
TP diffraction des rayons X

Auteurs :

Vincent MARAIS
Yanis MAURICE

Superviseur :

M. Lao



Table des matières

1	Introduction	1
2	Résultats	1
2.1	Réflexion de Bragg	1
2.1.1	Calcul des longueur d'onde des raies K_α et K_β émis par le molybdène . .	1
2.1.2	Mesure de l'intensité (I) en fonction de l'angle (θ) :	2
2.2	Méthode de Debye-Scherrer ou méthode des poudres	8
2.2.1	Principe de la méthode de Debye-Scherrer	8
2.2.2	Incertitudes lié à la méthode de Debye-Scherrer	9
2.2.3	Détermination du réseau	10
2.2.4	Paramètre de maille	11
3	Conclusion	13
4	Annexes	14
4.1	Loi de Bragg	14
4.2	Incertitude	14
4.3	Programme Python	15

Table des figures

1	Photo du système de diffraction des rayons X avec (1) : collimateur, (2) : filtre de Zn, (3) : monocristal de NaCl, (4) : tube compteur, (5) : angle θ , (6) : rayon X, (7) : plan (200) du monocristal de NaCl	2
2	Maille de NaCl de paramètre de maille a_0 , $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$: base directe du réseau réel de la maille de NaCl.	3
3	Spectre en intensité du monocristal en fonction de l'angle β équivalent à l'angle θ de la figure 1 courbe noir : Spectre sans le filtre Zn , courbe rouge : Spectre avec le filtre Zn	4
4	Courbe de tendance de $n \times \lambda(\text{pm})$ et fonction de $\sin(\theta)$	5
5	Plan (200) du monocristal de NaCl vu de dessus, r_{Na^+} : rayon du cation Na^+ , r_{Cl^-} : rayon de l'anion Cl^-	6
6	Méthode de Debye-Scherrer, (1) : système {fente + collimateur}, (2) : poudre de l'élément à analyser , (3) : film , RX : rayon X, R_{DS} : rayon de la chambre de Debye-Scherrer	8
7	Programme Python de la courbe de tendance de $n \times \lambda$ en fonction de $\sin(\theta)$. . .	15

Liste des tableaux

1	Énergies des niveaux électroniques du molybdène et du zirconium	1
2	Longueurs d'onde des rayons X émis par le molybdène lors transition électronique K_α et K_β	2
3	Pics de diffractions et d'interférences du cristal NaCl sur le plan (200)	4
4	R en fonction de n	7
5	Angles de diffraction des plans (hkl) avec leurs incertitudes respectives	9
6	Distances interréticulaires des plans (hkl) avec leurs incertitudes respectives . . .	10
7	Listes des plans diffractants pour la structure (CC) et (CFC) (marqué d'un OK) . . .	11
8	Comparaison des rapport des distances inter-réticulaires d_1/d_2 , d_2/d_3 et d_1/d_3 pour la poudre à celle du Handbook	11

1. Introduction

Durant ce TP, nous avons été introduits à deux méthodes de diffraction des rayons X pour pouvoir étudier la composition d'un matériau.

Objectifs du TP :

Partie 1 : Réflexion de Bragg :

- Étude de la réflexion de Bragg sur un monocristal de NaCl et de LiF avec le rayonnement X caractéristique du molybdène.
- Détermination de la constante de réseau a_0 du NaCl et du LiF.
- Vérification de la loi de la réflexion de Bragg.

Partie 2 : Méthode de Debye-Scherrer :

- Étude d'un cliché de diffraction.
- Détermination de la poudre.
- Calcul de différents paramètres cristallins : distance réticulaire, paramètres de maille, mode de réseau.

2. Résultats

2.1 Réflexion de Bragg

2.1.1 Calcul des longueur d'onde des raies K_α et K_β émis par le molybdène

Tout d'abord, en utilisant le tableau 1, nous pouvons déduire l'énergie du photon émis par la transition électronique $\Delta E(eV)$.

Energie des niveaux électroniques (keV)	K	L_{III}	L_{II}	M_{III}
Molybdène	20.03	2.56	2.66	0.42
Zirconium	18.02			

TABLE 1 – Énergies des niveaux électroniques du molybdène et du zirconium

Exemple pour la transition électronique $L_{III} \rightarrow K$ pour le molybdène, on a :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(K) - E(L_{III}) \\ &= 20.06 - 2.56 \\ &= 17.47keV\end{aligned}$$

Ensuite, en appliquant l'équation 1, on obtient la longueur d'onde du photon émit lors d'une transition électronique.

$$\Delta E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (1)$$

Et enfin, on réalise le tableau 2.

Transition	Energie (keV)	Longueur d'onde
$L_{\text{III}} \rightarrow K$ (K_{α_1})	17.47	0.709 Å
$L_{\text{II}} \rightarrow K$ (K_{α_2})	17.37	0.713 Å
$M_{\text{III}} \rightarrow K$ (K_{β})	19.61	0.632 Å

TABLE 2 – Longueurs d'onde des rayons X émis par le molybdène lors transition électronique K_{α} et K_{β}

2.1.2 Mesure de l'intensité (I) en fonction de l'angle (θ) :

Dans cette partie, nous allons analyser le plan (200) un monocristal de NaCl à l'aide d'un système de diffraction des rayons X (figure 1)

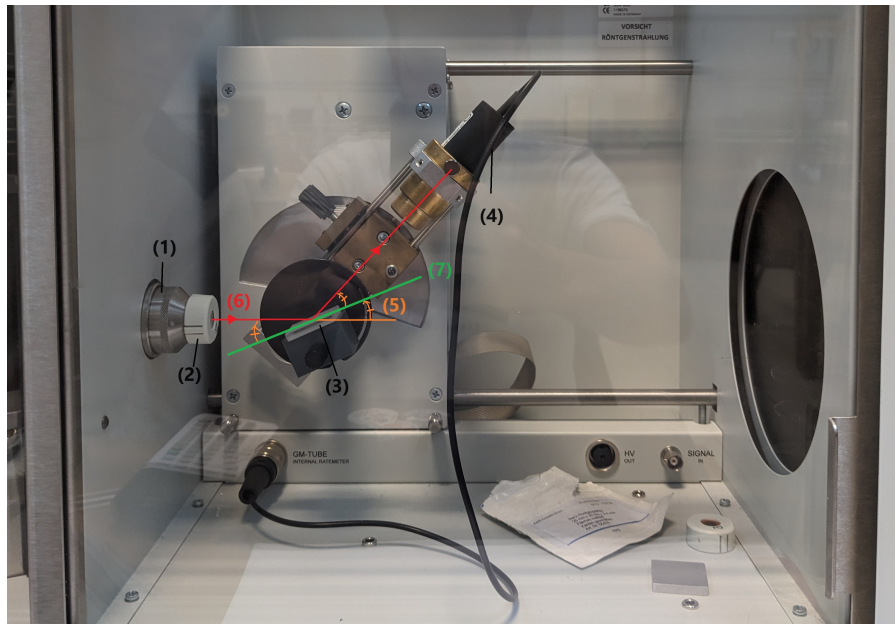


FIGURE 1 – Photo du système de diffraction des rayons X avec (1) : collimateur, (2) : filtre de Zn, (3) : monocristal de NaCl, (4) : tube compteur, (5) : angle θ , (6) : rayon X, (7) : plan (200) du monocristal de NaCl

Pour analyser le plan (200) du monocristal NaCl, le système de diffraction des rayons X déplace le système {tube compteur + monocristal} d'un angle θ . Pour notre analyse, nous aurons θ compris dans l'intervalle $[4^\circ, 24^\circ]$ avec un pas de $\Delta\theta = 0.1^\circ$.

L'objectif de cette partie est déterminer le paramètre de maille a_0 de la maille de NaCl représentée sur le figure 2

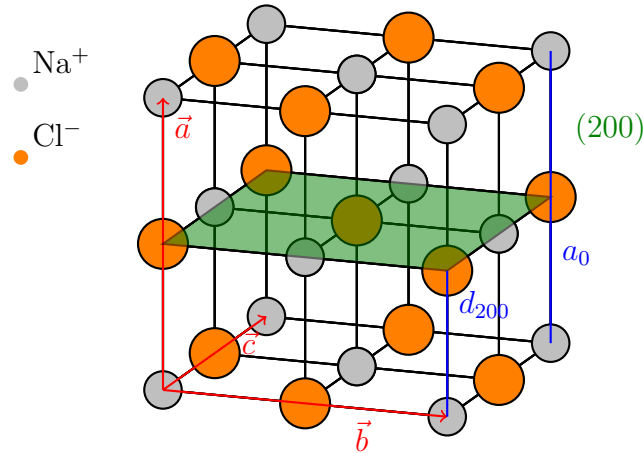


FIGURE 2 – Maille de NaCl de paramètre de maille a_0 , $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$: base directe du réseau réel de la maille de NaCl.

Interprétation avant expérience

Dans un premier temps, nous pouvons affirmer que nous obtenons directement une transition K_β , car la longueur d'onde émise par le photon lors de cette transition est la plus courte par rapport à celle émise lors d'une transition K_{α_1} ou K_{α_2} , conformément à la loi de Bragg (équation 24). La nécessité d'un angle faible pour la raie K_β justifie donc que la première raie observée est bien une K_β .

Dans un second temps, nous avons l'angle θ_{K_β} pour la première raie de K_β et θ_2 pour l'angle de la seconde raie. Or, nous pouvons établir l'inégalité suivante :

$$\theta_2 < 2\theta_{K_\beta} \quad (2)$$

Par conséquent, d'après la loi de Bragg (équation 24) et l'inégalité 2, nous n'avons pas atteint la raie K_β où $n = 2$. Nécessairement, nous observons la raie K_α sur la figure 3.

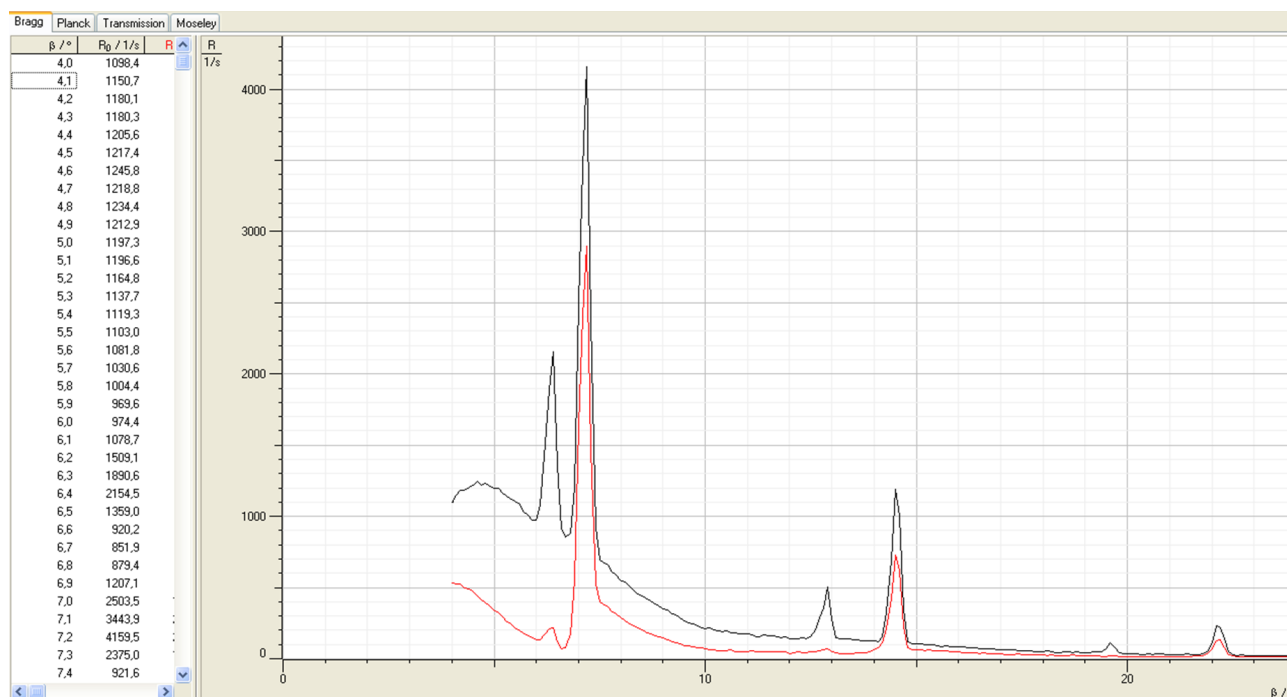


FIGURE 3 – Spectre en intensité du monocristal en fonction de l'angle β équivalent à l'angle θ de la figure 1 **courbe noir** : Spectre sans le filtre Zn , **courbe rouge** : Spectre avec le filtre Zn

Nous parlons de spectre en intensité avec l'intensité du rayon X incident en proportionnel aux nombre de coup par second comptabilisé par le tube de comptage présent sur la figure 1.

D'autre part, en observant la figure 3, nous obtenons le tableau 3.

θ (°)	$\sin(\theta)$	K_α ? ou K_β ?	n	$n \times \lambda$ (pm)
6.4	0.111	K_β	1	63.2
7.2	0.125	K_α	1	70.9
12.9	0.223	K_β	2	126.4
14.5	0.250	K_α	2	141.8
19.6	0.335	K_β	3	189.6
22.1	0.376	K_α	3	212.7

TABLE 3 – Pics de diffractions et d'interférences du cristal NaCl sur le plan (200)

De cela on trace la figure 4 et l'aide du programme Python (cf figure 7)

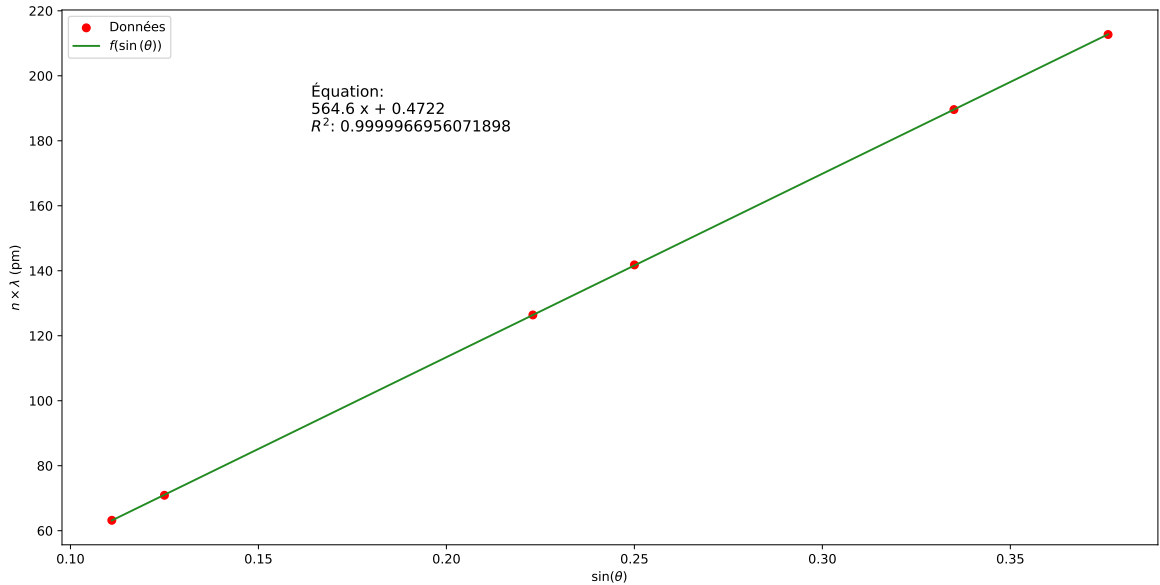


FIGURE 4 – Courbe de tendance de $n \times \lambda$ (pm) et fonction de $\sin(\theta)$

Ensuite de cette courbe nous pouvons déduire le paramètre de maille a_0 du monocristal car d'après la figure 2 on a :

$$a_0 = 2d_{200} \quad (3)$$

De plus, si on applique la loi de Bragg (équation 24) au plan (200) du monocristal de NaCl, on obtient :

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{200}} \quad (4)$$

Donc, d'après 3 l'équation 4 devient :

$$n \times \lambda = a_0 \sin(\theta) \quad (5)$$

Donc d'après l'équation 5, a_0 est le coefficient directeur de la courbe de tendance tracer sur la figure 4, on en déduit donc :

$$\boxed{a_0 = 564.6 \text{ pm}} \quad (6)$$

Vérification : Si on représente le plan (200) du monocristal de NaCl vue de dessus on obtient la figure 5

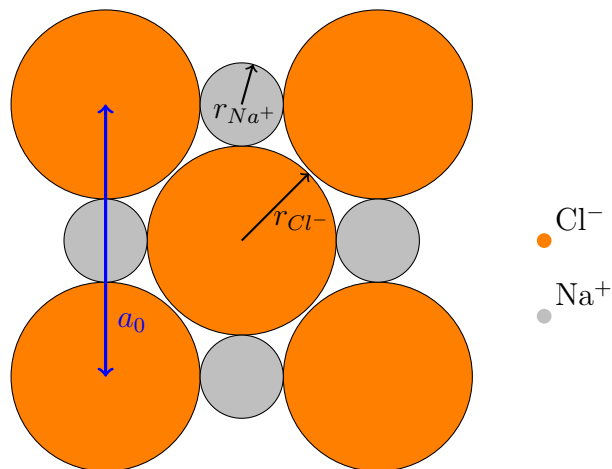


FIGURE 5 – Plan (200) du monocristal de NaCl vu de dessus, r_{Na^+} : rayon du cation Na^+ , r_{Cl^-} : rayon de l'anion Cl^-

D'après la figure 5, on en déduit que :

$$a_0 = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-} \quad (7)$$

avec

- $r_{Na^+} = 98 \text{ pm}$
- $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$

Application numérique :

$$a_0 = 558 \text{ pm} \quad (8)$$

On a un écart de $\pm 6.6 \text{ pm}$, soit une de erreur de 1.1 %

Interprétation :

D'après la figure 4 nous obtenons une courbe de tendance de la forme :

$$ax + b \quad (9)$$

où :

- $a = 564.6 \text{ pm}$
- $b = 0.4722 \text{ pm}$

Ainsi, cela signifie que lorsque nous avons un rayon X qui arrive de manière colinéaire au plan (200) avec un angle $\theta = 0^\circ$, nous obtenons $n \times \lambda = 0.4722 \text{ pm}$. Il en résulte qu'il existe un rayon X diffracté par le plan (200), ce qui semble incohérent. Cependant, il est possible d'admettre une certaine incertitude sur l'angle θ , ce qui expliquerait pourquoi notre valeur de b n'est pas nulle.

On calcule le rapport pour chaque ordre de diffraction n :

$$R = \frac{\sin(\theta_{K_\alpha})}{\sin(\theta_{K_\beta})} \quad (10)$$

L'intérêt du filtre de Zn consiste à supprimer les raies présentant la plus forte énergie. Dans le cas d'une analyse plus complexe de plusieurs plans du cristal, cela nous permet de réduire la quantité d'informations reçues par le logiciel et facilite ainsi l'interprétation de la courbe obtenue. K_β à une énergie supérieure à l'énergie des électrons de cœurs K en comme le filtre de Zn diminue l'énergie de l'électron qu'il transmet donc on favorise le pic de K_α .

R	n
1.126	1
1.121	2
1.122	3

TABLE 4 – R en fonction de n

2.2 Méthode de Debye-Scherrer ou méthode des poudres

2.2.1 Principe de la méthode de Debye-Scherrer

La méthode de Debye-Scherrer est utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un matériau. Elle consiste à diriger un faisceau de rayons X monochromatiques sur un échantillon cristallin, ce qui provoque la diffraction des rayons X par les plans du réseau cristallin. En mesurant les angles de diffraction sur le film, on peut déterminer les distances interatomiques et la structure cristalline de l'échantillon.

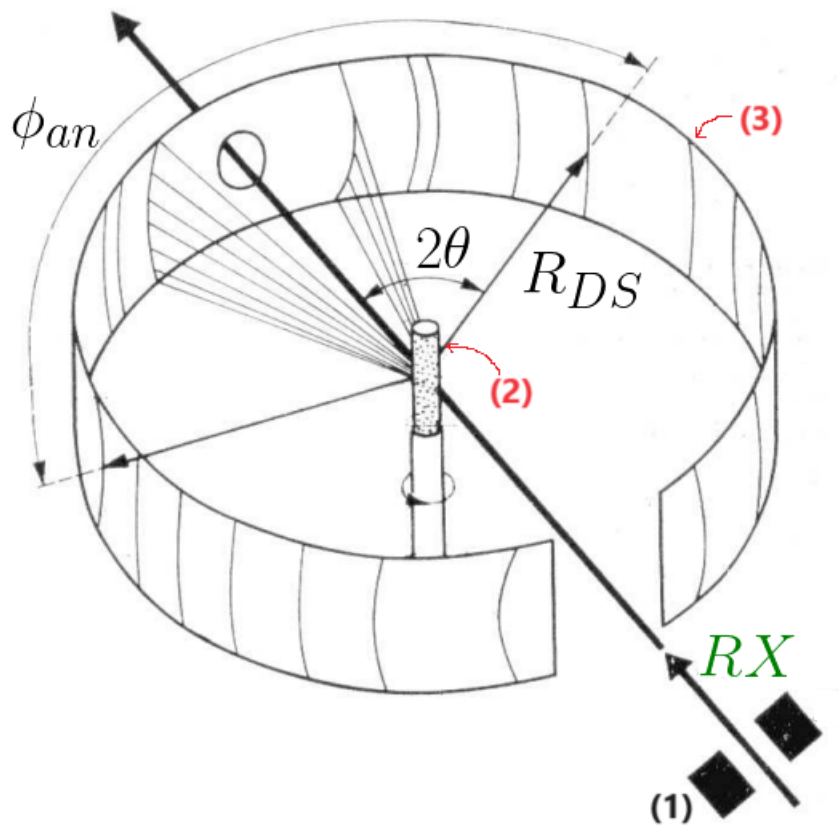


FIGURE 6 – Méthode de Debye-Scherrer, (1) : système {fente + collimateur}, (2) : poudre de l'élément à analyser, (3) : film, RX : rayon X, R_{DS} : rayon de la chambre de Debye-Scherrer

2.2.2 Incertitudes lié à la méthode de Debye-Scherrer

Cette méthode comporte plusieurs sources d'erreurs. La première provient d'un mauvais centrage de l'échantillon par rapport à l'axe optique du système {fente + collimateur}, ce qui engendre une incertitude sur l'angle θ . Pour le calcul de l'incertitude de θ nous utiliserons les incertitudes de type B appliquer à notre étude (équation 11) :

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\phi_{an}}{\phi_{an}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\phi_{DS}}{\phi_{DS}}\right)^2} \quad (11)$$

où :

- ϕ_{an} : diamètres des anneaux perçu sur le film ;
- ΔA : l'incertitude sur la grandeur physique A ;
- ϕ_{DS} : diamètre de la chambre de Debye-Scherrer.
- $\theta = \frac{\phi_{an}}{2\phi_{DS}}$

D'après l'énoncé de TP, on a :

$$\Delta\phi_{an} = \pm 0.5 \text{ mm} / \Delta\phi_{DS} = 0.002 \text{ cm} \quad (12)$$

On obtient donc le tableau 5 :

Raie	ϕ_{an} (mm)	θ (°)	$\Delta\theta$ (°)	ϕ_{DS} (cm)
1	27.4	0.238	0.02	57.35
2	31.8	0.277	0.02	57.35
3	45.5	0.396	0.01	57.35
4	53.9	0.469	0.009	57.35
5	56.5	0.492	0.009	57.35
6	66.3	0.492	0.008	57.35
7	74	0.645	0.007	57.35
8	75.5	0.658	0.007	57.35
9	83.8	0.730	0.006	57.35

TABLE 5 – Angles de diffraction des plans (hkl) avec leurs incertitudes respectives

De même il y aura une incertitude sur d_{hkl} on la calcul donc en appliquant l'équation 25 :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\theta}{\tan(\theta)}\right)^2} \quad (13)$$

De plus, d'après l'énoncé de TP, on a :

$$\lambda = 1.539\text{\AA} / \Delta\lambda = 0.001\text{\AA} \quad (14)$$

Cela nous permet d'avoir le tableau 6

Raie	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$\Delta d_{hkl}(\text{\AA})$
1	3.252	0.02
2	2.811	0.02
3	1.992	0.01
4	1.699	0.009
5	1.627	0.008
6	1.408	0.007
7	1.280	0.006
8	1.258	0.006
9	1.153	0.005

TABLE 6 – Distances interréticulaires des plans (hkl) avec leurs incertitudes respectives

D'après l'énoncé de TP, nous avons une forte intensité lumineuse pour les raies (2, 3, 5). Par conséquent, en se référant au tableau 6, nous avons les valeurs suivantes :

$$d_1 = 2.811 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad d_2 = 1.992 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad d_5 = 1.627 \text{ \AA} \pm 0.008 \text{ \AA} \quad (15)$$

Ces valeurs de (d_1, d_2, d_5) correspondent aux valeurs lié au NaCl donné par le Handbook, donc nous avons **présence de NaCl dans la poudre**.

2.2.3 Détermination du réseau

On sait, d'après l'énoncé de TP, que la maille de l'élément étudié est cubique. Notre objectif est alors de déterminer si cette maille présente une structure cubique faces centrées (CFC) ou une structure cubique centrée (CC).

Dans le cas d'une maille (CC), les indices de Miller (hkl) doivent vérifier la condition suivante afin que l'on observe le phénomène de diffraction :

$$\forall (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3, h, k, l \text{ ont la même parité}$$

pour une maille (CFC) les indices de Miller (hkl) doivent vérifier la condition :

$$\forall (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3, h + k + l = 2n, n \in \mathbb{N} \quad (16)$$

Le tableau 7 répertorie les neuf premiers plans diffractants pour la structure (CC) et (CFC).

Indice plans (hkl)	$N = h^2 + k^2 + l^2$	(CFC)	(CC)
1 0 0	1	X	X
1 1 0	2	OK	X
1 1 1	3	X	OK
2 0 0	4	OK	OK
2 1 0	5	X	X
2 1 1	6	OK	X
2 2 0	8	OK	OK
3 0 0	9	X	X
3 1 0	10	OK	X
3 1 1	11	X	OK
2 2 2	12	OK	OK

TABLE 7 – Listes des plans diffractants pour la structure (CC) et (CFC) (marqué d'un **OK**)

Le tableau 8 est construit afin de comparer les distances interréticulaires d_1/d_2 , d_2/d_3 et d_1/d_3 pour la poudre, pour les deux mailles (CC) et (CFC).

Rapport d_{hkl} (CC)	Rapport d_{hkl} (CFC)	Données du Handbook (NaCl)
$\frac{d_{200}}{d_{211}} = 1.225$	$\frac{d_{200}}{d_{220}} = 1.414$	$\frac{d_1}{d_2} = 1.417$
$\frac{d_{211}}{d_{310}} = 1.291$	$\frac{d_{220}}{d_{222}} = 1.224$	$\frac{d_2}{d_3} = 1.221$
$\frac{d_{200}}{d_{310}} = 1.581$	$\frac{d_{200}}{d_{222}} = 1.732$	$\frac{d_1}{d_3} = 1.730$

TABLE 8 – Comparaison des rapport des distances inter-réticulaires d_1/d_2 , d_2/d_3 et d_1/d_3 pour la poudre à celle du Handbook

Après analyse du tableau 8 nous remarquons qu'il y a forte correspondance avec la **maille (CFC)**.

2.2.4 Paramètre de maille

On a par définition :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{r}_{hkl}^*\|}, \vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (17)$$

où : $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ est la base du réseau réciproque de la maille étudié.

Or, pour une structure CFC, on a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (18)$$

où : a est le paramètre de maille du cristal étudié.

En prenant le deuxième anneau, on obtient :

$$d_2 = d_{200} = 2,82 \text{ \AA} \quad (19)$$

De l'équation 19 et 18 on en déduit donc :

$$a = \sqrt{2}d_{200} = 5.64 \text{ \AA} \quad (20)$$

Du fait qu'il n'y a pas d'erreur sur N , on a :

$$\Delta a = \frac{\Delta d}{d} \quad (21)$$

Or d'après le tableau 6 :

$$\Delta d_{200} = 0.02 \text{ \AA} \quad (22)$$

Finalement, le paramètre de maille du réseau cubique face centrée de la poudre NaCl est :

$$\boxed{a = 5.64 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}} \quad (23)$$

3. Conclusion

En résumé, au cours de ce TP, nous avons examiné deux techniques utilisant la diffraction des rayons X pour déterminer les caractéristiques cristallines d'un échantillon. La première méthode consiste à étudier la réflexion de Bragg, que nous avons appliquée à un monocristal, tandis que la seconde méthode, connue sous le nom de méthode de Debye-Scherrer ou méthode des poudres, a été employée. Grâce à ces méthodes, nous sommes en mesure d'identifier le matériau présent, son réseau cristallin, ainsi que le paramètre de maille.

4. Annexes

4.1 Loi de Bragg

La loi de Bragg pour le plan (hkl) du cristal étudié, nous donne :

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (24)$$

où :

- $(h, k, l) \in \mathbb{Z}^3$: indice de Miller ;
- (hkl) : plan réticulaire du cristal étudié ;
- d_{hkl} : distance interréticulaire ;
- θ : l'angle de diffraction du rayon X sur le plan (hkl) du cristal étudié en $^\circ$;
- $n \in \mathbb{N}$: l'ordre de diffraction ;
- λ : longueur d'onde du rayon X diffracté (\AA).

4.2 Incertitude

Soit une grandeur physique f qui dépend des grandeurs physique (x, y, \dots)

La formule de propagation des erreurs nous donne l'incertitude de f :

$$\Delta f(x, y, \dots) = \sqrt{(\Delta x)^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + (\Delta y)^2 \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 + \dots} \quad (25)$$

4.3 Programme Python

La figure 7 donne le programme Python utilisé pour réaliser la courbe de tendance de $n \times \lambda$ en fonction de $\sin(\theta)$

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from sklearn.metrics import r2_score

# Les données
sin_theta = np.array([0.111, 0.125, 0.223, 0.25, 0.335, 0.376])
n_lambda = np.array([63.2, 70.9, 126.4, 141.8, 189.6, 212.7])

# Créer un modèle de régression linéaire
coefficients = np.polyfit(sin_theta, n_lambda, 1) # 1 pour une régression linéaire => droite
polynome = np.poly1d(coefficients)

y_new = polynome(sin_theta)

# R^2
r2 = r2_score(n_lambda, y_new)

#La courbe de tendance
plt.scatter(sin_theta, n_lambda, color='red', label='Données')
plt.plot(sin_theta, y_new, color='forestgreen', label=r'$f(\sin(\theta))$')
plt.xlabel(r'$\sin(\theta)$')
plt.ylabel(r'$n \times \lambda$ (pm)')

pos_x = sin_theta.min() + (sin_theta.max() - sin_theta.min()) * 0.2
pos_y = n_lambda.max() - (n_lambda.max() - n_lambda.min()) * 0.2

plt.text(pos_x, pos_y, f'Équation: {polynome}\nR^2: {r2}', fontsize=12)
plt.legend()
plt.show()
```

FIGURE 7 – Programme Python de la courbe de tendance de $n \times \lambda$ en fonction de $\sin(\theta)$