseau diffuse en phase** et les interférences auront lieu entre des rayons issus de plans différents.

Les rayons issus d'un même plan agissant de la même façon, on peut donc raisonner entre deux rayons issus de deux plans consécutifs. Il s'agit de déterminer la différence de marche δ entre ces deux rayons. Si δ est un multiple de la longueur d'onde, il y aura interférences constructives entre les rayons considérés donc entre les deux plans dont ils sont issus. En pratique, il y aura interférences constructives entre les rayons issus de tous les plans du réseau car la différence de marche entre deux plans consécutifs est identique.

On calcule la différence de marche à l'aide de la figure 3, le rayon issu de la diffusion par le plan inférieur parcourt les distances AC et CB en plus par rapport au rayon issu du plan supérieur. On a donc :

$$\delta = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Avec d la distance interréticulaire.

La condition d'interférence constructive nous donne :

$$\delta = n \cdot \lambda$$

On obtient alors la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (4)$$

Cette loi est fondamentale pour les études de diffraction car elle établit une relation entre **la longueur d'onde λ** de l'onde incidente, **la distance interréticulaire d** du réseau et les **directions privilégiées** selon lesquelles on observera des pics d'intensité : ce sont les pics de diffraction.

Le raisonnement précédent s'est appuyé sur un monocristal : une seule structure et une seule orientation. Les monocristaux sont en réalité difficiles à obtenir en grande dimension, en pratique, lorsque l'on fait diffracter un cristal réel, on obtient plusieurs pics de diffraction. Le cristal réel est en fait constitué par l'assemblage de plusieurs cristaux orientés différemment, des plans de distances interréticulaire différentes se retrouvent donc en condition de Bragg dans le volume irradié et diffractent simultanément. Ces distances correspondent aux différentes grandeurs caractéristiques du réseau. Dans le cas de la maille cubique c'est la longueur d'arrête, de petite diagonale, de grande diagonale... Mais si le volume des micro cristaux constituant le cristal réel est de l'ordre de grandeur du volume irradié, la mesure n'est pas représentative et dépendra très fortement de la zone considérée.

C'est ce qui explique l'intérêt croissant pour la **diffraction par les poudres**. Le matériau étudié est broyé en une multitude de cristaux. Par effet statistique de foisonnement, le volume irradié sera constitué de cristaux dans toutes les orientations possibles et l'on observera bien tous les pics de diffraction correspondants à chacune des grandeurs caractéristiques du réseau.

La relation de Bragg donne une condition géométrique sur la présence ou non d'un pic de diffraction dans une direction de l'espace. Elle ne renseigne en aucun cas sur l'intensité réelle : forme des pics, éventuelle atténuation. Afin d'obtenir le profil réel, il faut réaliser le calcul d'intensité en grandeur complexe. Cela revient à sommer les amplitudes des rayons diffusés issu de chacun des atomes et donc à calculer une somme qui correspond en réalité à la **série de Fourier** du réseau. Ces calculs, qui ne seront pas détaillés dans cette présentation permettent aussi de prendre en compte un motif qui ne serait pas constitué d'un unique atome (facteur de structure) mais aussi une diffusion atomique imparfaite (facteur de diffusion).

1.3 Applications

La partie précédente a présenté le principe de la diffraction et son explication structurale mais sans introduire de notion d'échelle. En théorie, rien n'interdit à un réseau cristallin de diffracter de la lumière visible mais en pratique, le phénomène de diffraction est quantitatif seulement si la longueur d'onde de l'onde incidente et de **l'ordre de grandeur** des distances interréticulaire. C'est pourquoi les quartiers et les vallées diffractent les ondes radios, les fentes d'Young diffractent les laser et c'est pourquoi il faut utiliser des longueurs d'ondes proches de l'Angstrom et donc des rayons X pour faire diffracter les réseaux cristallins.

Les applications de la diffraction X sont nombreuses et se basent toutes sur la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (4)$$

Elle se ramène le plus souvent à une mesure de distance interréticulaire, soit à λ fixée en réalisant une mesure angulaire, soit dans une direction donnée de l'espace mais avec un capteur sensible à l'énergie.

L'application originelle est la mesure de **distance interréticulaire** afin de connaître au mieux l'architecture cristallographique de certains matériaux.

La diffraction rayon X permet maintenant des mesures de nature différente : en s'appuyant sur des mesures de hauteur de pic mais aussi d'aire et en les comparant à des cas de référence, on peut établir le **taux de cristallinité** d'un polymère. La comparaison de différentes mesures faites sur un même échantillon mais avec des orientations différentes peut permettre d'établir des **textures cristallographiques**, c'est-à-dire des directions privilégiées au sein du cristal (apparition de texture lors d'un laminage notamment). Enfin et toujours par comparaison entre différents diagrammes, on peut déterminer des **contraintes internes** aux matériaux et ceci de manière non destructive.

2. Procédures de réglage du goniomètre

Le but de cette partie est de présenter la mise en place des procédures de réglages du goniomètre rayon X. Dans un premier temps nous verrons la structure générale d'un goniomètre à rayon X puis les spécificités du goniomètre étudié. Dans un second temps, nous nous pencherons sur les méthodes adoptées pour le réglage et enfin sur leurs implantations logicielles.

2.1 Goniomètre rayon X

De manière générale, un goniomètre est constitué de trois éléments principaux : **la source**, **le porte-échantillon** et **le détecteur**. Comme énoncé dans la section précédente, le phénomène de diffraction n'est quantitatif que quand la longueur d'onde du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur de la distance caractéristique de la structure diffractante. La source mais aussi le détecteur doivent donc s'adapter à l'échantillon étudié. Pour un goniomètre à réseau qui diffracte la lumière du visible, une source colorée et une caméra ou une lentille pour observer à l'œil nu sont parfaitement adaptés. Pour observer les distances interatomiques d'un cristal, le goniomètre doit donc être doté d'une source émettant des rayons X (de 0.1 à 3 Angström de longueur d'onde) mais aussi d'un détecteur capable de capter ce type de signaux.

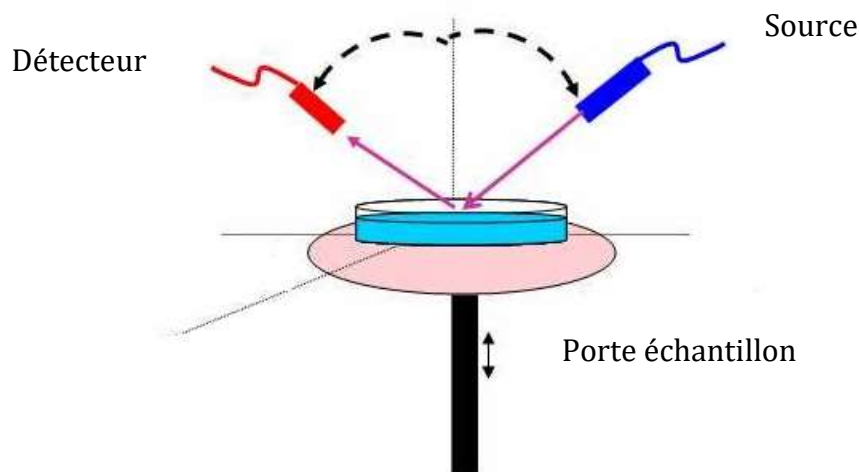


Figure 5. Structure d'un goniomètre

Tout d'abord, les rayonnements de cette énergie (jusqu'à 30 keV) sont dangereux pour l'homme, l'ensemble du dispositif expérimental doit donc être confiné. En revanche, ces rayonnements ne sont pas « radioactifs » c'est-à-dire qu'une fois les radiations coupées, il n'y a aucun danger à toucher les instruments qui ont été en contact avec les rayons X.

Source

Les sources utilisées peuvent être de natures différentes. Comme évoqué dans la partie précédente, les expériences peuvent nécessiter des rayonnements monochromatiques (une seule longueur d'onde) ou des faisceaux dits « blancs », c'est à dire présentant un spectre continu de longueur d'onde. La plupart des sources utilisent des électrons accélérés par une haute tension et projetés sur une cible pour produire des rayons X.

Les rayonnements proviennent alors de deux phénomènes distincts. Tout d'abord, les électrons sont ralentis brutalement au contact de la cible et leur énergie est dissipée sous forme de radiation. Ce premier phénomène est à l'origine de l'émission d'un spectre continu en longueur d'onde dépendant de la tension d'accélération des électrons et de la nature de la cible. Il s'agit de la **radiation de freinage** (figure 6.1). Aussi, une partie de l'énergie libérée par les électrons projetés va être absorbée par le nuage électronique des atomes constituant la cible. Les électrons de ce nuage vont alors se retrouver dans un état excité qu'ils quitteront en émettant un rayonnement de longueur d'onde donnée (correspondant à l'énergie de transition entre l'état excité et l'état stable). Ce second phénomène est à l'origine d'un spectre discret, en dehors d'un bruit de fond, car seules des transitions particulières de l'élément constituant la cible sont sollicitées. Il s'agit de la **radiation de transition** (figure 6.2). Les transitions utilisées dépendent de l'énergie mise en jeu et, le plus souvent, ce sont les transitions $K\alpha$ et $K\beta$, voir figure 6.2.

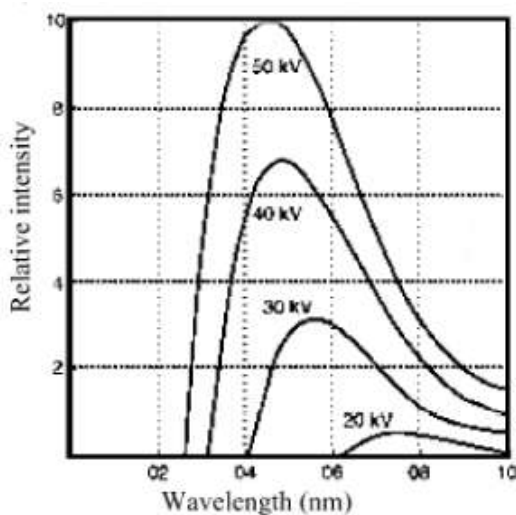


Figure 6.1 Radiation de freinage

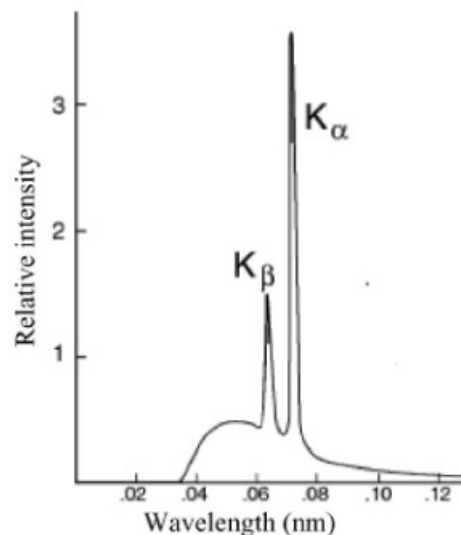


Figure 6.2 Radiation de transition

Enfin, comme sous-entendu par la figure 5, il est nécessaire que la source soit **mobile sur le cercle goniométrique** (cercle centré sur l'échantillon et de rayon distance source - échantillon) afin de pouvoir solliciter l'échantillon selon une large gamme de direction de l'espace.

Les chercheurs peuvent également utiliser des sources synchrotron issues des accélérateurs de particules pour réaliser leurs expériences. Ce type de source est plus difficilement accessible au grand

public mais propose des rayonnements bien plus puissants, concentrés, directifs et monochromatiques pour des résultats beaucoup plus précis. Il n'est pas rare que les chercheurs réalisent une expérience de concept en laboratoire avant de la répéter en synchrotron pour obtenir des résultats quantitatifs.

Porte échantillon

Le porte échantillon peut être horizontal (comme sur la figure 5) ou vertical (comme sur le goniomètre étudié) mais aussi se présenter sous la forme d'un capillaire transparent pour utiliser des poudres. L'important est qu'il soit suffisamment modulable afin de pouvoir accueillir simplement le plus de types d'échantillon possible.

Aussi, il est souvent utile pour réaliser des mesures du type contrainte ou texture cristallographique (mais aussi pour des procédures de réglages, voir plus loin) de faire tourner l'échantillon selon les trois rotations de l'espace indépendamment de la position angulaire de la source et de celle du détecteur. Certains portes échantillons disposent donc d'un, de deux ou de trois degrés de liberté en rotation et d'éventuellement d'un système de motorisation pour une commande centralisée.

Détecteurs

Les détecteurs se voient globalement appliquer les mêmes contraintes que les sources. Ils doivent être capables de parcourir le cercle goniométrique afin de pouvoir observer les pics de diffraction dans les différentes directions de l'espace. Aussi, dans le cas d'une expérience avec une source blanche, les capteurs doivent être capable de différencier des signaux de longueurs d'onde différentes.

Il existe différents types de capteurs : à gaz, à semi-conducteur ou à fluorescence.

Goniomètre étudié

Le goniomètre étudié est un instrument de la marque Seifert.

Il dispose d'une source rayon X modulable mais est le plus souvent utilisé avec un tube à cible de cuivre. Le porte échantillon dispose de trois degrés de liberté en rotation motorisés et commandable à distance. Ceci permet de réaliser des séquences de mesures dans des positions angulaires différentes sans intervenir manuellement. Il s'agit d'un porte échantillon verticale mais pouvant également accueillir des poudres à l'aide d'une pièce spécifique.

La principale particularité du goniomètre réside dans son détecteur : il s'agit d'un détecteur linéaire à gaz de la marque INEL. A la différence d'un détecteur ponctuel, il permet de réaliser rapidement des mesures sur une large surface angulaire. Il réclame cependant une correction géométrique spécifique qui sera détaillée dans la partie suivante.

Le goniomètre mesure la diffraction par réflexion (différente de la diffraction par transmission) et utilise un montage dit de Bragg-Brentano, la position du détecteur est repérée par l'angle « 2θ » que forme la direction observée avec la direction du rayon incident (figure 7).

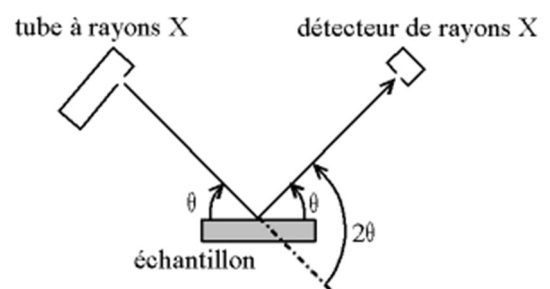


Figure 7. Montage Bragg-Brentano

2.2 Procédures de réglages

Le but du stage était de mettre en place deux procédures de réglages différentes mais complémentaires pour une utilisation optimale du goniomètre. Nous étudierons dans cette partie les démarches théoriques de ces deux procédures. La première permet d'estimer et de réduire des défauts géométriques d'alignement, la seconde la calibration du détecteur linéaire du goniomètre.

La première procédure a pour objectif de faire coïncider le **centre du porte échantillon** (centre des différentes rotations indépendantes du porte échantillon) avec le **centre goniométrique** de l'appareil. Le centre goniométrique étant le centre du cercle goniométrique selon lequel la source et le détecteur réalisent leurs déplacements angulaires. Cette condition permet, qu'un cas de rotation du porte échantillon, la partie de l'échantillon étudiée reste bien au niveau du centre goniométrique et donc à distance constante de la source et du détecteur. La superposition de ces deux centres est impossible à réaliser en pratique, de plus, les différentes rotations du porte échantillon n'étant pas parfaitement concentriques, le centre du porte échantillon n'est pas rigoureusement défini. Il en va de même pour le centre goniométrique. Le but de la procédure est donc de placer ces deux points virtuels dans une **sphère de confusion** de l'ordre de quelques **dizaines de microns**. Le réglage se déroule en trois étapes durant lesquelles on règle les positions relatives des deux points selon les trois directions de l'espace. La première étape permet de régler le **défaut de profondeur**, on positionne un comparateur au contact de la surface de l'échantillon et on fait tourner le porte échantillon. Le déplacement du comparateur doit être nul si le porte échantillon se trouve au niveau du centre goniométrique et une relation géométrique relie le déplacement et le défaut de positionnement. Une identification de courbe permet de remonter au défaut de positionnement initial.

La deuxième et la troisième étape sont analogues et permettent respectivement le réglage des **défauts horizontal et vertical**. Dans les deux cas on réalise une série de mesures de diffraction sur un échantillon **témoin de poudre** en faisant tourner à chaque mesure le porte échantillon. Comme pour l'étape précédente, s'il n'y a pas de défaut de positionnement la zone irradiée ne change pas de position. En cas de défaut de positionnement, la zone irradiée se déplace et les pics de diffraction mesurés changent légèrement de position. Encore une fois, une relation géométrique permet de lier le défaut de positionnement et le déplacement du pic de diffraction et une identification permet de remonter au défaut initial. Entre la deuxième et la troisième étape, seul l'axe de rotation du porte échantillon change (et donc la relation géométrique entre le défaut de positionnement horizontal/vertical du porte échantillon et le déplacement du pic de diffraction).

La seconde procédure de réglage relève de la **calibration du détecteur linéaire INEL**. Il s'agit d'associer à chaque pixel du détecteur un angle réel en fonction de la position du pixel considéré sur le détecteur mais aussi de la position du détecteur sur le cercle goniométrique. Là aussi, une mesure permet d'identifier une loi de comportement et de déterminer la correction angulaire à associer à chaque pixel du détecteur. La précision angulaire doit être au minimum de l'ordre du **centième de degré**.

Afin de respecter les contraintes de longueur du rapport mais aussi pour éviter certaines redondances, nous ne détaillerons ici que la deuxième étape (réglage horizontal) de la position du porte échantillon ainsi que la calibration du détecteur linéaire.

Réglage de la position horizontale du porte échantillon

Comme expliqué précédemment, le but de cette étape est de déterminer le défaut de positionnement horizontal du porte échantillon.

La procédure s'appuie sur une série de mesures réalisées sur un échantillon témoin (ici une poudre de LaB6). Chaque mesure de la série est réalisée dans des conditions similaires, à l'exception de l'**angle omega** du porte échantillon (rotation autour de l'axe vertical) qui varie de quelques degrés entre chaque prise. Les autres angles de rotation du porte échantillon sont annulés. Enfin, le détecteur linéaire est positionné pendant toute la série selon une direction dont on sait qu'elle correspond à un pic de diffraction.

Entre chaque mesure, on constate un léger déplacement du pic de diffraction dû au défaut de positionnement horizontal.

Le schéma présenté en figure 8 permet de caractériser la situation :

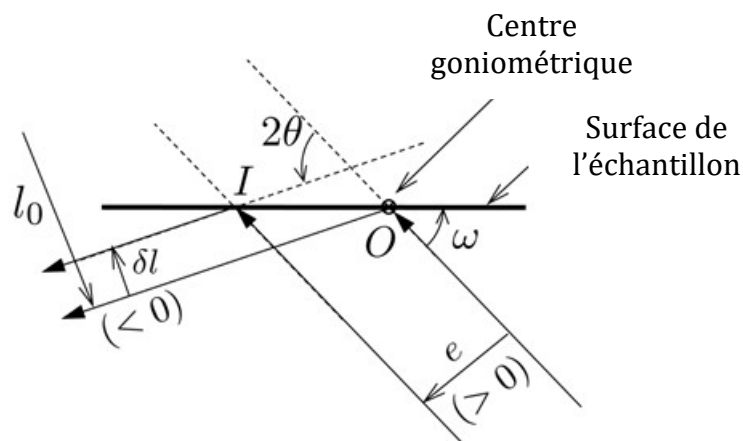


Figure 8. Défaut de positionnement horizontal

l_0 est la position initiale du pic de diffraction et δl est le déplacement relatif.

e est le défaut de positionnement horizontal.

L'étude géométrique permet d'établir la relation entre le défaut de positionnement et le déplacement du pic de diffraction (relation 5).

$$\delta l = -e \frac{\sin(2\theta - \omega)}{\sin(\omega)} \quad (5)$$

Dans cette relation, 2θ est connue (il s'agit de la position fixée du détecteur) et l'on possède un nuage de point pour δl et ω . Une **identification numérique de courbe** permet de déterminer le défaut de positionnement e .

Calibration du détecteur linéaire

Le but de cette procédure est de réaliser une calibration capable de fournir pour chaque mesure, l'angle $2\theta_{\text{réel}}$ mesuré par chacun des pixels du détecteur linéaire (976 pixels).

En pratique, pour chaque mesure, le goniomètre fournit une liste de 976 valeurs correspondant à l'intensité captée par chaque pixel ainsi que la grandeur $2\theta_{\text{moteur}}$. Cette valeur correspond à l'angle 2θ pour le pixel central du détecteur, c'est-à-dire l'angle entre la direction du faisceau X incident et la médiatrice du détecteur.

Le cas général est présenté sur la figure 9.

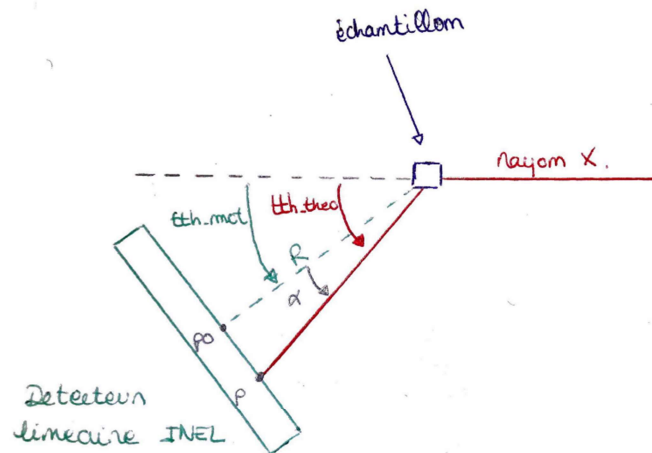


Figure 9. Détecteur linéaire INEL

p_0 est le pixel central. Il est souvent appelé PONI (Pixel Of Normal Incidence), c'est le pixel activé en cas d'incidence normale du faisceau X sur le détecteur linéaire.

tth_{mot} est l'angle $2\theta_{\text{moteur}}$ fourni par le goniomètre.

tth_{theo} est $2\theta_{\text{réel}}$, angle réellement mesuré par le pixel p .

α est la correction à apporter à l'angle $2\theta_{\text{moteur}}$ afin d'obtenir $2\theta_{\text{réel}}$ pour le pixel p .

On obtient alors simplement la relation suivante :

$$2\theta_{\text{réel}} = 2\theta_{\text{moteur}} + \alpha \quad (6)$$

Le but de la calibration est donc de déterminer pour chacun des 976 pixels l'angle α , correction à apporté pour obtenir l'angle réel en fonction de l'angle fourni par le goniomètre.

Le principe de la procédure de réglage va donc être de se positionner dans une situation où l'angle $2\theta_{\text{réel}}$ est connue afin de déterminer la correction α .

On se positionne donc en **incidence normale** : on retire l'échantillon et on vise directement le détecteur. L'incidence normale correspond à un angle $2\theta_{\text{réel}}$ nul, quelque soit la position du détecteur et le pixel activé (figure 10).

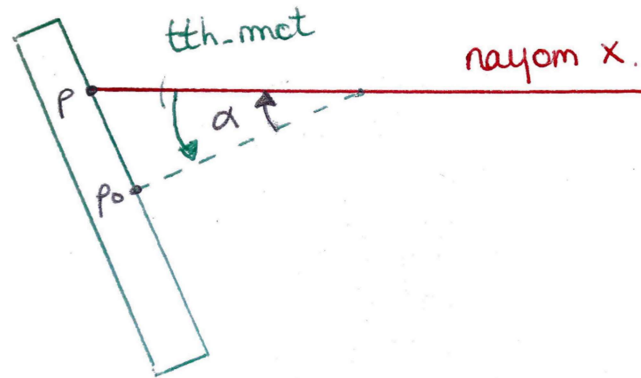


Figure 10. Incidence normale

On constate que pour un angle $2\theta_{\text{réel}} = 0$, la correction compense exactement l'angle moteur et on déduit simplement de la relation (6) :

$$\alpha = -2\theta_{\text{moteur}} \quad (7)$$

L'angle α ainsi déterminé correspond à la correction pour le pixel activé.

La série de mesure réalise un balayage sur l'ensemble du détecteur et permet d'obtenir de cette façon la correction pour un certain nombre de pixel. Une interpolation permet ensuite de remonter à la correction pour l'ensemble des pixels du détecteur.

Cette information est capitale pour reconstruire un diagramme de diffraction complet à partir d'une série de mesures réelles. Cette calibration permet « d'assembler » les images prises par le détecteur linéaire selon différentes positions angulaires et de gérer d'éventuels recouvrements.

Il est donc nécessaire de stocker cette information.

2.3 Solutions logicielles

Une fois les démarches théoriques déterminées, il s'agit maintenant d'implémenter les différentes procédures de réglages dans une solution logicielle afin de les automatiser au maximum.

Le laboratoire a fait le choix de l'utilisation de Python pour son côté universel, c'est également un langage facile à prendre en main. Le cahier des charges compte différents axes principaux.

Tout d'abord, les différents scripts proposés doivent réaliser les calculs techniques demandés et avec une **précision** à la hauteur des standards de la discipline. C'est pourquoi il est fondamental que **les incertitudes** soient calculées avec attention et présentées comme partie prenante du résultat.

Les codes doivent être **accessibles à tous**. En effet, ils sont destinés à être utilisés par un large public de **chercheurs et d'étudiants**. Une partie des chercheurs n'est pas familier avec le code informatique et même lorsque l'on est à l'aise, il n'est jamais facile de se plonger dans le code d'un autre. Il s'agit donc d'être le plus clair possible. Aussi, les codes pourront être utilisés avec un but pédagogique à destination des étudiants, les démarches théoriques devront donc être explicitées au maximum.

Enfin, afin de s'inscrire dans une démarche plus globale du laboratoire de se doter de solutions logicielles « faites maison », il est essentiel que les codes soient **facilement modifiables** afin d'être améliorés ou intégrés dans des structures plus larges.

J'ai donc fait le choix de l'architecture suivante : un programme principal (le lanceur) regroupe l'ensemble des informations à remplir par l'utilisateur (chemin des fichiers à lire, paramètres du goniomètre, paramètres de la mesure) et permet ensuite de lancer les autres scripts réalisant les différentes procédures de réglages directement dans la console de l'éditeur Python. Ce choix permet de gagner énormément en clarté, en effet, si l'on veut seulement utiliser le logiciel, l'interface est relativement simple et les scripts sont « protégés », on ne risque pas une modification malencontreuse. En revanche, si l'on souhaite rentrer dans le cœur du programme, il suffit d'ouvrir le script correspondant à la procédure souhaitée. La démarche utilisée est alors clairement expliquée à l'aide de commentaires et d'annotations. Le lanceur permet également de **charger** ou de **sauvegarder** des jeux de paramètres pour une utilisation plus facile.

De plus, l'intégralité des codes sont **rédigés en anglais** afin de les rendre plus facilement accessibles aux acteurs étrangers du laboratoire et également dans l'optique d'un éventuel partage de connaissance.

De manière analogue à la partie précédente, on ne détaillera ici que les solutions logicielles proposées pour le réglage horizontal du porte échantillon et pour la calibration du détecteur.

Réglage de la position horizontale du porte échantillon (BeamAlignH)

Le lancement de la procédure de réglage commence par le renseignement de paramètres dans le script lanceur. On remplit d'abord l'emplacement du document texte regroupant les informations sur la série de mesure (document issu directement du goniomètre). Comme précisé dans la partie précédente, il doit s'agir d'une série de mesures réalisant un balayage suivant w pour une position de détecteur donnée. Ensuite, on précise sur quelle fenêtre de l'image le programme doit chercher le pic de diffraction. Cette étape nécessite une visualisation préalable, en effet cette fenêtre ne doit contenir qu'un seul pic pour que l'identification soit correcte mais doit être assez large pour qu'y figure le pic considéré sur toutes les images et ceci malgré le déplacement des pics du au défaut de réglage. On renseigne au même endroit des paramètres d'affichage et de traitement (non commenté ici).

```
#BeamAlignH parameters

#.TTX file informations
directory = 'E:\S3R\Travaux\Goniometer_adjustment 24.01.20\Files_to_read\omega_scan'
filename = 'omega_scan 21-11'
fileextension = '.TTX'

# Windows position [pix] for peak fit : you have to see all the pic and around
#30 pixel of background on each side
xmin = 120
xmax = 200
```

Figure 11. Paramètres de la procédure

Le lanceur fait ensuite appel au script **BeamAlignH** (alignement horizontal du faisceau) en communiquant les nombreux paramètres par le biais d'un dictionnaire.

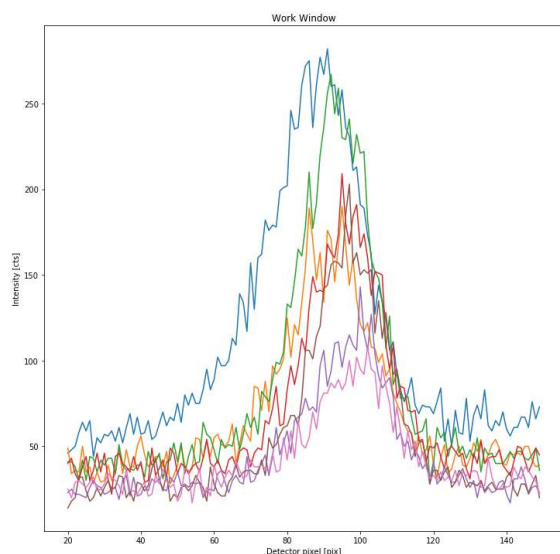


Figure 12.1. Fenêtre de travail

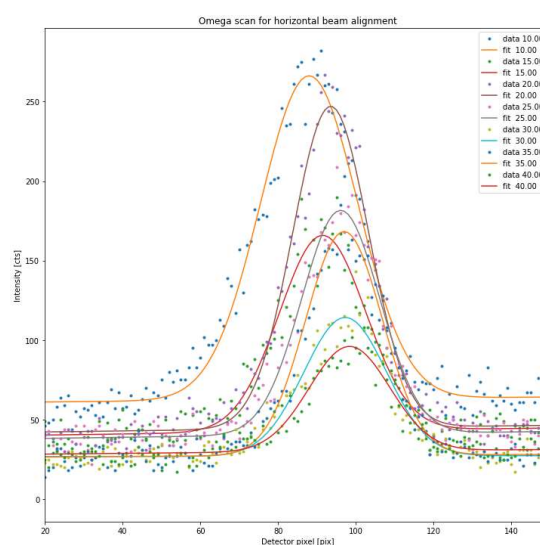
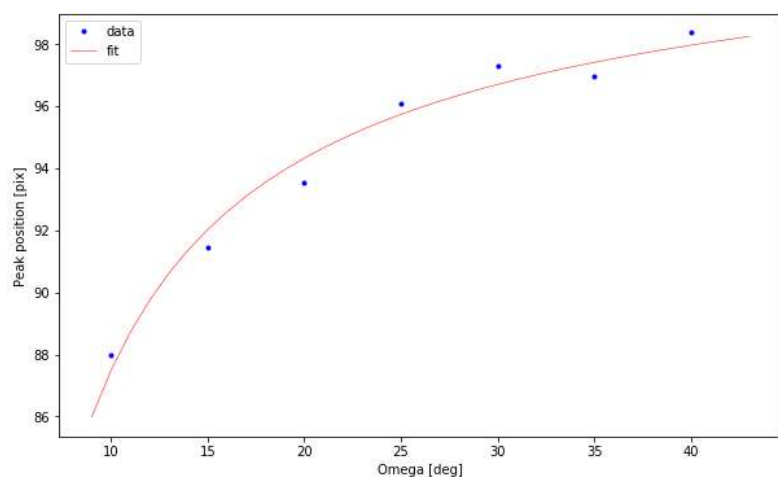


Figure 12.2. Interpolation des pics

Le programme commence par aller récupérer les données (pour chaque mesure : 2Θ , ω et les intensités pour chaque pixel) à l'emplacement indiqué à l'aide d'un programme dédié (non commenté ici). Le programme affiche ensuite sur la même figure toutes les mesures selon la fenêtre de travail demandée (figure 12.1). On constate que les pics n'ont pas tout à fait les mêmes positions centrales : cette série de mesure a été réalisée sur un goniomètre mal réglé. Sur la seconde image (figure 12.2) le programme réalise l'**interpolation** des pics de diffraction pour chaque mesure en utilisant une fonction de type **gaussienne bruitée**.

Le programme dispose maintenant d'un nuage de points position de pic (donc δl) en fonction de l'angle ω . Il réalise donc une interpolation du nuage de point en imposant une équation de la forme de la relation (5).

Le programme affiche l'interpolation puis le résultat : défaut de positionnement horizontal exprimé en pixel de détecteur puis en mm accompagné de son incertitude.



ESTIMATE MISALIGNMENT
Horizontal beam misalignment : $e = 2.39 \pm 0.17 \text{ pix} / 0.334 \pm 0.02 \text{ mm} (7.0 \%)$

Figure 13. Défaut de positionnement horizontal : résultats

Calibration du détecteur linéaire (DetectorCalibration)

La procédure de calibration du détecteur est mise en route à partir du script lanceur. Elle commence par le renseignement de certains paramètres (très similaire à la figure 11). Il faut principalement préciser l'emplacement système du document texte (directement issu du goniomètre) concernant la série de mesures de calibration. Comme expliqué dans la partie précédente, il doit s'agir d'une série de mesures réalisées en **incidence normale** et balayant toute la largeur du détecteur linéaire.

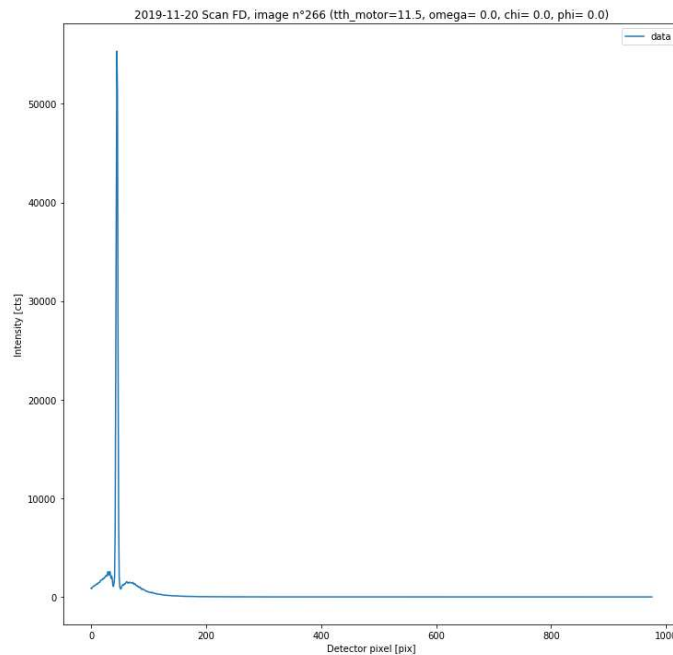


Figure 14. *Mesure en faisceau direct, $2\theta_{\text{moteur}} = 11.5^\circ$*

Chaque image a le profil présenté en figure 14 : un pic très intense en une zone donnée et rien autour. Toujours à l'aide d'une fonction gaussienne bruitée, le programme détermine pour chaque image la position centrale du pic et donc le pixel activé pour cette position du capteur. A l'aide de la relation (7), il déduit de chaque image une **relation pixel activé – correction angulaire**.

Le programme procède ensuite à une interpolation afin de déterminer cette correction angulaire pour l'ensemble des pixels du détecteur linéaire.

Le programme dispose donc pour chacun des pixels de la correction angulaire à appliquer pour obtenir l'angle réel en fonction de l'angle moteur fourni par le goniomètre.

Le tableau de valeur pixel – correction est alors inscrit dans un fichier .CALI (CALI pour calibration) à un emplacement déterminé par l'utilisateur à l'aide d'un programme dédié (non commenté ici). Il s'agit en réalité d'un document texte, l'extension permettant de le différencier.

Cette calibration sera ensuite relue par d'autres modules (non commentés ici) qui permettent de reconstruire un diagramme complet à partir d'une série de mesures en y appliquant, pour chaque pixel, la correction angulaire associée.

Conclusion

Dans ce rapport, nous avons vu la représentation mathématique d'un cristal ainsi que les interactions onde – matière qui peuvent y prendre place et être à l'origine du phénomène de diffraction. Nous nous sommes ensuite intéressés aux goniomètres à rayon X. Enfin nous avons explicité certaines procédures de réglage avant de présenter leurs implémentations numériques.

Durant ce stage, j'ai réalisé auprès de mes tuteurs un travail complet : calculs théoriques, manipulations pratiques et code informatique. J'ai également travaillé en fin de stage sur une seconde version de la solution logicielle comprenant une interface graphique permettant de rendre les procédures de réglage encore plus accessibles, je n'ai cependant pas eu le temps de terminer ce travail.

Ce stage a permis une immersion totale dans le laboratoire et m'a offert un aperçu du monde de la recherche. J'ai apprécié pouvoir approfondir des concepts abordés en classes préparatoires mais aussi développer une solution logicielle aboutie sur Python.

J'ai également pris conscience de l'importance de la présentation de son travail et de la communication qui l'accompagne. Dans mon cas, il était fondamental que mes programmes soient extrêmement clairs et parfaitement commentés sinon ils n'auraient pas été utilisés par la communauté de chercheurs. Enfin, j'ai parfois regretté la formule « 1 jour par semaine » qui offrait peu de continuité, à la différence des trois semaines bloquées qui ont permis un travail réellement approfondi.

Remerciement

Je tiens à remercier chaleureusement Olivier CASTELNAU et Vincent MICHEL qui m'ont accueilli avec grande sympathie au sein du laboratoire. Tout en me guidant dans ma démarche et en m'offrant les outils nécessaires à mes recherches, ils m'ont laissé une importante capacité d'initiative, ce qui m'a permis de me confronter à de réelles problématiques de recherche.

Je remercie également l'ensemble des doctorants avec qui j'ai partagé mon bureau, toujours disposés à répondre à mes questions.

Bibliographie

- [1] Bernard Capelle, Cours de cristallographie, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie
- [2] Sylvain Ravy, Diffusion et diffraction, Synchrotron Soleil
- [3] Sébastien Pillet, Analyse structural par diffraction X monocristal, CNRS – Université de Lorraine, 2018
- [4] Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, Diffraction rayon X, Ecole National Supérieure de Lyon, 2009.
- [5] René Guinebretiere, X-Ray diffraction by Polycrystalline materials, 2007
- [6] Eric Elkaim, Résolution de structure à partir de diagrammes de diffraction de poudres, Synchrotron Soleil, 2016
- [7] Documentation Python,
<https://docs.python.org/fr/3.7/index.html>
- [8] Définir des classes en Python,
http://www.xavierdupre.fr/app/teachpyx/helpsphinx/c_classes/classes.html