



POLYTECH[®]
CLERMONT-FERRAND

DIFFRACTION DES RAYONS X

Fascicule de TP
GP4A

Les propriétés de la matière dépendent largement de son organisation à l'état solide. La grande majorité des solides existe à l'état cristallisé. Ils sont composés de cristaux serrés les uns contre les autres. Un cristal est constitué d'atomes ordonnés de façon régulière et répétitive. On peut définir dans ce cristal une maille élémentaire qui est la plus petite unité se répétant par simple translation dans les trois dimensions de l'espace. Les mailles qui se répètent forment le réseau. Les atomes régulièrement ordonnés définissent différentes familles de plans équidistants et parallèles, appelés plans réticulaires. On les repère dans l'espace par les indices (h k l) appelés indices de Miller.

La diffraction des rayons X (X-Ray Diffraction) est une technique permettant de déterminer l'arrangement d'atomes dans la matière cristallisée. Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895. On considère que l'émission de rayons X constitue une partie du rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,1 Å (limite des rayons γ) et 100 Å (limite de l'ultra – violet lointain). Ils peuvent être assimilés à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

où $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ (constante de Planck)

m : la masse apparente,

λ : la longueur d'onde

c : la vitesse de la lumière

En terme d'énergie, ceci correspond à la gamme 0,1 – 1000 keV environ.

L'intérêt des techniques de diffraction des rayons X pour l'étude de l'état solide vient du fait que les longueurs d'onde utilisées sont de l'ordre de l'Angström, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans la matière à l'état condensé.

1- Production de rayons X

Le principe utilisé pour la production des rayons X est le bombardement électronique d'une cible appelée anode ou anti-cathode. La production a lieu dans un tube constitué essentiellement par une enceinte sous vide élevé (10^{-6} Torr), un canon à électron comprenant d'une part un filament (cathode) chauffé par effet joule, d'autre part un Wehnelt, électrode portée à une tension légèrement négative par rapport au filament et destinée à focaliser les électrons sur la cible. Cette dernière joue le rôle d'anode et est portée à un potentiel positif de quelques dizaines de keV par rapport à la cathode.

Le rendement est faible. Il peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$\eta = 1,1 \cdot 10^{-9} \times Z \times V$$

avec Z le numéro atomique de la cible et V le potentiel accélérateur des électrons.

Exemple : pour une anti-cathode de tungstène alimentée sous 100 kV, $\eta = 0,8 \%$.

Seule une petite partie de l'énergie des électrons donne naissance à un rayonnement X. la majeure partie est dissipée sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire de refroidir l'anti-cathode à l'aide d'un circuit d'eau.

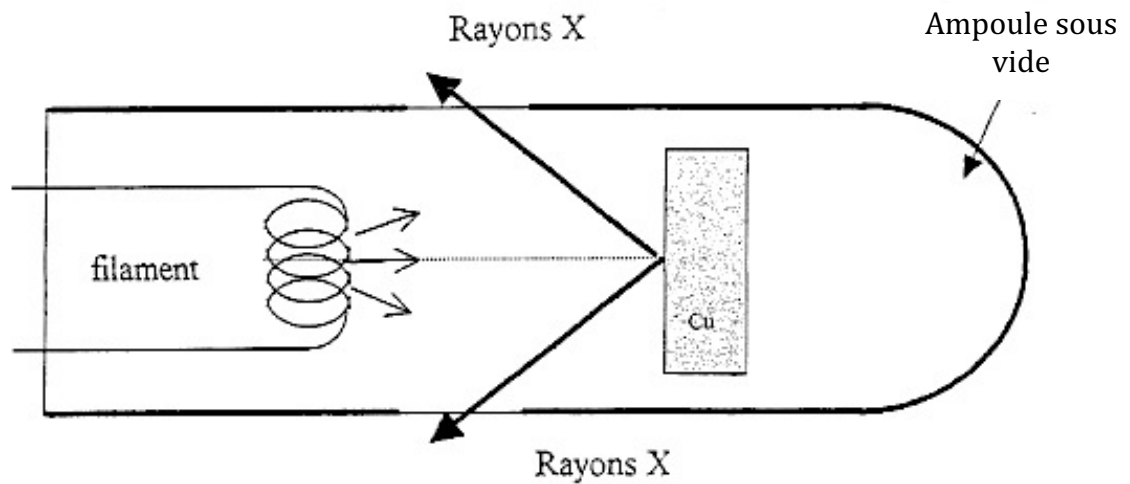


Figure 1 : Tube à rayons X

2- Spectre d'une anti-cathode

Le spectre X émis par une cible bombardée par un faisceau d'électrons provient en majeure partie des interactions inélastiques entre électrons et atomes de la cible. Le spectre X comporte d'une part le spectre continu (appelé aussi Bremsstrahlung ou rayonnement de freinage) et d'autre part le spectre caractéristique représenté par une série de raies d'intensité variable et de longueur d'onde discrète.

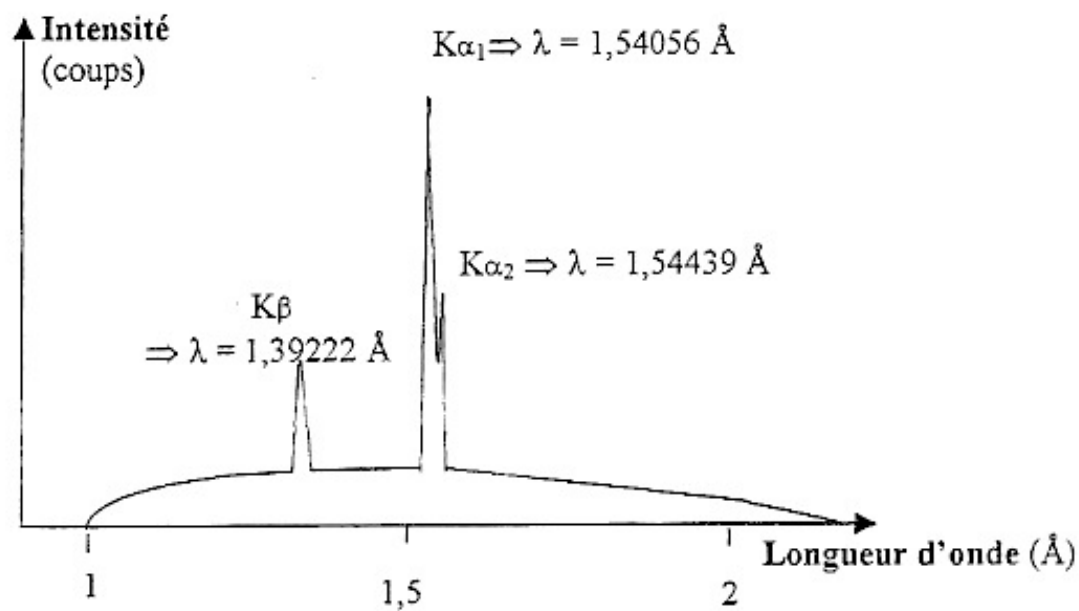


Figure 2 : Spectre d'émission du Cuivre

2-1- Spectre continu

Le ralentissement des électrons incidents dans les forts champs électromagnétiques des noyaux d'atomes de la cible est à l'origine du spectre continu : au cours de l'interaction inélastique, la perte d'énergie d'un électron se traduit par l'émission d'un photon X. L'intensité du spectre continu varie proportionnellement au nombre d'électrons incidents. Elle dépend du nombre atomique moyen de la cible et de la tension d'accélération des électrons.

2-2- Spectre caractéristique

Lorsqu'une cible quelconque est bombardée par des électrons, au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde sont indépendantes de l'énergie des électrons incidents. Le spectre de raies est caractéristique du métal qui constitue la cible. Il résulte de transitions électroniques entre des niveaux des atomes de la cible. L'électron incident ayant une énergie supérieure à l'énergie de liaison d'un électron du métal de la cible, il se produit une éjection d'un électron de la couche interne (couche K par exemple) et l'atome se trouve dans un état excité (ionisation). La lacune (électron manquant) peut être comblée par un électron d'une couche supérieure (couche L par exemple). L'énergie libérée par le saut sur la couche K d'un électron d'une couche externe peut servir soit à l'émission d'un électron Auger soit à l'émission d'un photon, d'où émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome. Généralement on obtient une raie $K\beta_1$ et surtout un doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

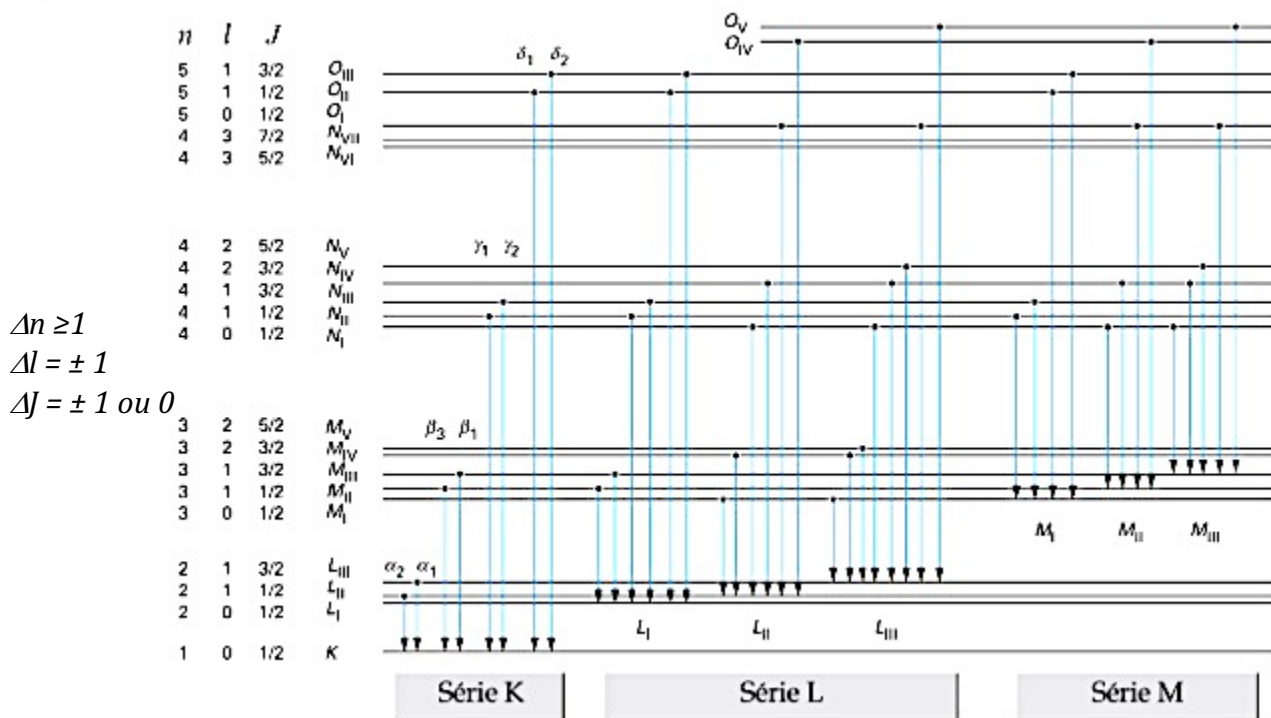


Figure 3 : Transitions électroniques

Les métaux les plus couramment utilisés pour l'anti-cathode sont le chrome, le fer, le cobalt, le cuivre et le molybdène, dont les longueurs d'onde d'émission de la raie $K\alpha_1$ varient de 2,29 à 0,71 Å. Les courtes longueurs d'onde sont énergétiques et permettent d'observer de très petites distances inter-réticulaires, tandis que les plus longues permettent de bien séparer les raies diffractées et d'observer de grandes distances, mais sont plus facilement absorbées.

3) Diffraction des RX

Notions de base :

D'après une observation faite pour la première fois par *H. W. et W. L. Bragg* en 1913, la disposition régulière des atomes et des ions dans un cristal peut être interprétée de manière à ce que les composants du réseau soient disposés sur des plans réticulaires parallèles les uns par rapport aux autres. Si des rayonnements X parallèles arrivent sur un tel cristal et si on suppose qu'ils ont une nature ondulatoire, alors chaque composant du réseau situé dans un plan réticulaire agit comme un centre de diffusion et émet une onde sphérique.

D'après *Huygens*, les ondes sphériques se superposent pour former un front d'ondes «réfléchi». La longueur d'onde λ reste ici inchangée par rapport au front d'ondes «incident» et les directions de rayonnement perpendiculaires aux deux fronts d'ondes satisfont à la condition «angle d'incidence = angle de réflexion».

Les rayons réfléchis sur les divers plans réticulaires interfèrent de manière constructive lorsque leurs différences de marche Δ sont des multiples entiers de la longueur d'onde λ .

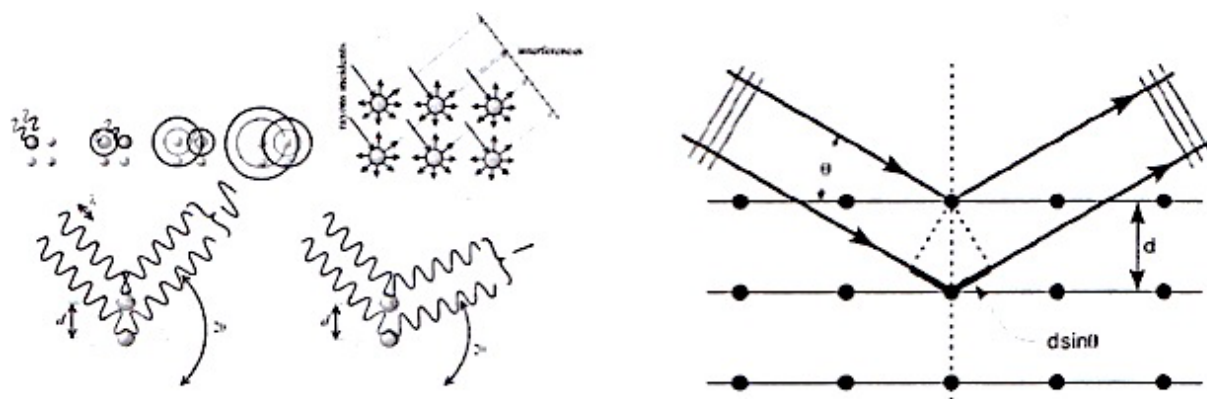


Figure 4a : Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal

Figure 4b : Les 2 rayons ont un chemin optique différent et sont donc déphasés

A cause de la périodicité du cristal, les plans réticulaires d'une série présentent un écartement d fixe. Une onde incidente de longueur d'onde λ est réfléchi avec une intensité maximale lorsque la condition de Bragg est remplie. L'angle θ indique la direction des ondes incidentes et diffractées par rapport à la série de plans réticulaires et porte souvent le nom d'angle de brillance (figure 1).

$$\Delta = n\lambda \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{avec } n: \text{ordre de diffraction, } \lambda : \text{longueur d'onde}$$

d : écartement des plans réticulaires

Partie 1 : Réflexion de *Bragg*

Détermination de la constante de réseau d'un monocrystal

Objectif expérimental :

Etude de la réflexion de Bragg sur un monocrystal de NaCl et de LiF avec le rayonnement X caractéristique du molybdène.

Etude et comparaison de la réflexion de *Bragg* sur des monocristaux de LiF et de NaCl

Détermination de la constante de réseau a_0 du NaCl et du LiF.

Vérification de la loi de la réflexion de Bragg.

Données de l'expérience :

Le matériel de TP utilisé permet ici de détecter **uniquement les rayons diffractés par le plan (200)** (les réflexions sur les autres plans (hkl) étant malheureusement noyées sous le bruit de fond).

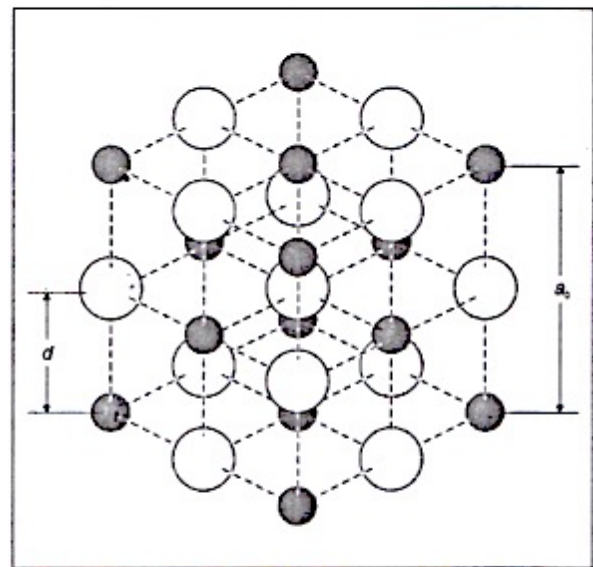


Figure 5 : représentation de la maille du NaCl ou LiF et distance interréticulaire d pour le plan (200) considéré dans le cadre du TP.

QUESTION (Y REpondre dans votre compte-rendu) :

Compte tenu des observations précédentes, montrer que la loi de Bragg peut ici s'écrire :

$$n\lambda = a_0 \sin \theta$$

avec a_0 le paramètre de maille (ou constante de réseau)

Montage :

Pour mettre les rayonnements X en évidence, on utilise un tube compteur de Geiger-Müller orienté avec le cristal dans un couplage 2θ par rapport au faisceau de rayons X incident; cela signifie que le tube compteur est à chaque fois tourné d'un angle deux fois plus grand que le cristal (figure 4). Le zéro $\theta = 0^\circ$ se caractérise ainsi par le fait que les plans réticulaires et l'axe du tube compteur sont orientés parallèlement au rayon X incident. Comme les plans réticulaires ne sont en général pas exactement parallèles à la surface du cristal, le calibrage du zéro doit être effectué individuellement pour chaque cristal.

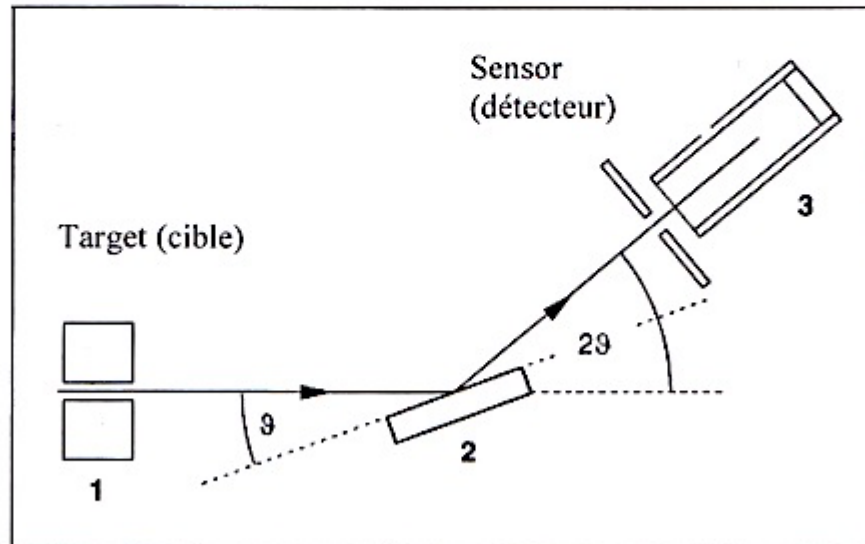


Figure 6 : Schéma de principe pour la diffraction de rayons X sur un monocristal et pour le couplage 2θ entre l'angle du tube compteur et l'angle de diffusion (angle de brillance)
1 collimateur, 2 monocristal, 3 tube compteur

Données

- l'**anode** utilisée ici pour générer les RX est en **molybdène** ;
- pour certaines mesures, vous aurez à utiliser un **filtre en zirconium** pour filtrer le rayonnement X.

TABLEAU 1 :

Énergie des niveaux électroniques (keV)	K	L _{III}	L _{II}	M _{III}
Molybdène	20,03	2,56	2,66	0,42
Zirconium	18,02			

Réalisation : Réflexion de Bragg sur un monocristal de LiF et NaCl :

– Régler la haute tension du tube $U = 35,0 \text{ kV}$ et le courant d'émission $I = 1,00 \text{ mA}$.

1- Vérification de la position zéro:

- Dans le mode «Coupled», tourner la cible avec le bouton de réglage Adjust jusqu'à $7,2^\circ$ pour le NaCl et $10,2^\circ$ pour le LiF.
- Enclencher la haute tension du tube avec le bouton poussoir HV on/off.
- Appuyer sur le mode «Sensor» et chercher manuellement le maximum du taux de comptage (premier maximum de réflexion de la raie K_α).
- Passer au mode «Target», chercher manuellement le nouveau maximum du taux de comptage.
- Vérifier par alternance dans les modes «Sensor» et «Target» si le maximum du taux de comptage a été bien trouvé.
- Dans le mode «Coupled», revenir en arrière d'exactly $7,2^\circ$ pour NaCl et de $10,2^\circ$ pour le LiF (éventuellement jusqu'à des valeurs négatives).
- Enregistrer la position de la cible et du capteur comme nouvelle «position zéro» en appuyant simultanément sur les boutons poussoirs Target, Coupled et Limits.

2- Relevé du spectre de diffraction:

- Lancer le programme «Appareil à rayons X», vérifier si l'appareil à rayons X est branché correctement et si besoin est, effacer des données de mesure existantes.
- Choisir un temps de mesure par pas angulaire $\Delta t = 10 \text{ s}$ et un pas de progression angulaire $\Delta\theta = 0,1^\circ$.
- Activer le bouton-poussoir Coupled pour le couplage 2θ de la cible et du capteur puis régler la valeur limite inférieure de l'angle de la cible sur 4° , la valeur limite supérieure sur 24° pour le NaCl et 34° pour le LiF.
- Ouvrir sur le PC le programme « Appareil à RX » onglet Bragg.
- Lancer la mesure et la transmission des données vers le PC avec le bouton-poussoir SCAN.
- Une fois la mesure terminée, enregistrer la série de mesures sous un nom approprié. (*Attention : l'acquisition prend environ 45 minutes*).
- Placer un filtre de Zirconium ($Z=40$) entre le collimateur et le monocristal. Refaire un enregistrement du spectre de diffraction pour l'ordre de diffraction $n=1$.

Exploitation :

Après avoir enregistré les deux séries de mesures (une pour le monocristal de LiF et l'autre pour le monocristal de NaCl) :

- Grâce au tableau 1, calculer les longueurs d'onde des rayons X K_α et K_β émis par le molybdène.
 - A partir du diffractogramme, relever les angles de diffraction et construire le tableau suivant :

θ	/	$\sin \theta$	/	raie diffractée (K_α ? K_β ?)	/	Valeur de n	/	$n\lambda$ (pm)
----------	---	---------------	---	---	---	---------------	---	-----------------
 - Calculer le rapport $R = \sin\theta(\text{raie } K_\alpha) / \sin\theta(\text{raie } K_\beta)$ pour chaque ordre de diffraction ($n=1, 2, 3, \dots$). Comparer avec ce qui est attendu d'après la loi de Bragg.
 - Montrer que l'écart entre les pics de diffraction des raies K_α et K_β augmente avec l'ordre de diffraction. S'appuyer sur la loi de Bragg.
 - Tracer la courbe $n\lambda = f(\sin\theta)$. Déterminer graphiquement la constante du réseau a_0 du NaCl et du LiF.
- On donne les valeurs des rayons ioniques : 68 pm (Li^+), 133 pm (F^-), 98 pm (Na^+), 181 pm (Cl^-).
Votre valeur calculée pour a_0 est-elle cohérente (bien observer l'agencement des plans (200)) ?
- Qu'obtient-on lorsque l'on place un filtre de Zr, pourquoi (s'aider du tableau 1) et quel en est l'intérêt ?

Partie 2: Méthode de Debye-Scherrer ou méthode des poudres

Objectif expérimental :

Etude d'un cliché de diffraction.

Détermination de la poudre.

Calcul de différents paramètres cristallins : distance réticulaire, paramètres de maille, mode du réseau.

Montage :

La chambre de Debye-Scherrer est le dispositif le plus simple permettant de faire de la diffraction sur poudre ou sur échantillon polycristallin. Il se compose d'une source monochromatique de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un film en forme de bande qui entoure le dispositif. Les rayons X sont diffractés sous la forme de cônes, qui laissent des traces en forme de cercle sur la bande. (figure 5)

Cette méthode consiste à réduire l'échantillon en poudre. Il y a alors une distribution statistique de cristallites ayant toutes les orientations possibles et, parmi ceux-ci, un grand nombre satisfont à la condition de Bragg. Pour une famille donnée, l'ensemble des faisceaux réfléchis constitue un cône dont l'axe est la direction des rayons incidents et dont le demi-angle au sommet est deux fois l'angle de Bragg. Les faisceaux réfléchis sont recueillis sur un film photographique placé dans la chambre cylindrique dont l'axe est perpendiculaire à la direction du faisceau incident. La mesure de la position des anneaux permet, à l'aide de la relation de Bragg, de calculer les distances réticulaires des différentes familles de plans réflecteurs. On peut en déduire les paramètres cristallins et le mode de réseau.

D'une manière générale, l'ensemble de ces distances réticulaires constitue une véritable fiche signalétique du matériau et permet son identification très rapide, même avec une quantité très faible de matière.

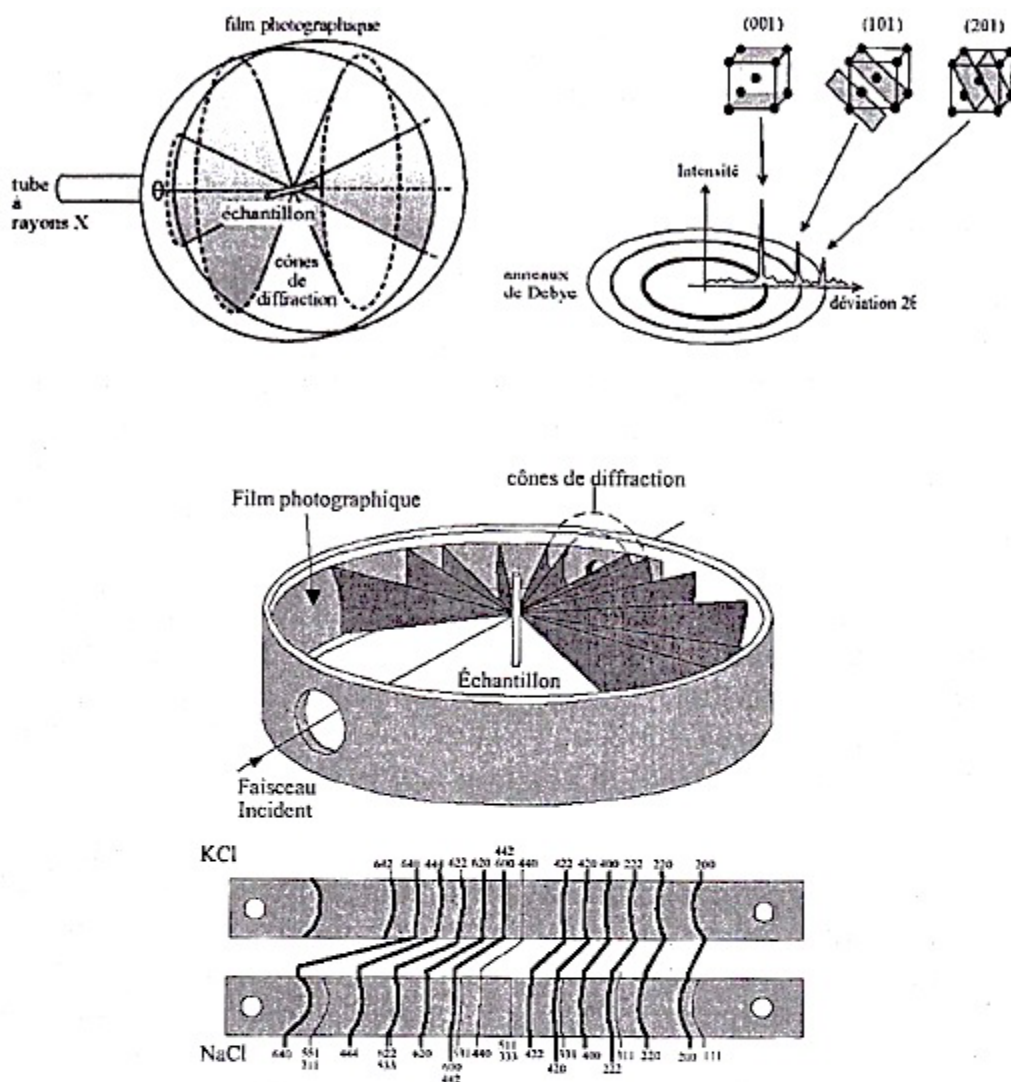


Figure 7: Visualisation des cônes de diffraction, chaque raie sur le film correspond à un plan atomique

Données de l'expérience :

- Le rayonnement X utilisé dans l'expérience est le rayonnement X caractéristique de la raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1.539 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$
- Le diamètre de la chambre de Debye Scherrer est : $D_{DS} = 5.735 \pm 0.002 \text{ cm}$
- Le tableau suivant donne les mesures expérimentales du diamètre des cercles obtenus sur le cliché de diffraction :

Raie	1	2	3	4	5	6	7	8	9
D +/- 0.5 mm	27.4	31.8	45.5	53.9	56.5	66.3	74.0	75.3	83.8
Intensité	faible	forte	forte	faible	forte	faible	faible	moyen	moyen

Les anneaux de diffractions observés correspondent tous au 1^{er} ordre de diffraction ($n=1$).

Données provenant du handbook [3] :

Poudre	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	$d_3(\text{\AA})$
Al	2.34	2.02	1.22
NaCl	2.82	1.99	1.63
LiF	2.01	2.33	1.42
TiN	2.12	2.44	1.50

Tableau 2 : Distances interréticulaires des plans (hkl) correspondants aux **3 premières raies de diffraction les plus intenses**.

Analyse du cliché :

- 1- Déterminer les angles θ correspondant aux différentes raies. Calculer les incertitudes de chacun des angles.
- 2- En déduire les valeurs d_{hkl} correspondant à l'aide de la loi de Bragg. Calculer les incertitudes. Déterminer la nature de la poudre.
- 3- La maille de l'élément étudié est cubique, mais on hésite entre le réseau CC ou CFC. Pour trancher, on propose la méthode suivante :
 - Construire un premier tableau faisant apparaître quels sont les indices de Miller (hkl) des neufs premiers plans diffractant dans le cas d'un réseau CC et d'un réseau CFC.
 - Construire un second tableau comparant les valeurs des rapports de distance interréticulaire d_1/d_2 , d_2/d_3 et d_1/d_3 pour la poudre (données du Handbook), le CC, le CFC.
 - Conclure sur le type de réseau auquel correspond la poudre, et sur les valeurs (hkl) des plans de diffractions correspondant aux 9 anneaux.
- 4- Déterminer le paramètre de maille et son incertitude.