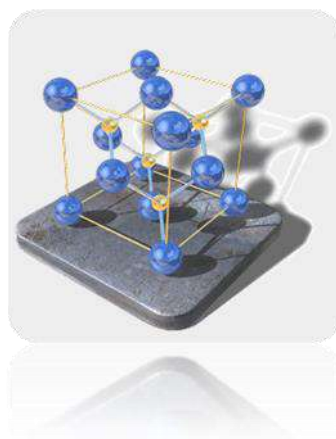


15/01/2008

TAI
PHYSIQUE

DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE
D'UN MATERIAU PAR DIFFRACTION DE RAYONS X



LAPICHE Antonin – LEBLANCHE Frédéric – OHAYON Alexis | Groupe D

TAI – Physique

Sujet : Détermination de la structure cristalline d'un matériau par diffraction de rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de Physique ; il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue. Les applications des rayons X sont nombreuses, tant en physique qu'en biologie ou en médecine. Une introduction à la physique du rayonnement X est donc indispensable pour tout étudiant qui entreprend des études scientifiques.

Quelles propriétés des rayons X nous permettent d'identifier la structure cristalline d'un matériau ?

Nous étudierons tout d'abord les propriétés d'un cristal qui définissent sa structure, puis nous verrons ce qu'est le rayon X et comment en générer. Ensuite, nous nous intéresserons à leur interaction avec la matière à l'aide de leurs propriétés qui nous permettront d'identifier la structure atomique des matériaux.

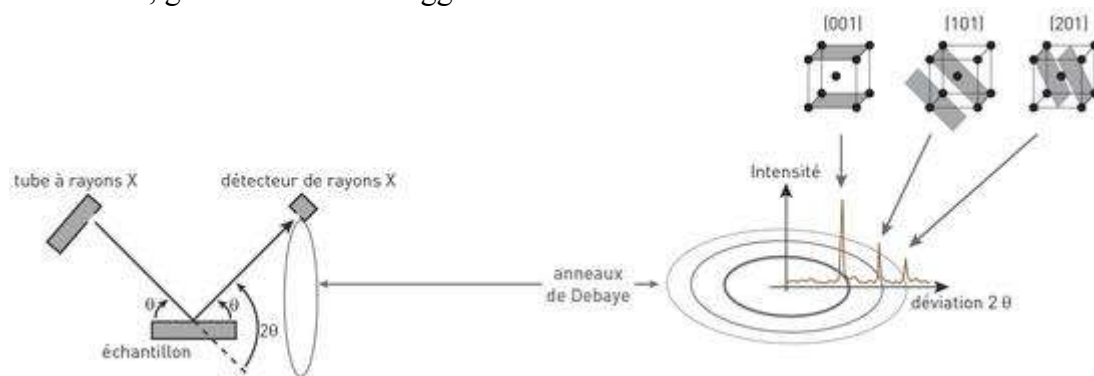
Préambule

- La **diffraction** est le comportement des ondes lorsqu'elles rencontrent un objet qui ne leur est pas complètement transparent et que leur longueur d'onde est très petite devant les mailles qui le composent ou de même ordre. Le phénomène peut être interprété par la diffusion d'une onde par les points de l'objet. La diffraction se manifeste par le fait qu'après la rencontre d'un objet, la densité de l'onde n'est pas conservée selon les lois de l'optique géométrique.
- La **radiocristallographie** concerne l'interaction des cristaux et des rayons X. La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion.
- Les **rayons X** sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde λ de l'ordre de l'Å (10^{-10} m). En l'occurrence, l'étude de la matière se fait (entre autre) avec les rayons X du fait que leur longueur d'onde soit de l'ordre de la distance qui sépare les atomes.

Production des rayons X

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouges. Ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques : soit par un bombardement d'électrons, soit par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques. L'excitation donnant la transition électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau et peut être provoquée par un réchauffement du matériau, des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons.

Selon l'angle de l'échantillon (θ) par rapport aux rayons X, les rayons diffractés ont des positions différentes, nous pouvons ainsi déterminer les distances entre les plans et leur orientation, grâce à la loi de Bragg.



Définition de la structure d'un cristal

Réseau cristallin

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les 3 dimensions de l'espace d'un motif atomique ou moléculaire, appelé maille ; de la même façon qu'un papier peint est constitué de la répétition d'un même motif. La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant sont appelés *nœuds* du réseau.

Maille élémentaire

Une maille élémentaire (ou primitive) est une maille de volume minimale qui contient un seul nœud du réseau. La répétition périodique de cette maille dans les trois dimensions de l'espace suffit à reproduire l'intégralité du réseau et de la structure. Souvent, pour des raisons de commodité ou pour faire mieux ressortir la symétrie, on utilise pour décrire le cristal une maille multiple, contenant plusieurs nœuds et qui n'est donc pas élémentaire.

Loi de Bragg

En physique on utilise la loi de Bragg(1912) pour mesurer les longueurs d'onde des rayons X avec des spectrographes.

En cristallographie et en chimie on utilise la loi de Bragg pour déterminer la direction des plans atomiques responsables d'une diffraction. On peut ainsi connaître la structure d'un matériau par l'étude de cette diffraction et en déduire ses propriétés électroniques.

La loi de Bragg :
$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
 θ = demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

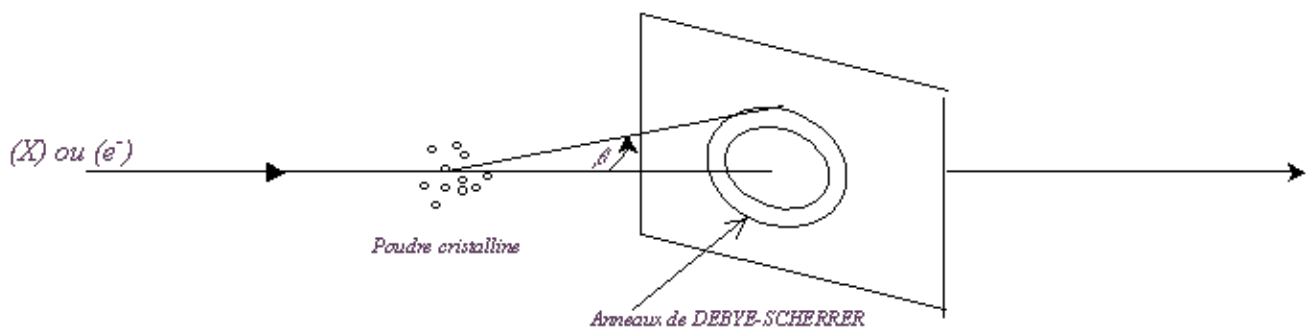
n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Expérience de Davisson&Germer

Cette expérience va permettre de confirmer l'hypothèse de *DE BROGLIE* suivant laquelle toute particule a un comportement ondulatoire, et par conséquent il serait donc possible d'observer des phénomènes de diffraction en partant d'un faisceau de corpuscules.

C'est bien ce que DAVISSON et GERMER ont constaté lorsqu'ils réalisèrent la première expérience de diffraction d'un faisceau d'électrons monocinétiques par un monocristal de nickel.

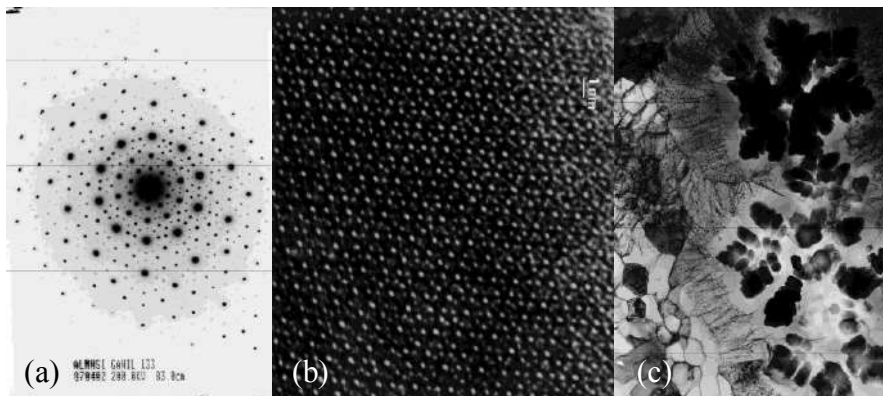
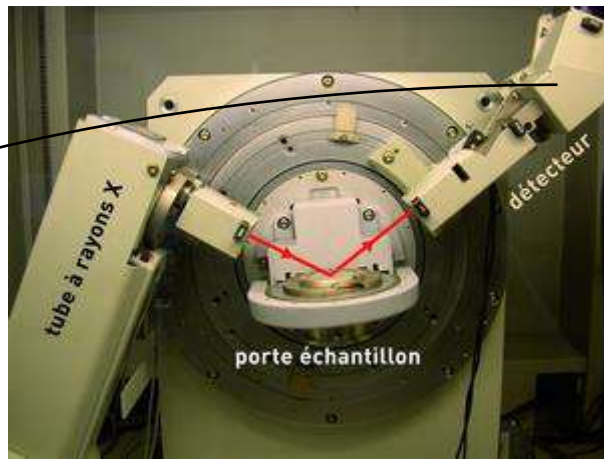


Envoyons un faisceau de rayons X sur une poudre cristalline. On remarque alors, après développement de la plaque photographique faisant écran des anneaux de diffraction appelés anneaux de DEBYE-SCHERRER qui sont parfaitement décrits par la formule de BRAGG citée plus haut : $n\lambda = 2a \sin(\theta/2)$ où a est la distance entre les plans réticulaires du cristal et n est l'ordre des anneaux.

Recommençons maintenant l'expérience en envoyant sur la poudre cristalline un faisceau monocinétique d'électrons : on constate alors que l'on observe une figure de diffraction semblable à celle observée avec les rayons X. Cette expérience est la confirmation de l'existence d'une onde associée aux électrons. De surcroît, si on mesure la quantité de mouvement p des électrons et leur longueur d'onde λ à partir des anneaux de diffraction, on trouve :

$$\lambda = h/p.$$

Cette remarquable expérience permet de se faire une idée concrète des hypothèses fructueuses de Louis DE BROGLIE.

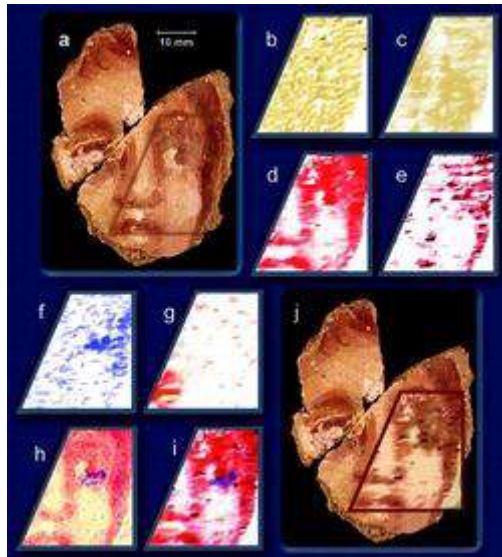


- (a) : Structure à grande échelle d'un alliage observé au microscope électronique
- (b) : Image agrandie d'une zone sombre de (a) qui révèle la symétrie du matériau
- (c) : Diffraction d'électrons de 200 keV où la symétrie est clairement apparente

Applications

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- La recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau (souvent des céramiques), que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué), en géologie (géochimie) pour reconnaître la roche prélevée à un endroit ;
- Le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques...
- L'industrie pharmaceutique :
 - en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X ;
 - en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (en particulier un énantiomère).



Conclusion

La diffraction des rayons X est donc le principe de base de la radiocristallographie, qui est devenue la méthode principale d'étude de l'organisation des atomes et molécules au sein des cristaux.