



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et technologie
Département génie mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Métallurgie

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Mabrouk BOURENNANE

Le : lundi 27 juin 2022

Les techniques de la DRX utilisées dans la caractérisation des structures cristallines

Jury :

Pr.	Zakaria BOUMERZOUG	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	Mounir DJELLAB	MCA	Université de Biskra	Examineur
Dr.	Salim MESSAOUDI	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021- 2022

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force, la patience, la santé et l'énergie pour compléter ce mémoire.

J'ai le plaisir de remercier tous ceux qui m'ont aidé à rédiger ce mémoire et qui ont contribué au succès de cette année universitaire.

Merci à mon encadreur, Dr. Salim MESSAOUDI, pour toute sa patience et le temps qu'il m'a donné.

Merci aux messieurs les jurys d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, je remercie très sincèrement ma famille et mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans la réalisation de ce mémoire.

(BEN-AMEUR Med Cherif, GHERIANI Younes, DJIMAOUI Nour El Imene, MERBBAH Asma).

Un grand merci à tous.

DEDICACES

Je dédie ce travail à ma mère la plus chère à mon cœur qui m'a toujours encouragée. Que dieu la garde et les préserve, et à mon père qui m'a soutenu.

A l'âme de ma sœur Hassina dans sa tombe.

A mon frère.

A mes sœurs.

A toute la famille BOURENNANE et ZERDOUM.

A tous mes amis et à tous mes collègues de la promotion de métallurgie 2021
/2022.

A toute la famille bourgeoise.

A toutes les personnes qui d'une manière ou d'une autre, ont participé à la réalisation de ce travail.

Que dieu accepte mon travail.

TABLE DES MATIERE

LISTE DES FIGURES
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES RAYONS X.....	2
I.1 HISTORIQUE	2
I.2 NATURE DES RAYONS X.....	2
I.3 SOURCE DES RAYONS X.....	3
I.4 PRODUCTION DES RAYONS X.....	4
I.4.1. Principe de production	4
I.4.2. Tube à rayon x	4
I.5 SPECTRE D'UNE ANTICATHODE	5
I.5.1 Spectre continu	6
I.5.2 Spectre des raies	6
I.6 INTERACTION RAYONS X-MATIERE.....	8
I.6.1. Effet photoélectrique.....	9
I.6.2. L'Effet Compton.....	10
I.6.3. Production de paires (matérialisation(.....	10
I.7 DETECTION DES RAYONS X.....	11
I.7.1. Écrans fluorescents	11
I.7.2. Films photographiques	11
I.7.3. Détecteurs ponctuels	11
I.7.3.1. Compteurs à gaz	11

I.7.4.	Les détecteurs solides	13
I.7.4.1.	Compteurs à scintillation.....	13
I.7.4.2.	Détecteur à semi-conducteur.....	13
I.7.4.3.	Détecteurs CCD	13
I.7.5.	Optique des rayons x.....	14
I.8	LE MONOCHROMATEUR DES RX.....	14
I.9	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	15
I.10	BIBLIOGRAPHIE	16
CHAPITRE II : DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA MATIERE CRISTALLISEE		17
II.1.	DIFFUSION DES RAYONS X	17
II.2.	DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN ELECTRON	17
II.3.	DIFFUSION INCOHERENTE OU DIFFUSION COMPTON	17
II.4.	DIFFUSION COHERENTE OU DIFFUSION THOMSON.....	18
II.5.	FACTEUR DE POLARISATION (THOMSON(.....	19
II.6.	DIFFUSION PAR DEUX ELECTRONS OU PLUS	20
II.7.	DIFFUSION PAR UN ATOME	21
II.8.	DIFFRACTION PAR UNE STRUCTURE PERIODIQUE.....	22
II.8.1.	Conditions de Laue	22
II.8.2.	Loi de Bragg.....	25
II.8.3.	Construction d'Ewald.....	29
II.9.	FACTEUR DE STRUCTURE ET DENSITE ELECTRONIQUE.....	31

II.10. BIBLIOGRAPHIE	33
CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES DE LA DIFFRACTION	34
III.1. METHODE DE CRISTAL UNIQUE	34
III.1.1. La méthode de Laue	34
III.1.1.1. Principe de la méthode	37
III.1.1.2. Réalisation expérimentale.....	38
III.1.1.3. Particularités des diagrammes de Laue.....	39
III.1.1.4. Application de la méthode de Laue	40
III.1.2. La méthode du cristal tournant.....	43
III.1.2.1. Principe et dispositif expérimental.....	47
III.1.2.2. Détermination du paramètre de la rangé de rotation	47
III.1.3. Cristal oscillant.....	48
III.1.4. Le diffractomètre a monocristal.....	50
III.2. LA METHODE DES POUDRES	51
III.2.1. La méthode des poudres	51
III.2.2. Principe de la méthode.....	51
III.2.3. La technique Debye-Scherrer	54
III.2.4. Les méthodes par focalisation	55
III.2.4.1. Montage par réflexion ou chambre de Seeman-Bohlin	55
III.2.4.2. Montage par Transmission	57
III.2.5. Application des méthodes des poudres	59
III.2.5.1. Identification des composées cristallisés	59
III.2.5.2. Identification des substances solides.....	62
III.2.5.3. Analyse quantitative de composées cristallisés.....	63
III.2.5.4. Étude de textures.....	63

III.2.5.5. Détermination des structures	64
III.3. BIBLIOGRAPHIE	66
APPLICATION	67
IV.1. INTRODUCTION	67
IV.2. MATERIAU ETUDIE	67
IV.2.1. File machine	67
IV.2.2. File déformé 1.....	67
IV.2.3. File déformé 2	67
IV.3. Taux de déformation	68
IV.4. Discussion	68
CONCLUSION GENERALE.....	69

Résumé

LISTE DES FIGURES

FIGURE	CHAPITRE I	PAGE
Figure I.1	Schéma d'un tube à rayons X. : Collision d'un photon et d'un électron	5
Figure I.2	spectre de l'anticathode.	5
Figure I.3	schéma spectre de raies.	7
Figure I.4	Schéma de l'effet photoélectrique.	9
Figure I.5	Effet Compton, l'électron externe est éjecté et le photon est dévié avec perte d'énergie.	10
Figure I.6	schéma de principe du tube Geiger-Muller.	12

FIGURE	CHAPITRE II	PAGE
Figure II.1	Collision d'un photon et d'un électron	18
Figure II.2	Diffusion cohérente des rayons X par un électron	19
Figure II.3	Dérivation du facteur de Polarisation	20
Figure II.4	La diffusion combinée à deux centres O et A ; \mathbf{s}_0 et \mathbf{s} sont des vecteurs unitaires dans les faisceaux incidents et dispersés, respectivement ; δv est un petit élément de volume à A	21
Figure II.5	Diffusion des rayons X par un atome.	22
Figure II.6	Diffraction à partir d'une rangée de dispersion centres, d'espacement b le long de l'axe y .	23
Figure II.7	Plusieurs ordres de diffraction peuvent survenir à partir d'une rangée de centres de diffusion, pour une valeur donnée de ϕ_2 , correspondant aux valeurs intégrales pour k .	23
Figure II.8	Illustration des conditions de Laue	24
Figure II.9	diffraction à partir d'une seule rangée d'atomes	25
Figure II.10	La différence de longueur de trajet entre les rayons 1S et 3S est identique à celle entre les rayons 1S et 2S.	26
Figure II.11	(a) diffraction des rayons X par un cristal (b) réflexion à partir de plans de réseau successifs	28

Figure II.12	Loi de Bragg, réflexion par les plans atomiques.	30
Figure II.13	Sphère d'Ewald.	31

FIGURE	CHAPITRE III	PAGE
Figure III.1	La méthode de Laue.	34
Figure III.2	Représentation de la méthode de Laue à l'aide de la construction d'Ewald.	35
Figure III.3	Méthode de Laue représentée par l'intersection d'une sphère de rayon 1 avec un ensemble de réseaux $\lambda (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$	36
Figure III.4	Méthode de Laue. a) Diffraction par réflexion. b) Diffraction par transmission.	37
Figure III.5	Dispositif expérimental pour la méthode de Laue.	38
Figure III.6	Cristal Pm3m avec axe 3// au faisceau. Spectre direct théorique.	40
Figure III.7	projection centrale du réseau réciproque.	42
Figure III.8	La méthode du cristal tournant.	44
Figure III.9	Méthode du cristal tournant, espace réciproque.	45
Figure III.10	Méthode du cristal tournant, dispositif expérimental.	46
Figure III.11	Diagramme de diffraction obtenu par la méthode du cristal tournant	47
Figure III.12	Déréglage dans le plan.	49
Figure III.13	cônes de diffraction $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$.	52
Figure III.14	diffraction par une poudre.	53
Figure III.15	cônes de diffraction par une poudre.	53
Figure III.16	a) Montage Debye-Scherrer. b) Film Debye-Scherrer d'un cristal cubique face centrées.	54
Figure III.17	chambre de diffraction par réflexion.	55
Figure III.18	principe du diffractomètre de poudre.	56
Figure III.19	principe du monochromateur.	57

Figure III.20	principe de la focalisation par transmission.	58
Figure III.21	Chambre Guinier-De Wolf.	59
Figure III.22	Reproduction d'une carte du fichier J.C.P.D.S.	60
Figure III.23	Zones d'une carte du fichier J.C.P.D.S	61

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis son apparition dans le début du 17^{ème} siècle, la cristallographie a suscité un intérêt continu de la part des scientifiques et des chercheurs pendant environ trois siècles. Mais c'est après la découverte des rayons X en fin du 19^{ème} siècle et leurs tests sur les cristaux que cette discipline a pris de l'ampleur, et par la suite, fut rebaptisée radiocristallographie. Et depuis, les techniques d'analyse et les instruments de mesures fondés sur la diffraction des rayons X n'ont cessé d'être développées pour nous permettre d'avoir le plus possible d'informations sur les matériaux.

La radiocristallographie est devenue une discipline à part entière connue comme une technique d'indentification, d'analyse et de caractérisation non destructive. Elle est basée sur la diffusion cohérente des rayons X de longueur d'onde extrêmement petite (0,5Å-2,5Å) qui peuvent permettre de discerner les détails les plus infimes au niveau atomique et structural des cristaux. Ces informations sont avérées être très utiles pour l'identification, l'interprétation que pour le développement des matériaux. Aujourd'hui, elle est largement exploitée par beaucoup de disciplines comme : la science des matériaux, la géologie et la biologie.

Ce travail est une simple synthèse bibliographique des principales techniques de la DRX qui traitent le développement de la radiocristallographie utilisées uniquement pour l'analyse structurale des cristaux.

Ce manuscrit contient trois chapitres :

- Chapitre I : Généralités sur les rayons X,
- Chapitre II : Diffraction des rayons X par la matière cristalline,
- Chapitre III : Méthode expérimentales de la diffraction,

Une petite application sur la mesure de la déformation cristalline,

Et se termine par une conclusion générale.

***GENERALITES SUR LES
RAYONS X***

Chapitre I : Généralités sur les rayons X

I.1 Historique

La science de la cristallographie concerne les modèles cristallographiques, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques.

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIXe siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière (**Rousseau, 2000-2007**).

En 1913, **William Lawrence Bragg** a découvert indépendamment que les matériaux cristallisés donnaient des schémas de rayons X distinctifs, différents de ceux réfléchis par les liquides. Pour certaines longueurs d'onde et directions d'incident spécifiées, le motif réfléchi dans les matériaux cristallins est unique (**Neil William Ashcroft, janvier 2002**).

Après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, la diffraction est devenue une propriété importante dans le domaine de la matière cristallisée pour son utilisation dans l'identification des solides.

L'invention de nouvelles techniques expérimentales de diffraction allait permettre un développement rapide de la *radiocristallographie*. Enfin, depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par des cristaux (**Rousseau, 2000-2007**).

I.2 Nature des rayons x

Ils ont été découverts par W.L. Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue (**Gravereau, 2011**). Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le spectre complet des radiations électromagnétiques couvre un domaine de longueurs d'ondes allant pratiquement de 8.10^{-7} à 10^{-13} m ; en d'autres termes, cela s'étend des ondes radio aux rayons γ et aux rayons cosmiques. Les rayons **X**, découverts par **Wilhelm Conrad**

Röntgen le 8 novembre 1895, sont des radiations électromagnétiques, avec des longueurs d'onde comprises entre 0.1 et 100 Å (**HATERT**). Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle 0,5Å-2,5Å (**Berrah, 2010-2011**).

Considérer une classification de longueur d'onde décroissante et les rayons X sont le deuxième rayon après les UV et immédiatement avant les rayons γ . Les trois types de rayonnement n'ont pas de limite de longueur d'onde, mais ils peuvent être distingués en fonction de la façon dont ils sont créés. Les rayons X sont produits lorsque des électrons animés très rapides bombardent la matière.

Tableau 1 : Partie du spectre électromagnétique (**HATERT**).

Radiation	Longueur d'onde
Rayons gamma	0.0056 – 0.1 Å
Rayons X	0.1 – 45 Å
Rayons ultraviolets	45 – 3500 Å
Lumière visible	3500 – 7000 Å
Rayons infrarouges	7000 – 2.000.000 Å

I.3 Source des rayons x

La production des Rayons X peut se faire à partir de :

- *Certains corps radioactifs* au cours de leur désintégration émettant des RX dans un domaine de longueur d'onde qui pourrait s'appliquer à la cristallographie. Mais l'intensité de telles sources est trop faible pour conduire à des applications pratiques (**Protas, 1999**).

- Les seules sources de production des RX dont l'intensité est suffisante pour être utilisée pratiquement sont :

- a) Tubes à vide appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude.
- b) Celles obtenus à l'aide de synchrotrons, est une source du rayonnement X émis à partir des électrons ou des positrons, tournant dans un anneau de stockage qui sont accélérés par des forces magnétiques. Ces derniers émettent un spectre de rayons X continu. L'intensité du rayonnement synchrotron est considérable par rapport aux autres sources de RX (**Aicha, 2018**).

I.4 Production des rayons X

I.4.1. Principe de production

Des rayons X peuvent être obtenus à partir de :

- Transitions électroniques dans les couches internes atomiques ;
- Dans le spectre du rayonnement électromagnétique émis par accélération ou décélération de particules chargées relativistes (**Gravereau, 2011**).

I.4.2. Tube à rayon x

Presque toutes les sources de rayons X utilisent ces appareils. Ils fonctionnent en établissant une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts entre deux électrodes placées dans une chambre à vide. On pose à la cathode, un filament de tungstène chauffé par une source de courant auxiliaire à basse tension (quelques volts). Celui-ci émet des électrons par effet thermoionique. Une différence de potentiel de quelques dizaines de milliers de volts accélère les électrons dans les rayons X. Les électrons frappent l'anode à grandes vitesses, freinent soudainement et interagissent avec les atomes, ce qui produit des rayons X (**Protas, 1999**).

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques, l'**anticathode**. Le rendement est faible comme l'indique la formule empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{énergie des photons}}{\text{énergie des électrons}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V \quad (1)$$

Dans laquelle **Z** est le numéro atomique de la cible et **V** le potentiel accélérateur des électrons (en V). Pour une anticathode de tungstène alimentée sous 100 kV le rendement est de l'ordre de 0,8 %.(Rousseau, 2000-2007)

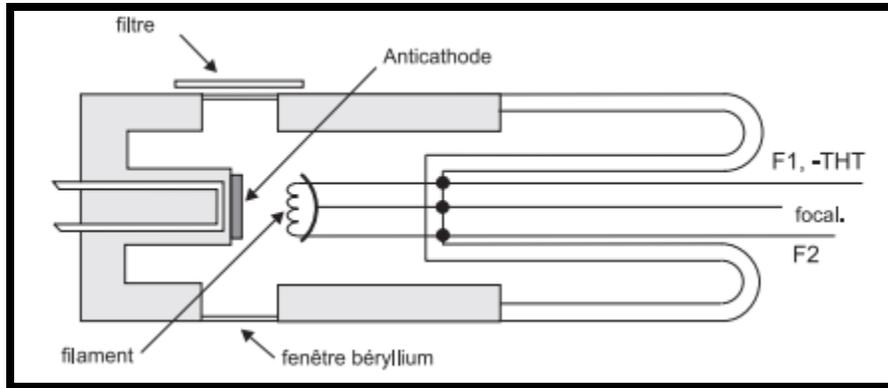


Figure I.1 : Schéma d'un tube à rayons X (Rousseau, 2000-2007).

I.5 Spectre d'une anticathode

Le spectre des rayons X sortant d'un tube est formé par la superposition de deux types d'émissions :

- Un **fond continu** de rayonnement polychromatique.
- Un spectre de **raies caractéristiques**.

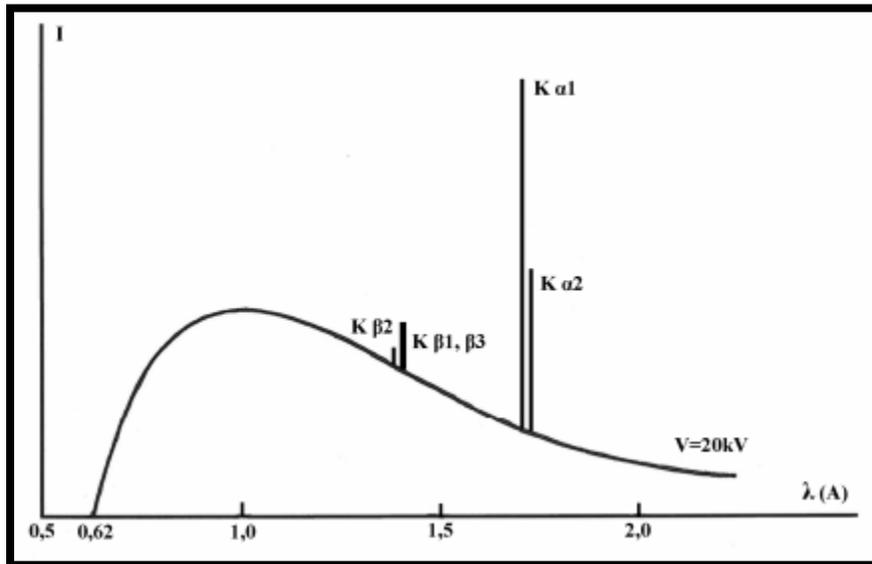


Figure I.2 : spectre de l'anticathode (Gravereau, 2011).

I.5. 1 Spectre continu

Ce spectre correspond au **rayonnement de freinage** (en allemand bremsstrahlung). Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible (**Rousseau, 2000-2007**). La longueur d'onde minimum observée correspond au transfert de la totalité de l'énergie maximum ($W_{\max}=e.V$) de l'électron incident au photon X émis :

$$W_{\max} = e. V = h\nu_{\max} = (h.c) / \lambda_{\min} \Rightarrow \lambda_{\min}(\text{\AA}) = (h.c)/(e.V) = 12400/V \text{ (V en volts)}. \quad (2)$$

L'explication de ce phénomène est inspirée de l'effet photo électrique. En supposant le phénomène inverse, l'énergie cinétique de l'électron incident est transformée en énergie électromagnétique (**Protas, 1999**).

I.5. 2 Spectre des raies

Le spectre de raie est caractéristique du métal qui constitue la cible. Il résulte de transitions électroniques entre des niveaux des atomes de la cible. Les photons du spectre continu ont des énergies suffisantes pour provoquer l'ionisation de couches électroniques profondes de l'atome. L'atome quitte cet état excité par des transitions radiatives internes mais un atome ionisé dans la couche K n'émet pas nécessairement un photon K : l'énergie libérée par le saut sur la couche K d'un électron d'une couche externe peut aussi servir à l'éjection d'un électron (émission Auger) (**Rousseau, 2000-2007**).

La figure suivante donne le schéma des niveaux d'énergie et les nombres quantiques qui leurs sont associés.

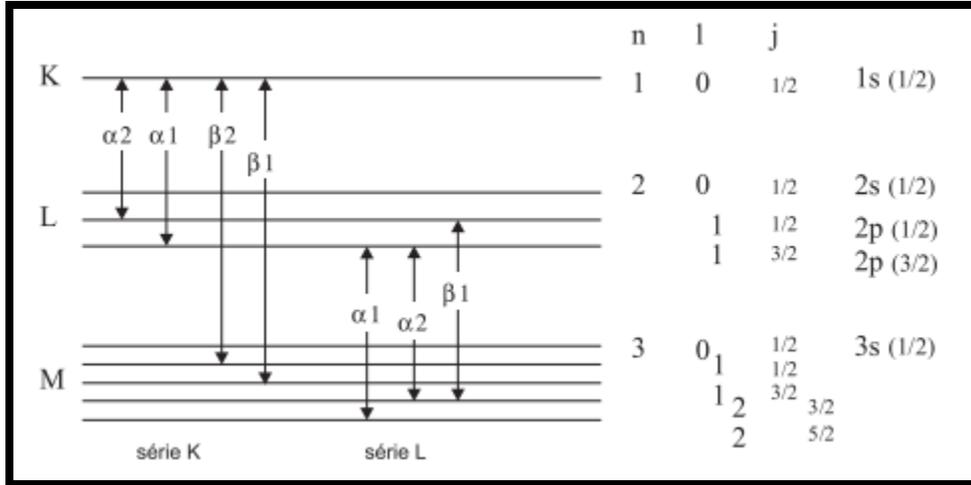


Figure I.3 : schéma spectre de raies (Rousseau, 2000-2007).

- Le nombre quantique principal **n** désigne les couches K, L, M, ...
- Le nombre quantique du moment angulaire orbital désigne les orbitales notées s, p, d . . . ($0 \leq l \leq n-1$).
- Le nombre quantique magnétique **m** prend les valeurs $-l \leq m \leq l$.
- Le spin **s** de l'électron prend les valeurs $\pm 1/2$.
- Le nombre quantique **j** du moment angulaire total prend les valeurs $j = l + s$.

Si la couche **K** est ionisée, l'atome est dans un état caractérisé par une énergie E_K .

La lacune électronique créée va être comblée par un électron venant d'une couche plus externe de l'atome.

La limite d'une série correspond au saut d'un électron non lié sur le niveau ionisé ; la longueur d'onde limite d'une série est donc égale à :

$$\lambda_K = h \cdot c / E_K \quad (3)$$

Pour qu'une série **S** (**S=K, L, M,...**) soit émise, il faut que l'énergie des électrons incidents soit supérieure à E_S , c'est-à-dire que la différence de potentiel accélératrice soit supérieure au seuil V_S d'ionisation du niveau **S** (Rousseau, 2000-2007).

L'intensité d'une raie est proportionnelle à la probabilité de transition de l'électron entre le niveau initial et le niveau final. Les fréquences de ces raies (ν) ne dépendent que du numéro atomique (Z) de l'atome et suivent la loi empirique de Moseley :

$$\sqrt{\nu} = C. (Z - \sigma) \quad (4)$$

Où C et σ sont des constantes caractéristiques de la série.

La longueur d'onde utilisée doit donc être choisie en fonction des caractéristiques de l'échantillon à analyser tant au niveau cristallographique que chimique.

L'énergie libérée par ces transitions peut permettre l'émission de photons mais elle peut aussi servir à l'éjection d'un électron. Ce phénomène est appelé émission Auger et ne sera pas plus amplement discuté ; il est toutefois important de savoir qu'il existe en parallèle de la fluorescence des rayons X (MARTIN, 2012).

I.6 Interaction rayons x-matière

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu matériel, plusieurs effets peuvent se produire : réfraction, diffusion Rayleigh (diffusion cohérente), diffusion Compton (diffusion incohérente), fluorescence, absorption et diffraction.

En croisant la matière, les rayons X sont affaiblis, et ils subissent deux transformations.

1. Les photons restent, mais leur trajectoire a été modifiée :
 - ❖ **Sans perte d'énergie** : Il est comme la transmission de Rayleigh ou la transmission cohérente de rayonnement diffusé sans changer la longueur d'onde.
 - ❖ **Avec légère perte d'énergie** : L'effet Compton se produit lorsque la longueur de l'onde change.
2. Ils sont absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. Il y a alors réémission de deux sortes de rayonnements secondaires :
 - ❖ Des électrons.
 - ❖ Des rayons X de fluorescence dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome excité (Meriem, 2011).

I.6.1. Effet photoélectrique

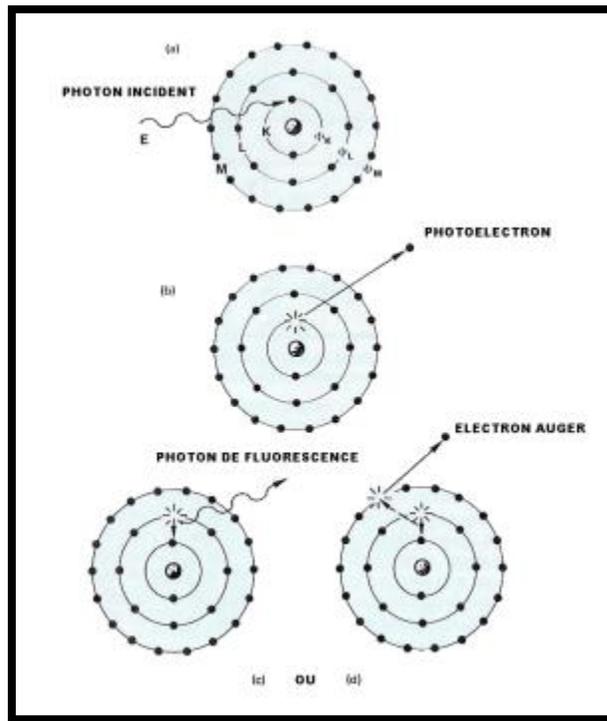


Figure I.4 : Schéma de l'effet photoélectrique (RAVELO, 2007).

- (a) Représentation du photon incident d'énergie E et de « l'atome cible ».
- (b) Dans l'interaction photoélectrique, le photon est absorbé par un électron interne (couche K , par exemple), et l'électron est éjecté avec une énergie égale à l'énergie du photon moins l'énergie de liaison de l'électron dans sa couche originale.
- (c) La place sur la couche K , vacante par le photoélectron est remplie par un électron d'une autre couche d'énergie plus faible, et la différence des énergies se retrouve sous la forme d'un photon de fluorescence caractéristique qui s'échappe de l'atome (c) ou qui provoque à son tour un nouvel effet photoélectrique sur une couche plus extrême provoquant l'arrachement d'un électron appelé électron Auger (d).

I.6.2. L'Effet Compton

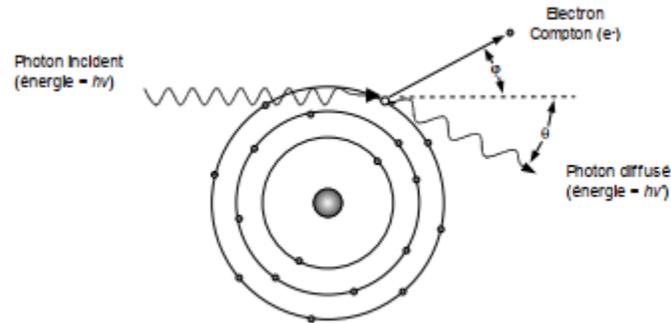


Figure I.5 : Effet Compton, l'électron externe est éjecté et le photon est dévié avec perte d'énergie.

Dans ce cas, le photon interagit avec un électron qui est supposé être peu lié à l'atome, auquel il ne transfère qu'une partie de son énergie.

L'interaction doit satisfaire la loi de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, ce qui impose des relations entre les énergies respectives de l'électron de recul et du photon diffusé, et les angles de diffusion. Il apparaît que l'énergie du photon diffusé ne peut pas être nulle et varie depuis un minimum lorsqu'il est diffusé vers l'arrière (rétrodiffusion) jusqu'à l'énergie incidente (choc tangentiel).

I.6.3. Production de paires (matérialisation)

La matérialisation des photons en un couple électron-positron est observée lorsque leur énergie est supérieure à 1,02 MeV quand l'énergie incidente du photon X est supérieure au double de l'énergie de masse d'un électron au repos ($h\nu = 2m_0c^2 = 1,02 \text{ MeV}$).

C'est grâce au champ électrique intense au voisinage d'un noyau qu'un photon peut être totalement absorbé et un couple électron-positron est émis. L'excès d'énergie ($>1,02 \text{ MeV}$) est transmis au couple électron-positron sous forme d'énergie cinétique. Le positron est généralement annihilé à la suite de collisions dans le milieu, donnant lieu à deux photons d'annihilation émis à 180° l'un de l'autre.

I.7 Détection des rayons X

I.7.1. Écrans fluorescents

Les rayons X sont invisibles à notre œil mais ils peuvent être transformés en radiations visibles. Ils ont la propriété de rendre fluorescentes certaines substances comme le sulfure de zinc. La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante (principe de la radioscopie médicale). L'usage de ces écrans est maintenant limité à la localisation des faisceaux lors des réglages.

I.7.2. Films photographiques

Les films photographiques ont longtemps été utilisés pour la détermination précise de la position et de l'intensité des raies dans les diagrammes de diffraction. Les mesures d'intensité sur les films sont maintenant abandonnées au profit d'autres techniques plus précises. Les émulsions photographiques utilisées sont des émulsions à gros grains de bromure d'argent (**Gravereau, 2011**). Un photon X qui agit sur un ion Ag^+ transforme celui-ci en un atome Ag^0 . Il se forme dans l'émulsion, une image latente du phénomène étudié. Le film est ensuite révélé. Lors de cette opération, tous les ions Ag^+ des grains de l'émulsion qui contiennent un atome d'argent passent sous la forme Ag^0 . Toutefois quelques grains non activés se développent spontanément ce qui se traduit par un voile du cliché. Les grains non révélés sont ensuite éliminés par le fixateur. Pour les intensités moyennes, le noircissement du film est proportionnel à l'exposition. Toutefois, même si le développement des films est réalisé avec beaucoup de soin, les mesures d'intensité sont assez peu précises (**Rousseau, 2000-2007**). Actuellement l'usage des films est surtout réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des tâches de diffraction. Pour les monocristaux on leur préfère l'utilisation de détecteurs bidimensionnels plus récents.

I.7.3. Détecteurs ponctuels

I.7.3.1. Compteurs à gaz

A. Compteur Geiger-Muller

Quand un photon X interagit avec un atome d'un gaz inerte (par exemple du xénon), cet atome peut être ionisé en donnant une paire « ion positif-électron ». L'énergie nécessaire est de l'ordre de 20 à 30 eV (20,8 eV pour le xénon). Un photon $\text{K}\alpha_{\text{Cu}}$ possède une énergie égale à 8,04 keV, il est donc capable de créer environ 350 paires d'ions dans le milieu gazeux.

Le compteur Geiger-Muller (G-M) est constitué par un tube métallique placé à la masse et traversé par un fil (anode) porté à un potentiel de l'ordre de 1 500 à 2 000 V (**Rousseau, 2000-2007**).

Le tube, rempli de gaz inertes, possède une fenêtre perméable aux rayons X. Les électrons produits par l'ionisation du gaz contenu dans le tube sont attirés par l'anode et les ions positifs par la paroi externe.

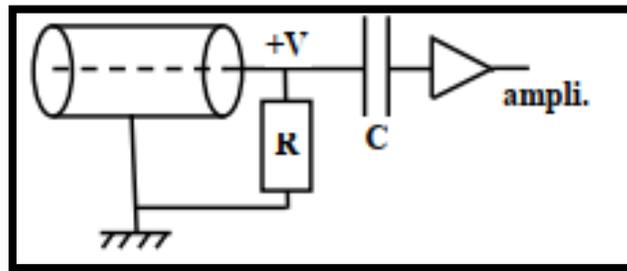


Figure I.6 : schéma de principe du tube Geiger-Muller (**Gravereau, 2011**).

B. Compteur proportionnel

La durée du temps mort est beaucoup plus faible et on peut mesurer des intensités **X** plus élevées avec une linéarité conservée jusqu'à des taux de comptage de $10^4 - 10^5$ coups. S^{-1} .

Il faut amplifier plus mais l'amplitude de l'impulsion de tension à la sortie du tube est strictement proportionnelle à l'énergie du photon incident (**Gravereau, 2011**).

De plus, comme l'amplitude des impulsions est proportionnelle à l'énergie des photons, il est possible de faire une discrimination entre les « bons photons », c'est-à-dire ceux qui correspondent à la bonne longueur d'onde, et les autres. On ne transmet vers l'échelle de comptage que les impulsions qui correspondent aux photons dont l'énergie est comprise entre des limites (fenêtre) bien définies. Cette technique de « sélection des hauteurs d'impulsion » permet d'améliorer de façon importante le rapport signal sur bruit, par élimination du fond continu et de la fluorescence de l'échantillon (**Rousseau, 2000-2007**).

I.7.4. Les détecteurs solides

I.7.4.1. Compteurs à scintillation

Dans ce type de détecteur, la conversion de l'énergie du photon en énergie électrique est un processus à deux étapes. Dans une première étape, le photon **X** est transformé en un photon visible (phosphorescence). On utilise en général un cristal d'iodure de sodium dopé au thallium qui réémet vers 4 et 100 Å. Dans la seconde étape, l'énergie du photon visible est transformée en énergie électrique par un photomultiplicateur.

Le gain des photomultiplicateurs est très important, facile à régler et leur temps de réponse très courte(**Prince**).

Pour ce type de détecteur le temps mort est très réduit et la réponse en intensité pratiquement linéaire (**Gravereau, 2011**).

I.7.4.2. Détecteur à semi-conducteur

On réalise une jonction p-n entre un semi-conducteur (le silicium pour des énergies jusqu'à 30KeV – le germanium pour les plus grandes énergies) et un élément donneur d'électrons, le lithium. Les photons X et les photoélectrons provoquent l'excitation d'électrons des atomes. Si de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou semblables aux paires électron-ion de la chambre d'ionisation à gaz. Les charges produites ne sont pas multipliées et il faut donc un système de pré amplification à gain élevé. Pour un bon rapport signal/bruit l'ensemble est refroidi à l'aide d'un cryostat à azote liquide (**Gravereau, 2011**).

I.7.4.3. Détecteurs CCD

Dans les caméras CCD (Charge Coupled Device) utilisées en diffraction, les rayons X interagissent avec un écran fluorescent : après avoir absorbé les rayons X, l'écran réémet des photons dans le domaine visible, et c'est cette image visible qui est captée par le CCD proprement dit. Ce détecteur bidimensionnel est constitué d'un matériau semi-conducteur : lorsqu'un photon arrive sur un pixel du CCD, il crée des paires électron-trou en nombre

proportionnel à l'énergie du photon absorbé. Lors de la lecture, ces paires se séparent et produisent une charge électrique proportionnelle à l'énergie des photons incidents.

I.7.5. Optique des rayons X

Pour observer des phénomènes d'interférence et de diffraction il faut que les structures des objets éclairés aient des dimensions du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente (**Rousseau, 2000-2007**).

Dans les cristaux les distances inter réticulaires varient entre quelques dixièmes d'angströms et quelques dizaines d'angströms : de telles distances sont compatibles avec la diffraction de radiations dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström.

On se limitera dans les chapitres suivants à l'étude de la **diffraction élastique** des rayons X : les rayons diffractés ont même longueur d'onde que le rayonnement incident.

I.8 Le monochromateur des RX

Un monochromateur ou un système de filtres permet de choisir l'énergie des rayons X avec précision. Les deux types de monochromateurs principalement utilisés avec les rayons X sont les monochromateurs à réseau et les monochromateurs cristallins (**Claudia S.Schnor, 2015**).

Les monochromateurs à réseau utilisent soit un réseau plat (avec des miroirs incurvés : le miroir de focalisation et le collimateur, pour faire la mise au point) ou un réseau courbé pour réfléchir le rayon selon les longueurs d'onde de ses composantes. Des ajustements de l'entrée, du réseau et de la sortie permettent alors de sélectionner la longueur d'onde désirée. Une simple rotation du détecteur autour du cercle de Rowland pour les réseaux courbés suffit à sélectionner la longueur d'onde désirée. Les monochromateurs cristallins fonctionnent avec à des longueurs d'onde plus basses selon le principe de diffraction de Bragg avec un ou deux cristaux de haute qualité. Les cristaux s'ajustent en rotation pour permettre le contrôle de l'énergie du photon (**Lamberti, mars 2016**). Après le passage du faisceau de rayon X à travers l'échantillon, l'intensité du faisceau émergent doit être mesurée avec un détecteur de rayons X. La plupart des détecteurs de rayons X utilisent un mécanisme à deux étapes : la transformation des rayons X en électrons, en photons visibles, en paire de trous d'électrons pour un semiconducteur ou en paire d'ions pour un gaz. C'est cette nouvelle particule qui sera détectée.

I.9 Diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui est maintenant bien connue et très courante. Deux types d'échantillons sont le plus souvent analysés par cette méthode : les monocristaux et les échantillons de poudre polycristallins. Certains l'utilisent toutefois sur d'autres types d'échantillons tels que les cristaux liquides (**Christensen, 1982**).

Les solutions colloïdales et même sur les phases amorphes, mais dans ces cas particuliers, l'information obtenue est différente et la qualité du patron acquis doit être exceptionnelle pour pouvoir l'utiliser.

La diffraction des rayons X sur monocristal est tridimensionnelle et a généralement pour objectif l'élucidation d'une structure cristalline, alors que la DRX sur poudres, qui elle est bidimensionnelle, est principalement utilisée pour l'identification de phase. La DRX sur poudres est une méthode non-destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons solides polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (**MARTIN, 2012**).

I.10 Bibliographie

- Aicha, H. (2018). Affinement Des Parametres De Maille Du C₄h₆n₂ Par La Methode De Le Bail.
- Berrah, M. D. (2010-2011). Synthèse Et Caractérisation Par Diffraction Des Rayons X D'un Nouveau Composé Hybride A Base De L'anion Sulfate Et D'un Dérivé Pyrazinique.
- Christensen, J. A.-N. (1982, avril 19). Smectic- \rightarrow 4 Order at the Surface of a Nematic Liquid Crystal: Synchrotron X-Ray Diffraction. 48. doi:10.1103/PhysRevLett.48.1107
- Claudia S.Schnor, M. C. (2015). X-ray absorption spectroscopy of semiconductors. Springer .
- Gravereau, P. (2011). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. France.
- HATERT, F. (s.d.). Minéralogie .
- Lamberti, J. A. (mars 2016). X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy : Theory and Applications, Chichester. wiley .
- MARTIN, J. (2012, février). Développement D'une Méthode D'analyse Quantitative Du Quartz Dans Différentes Matrices Par Diffraction Des Quartz Dans Différentes Matrices Par Diffraction Desquartz Dans Différentes Matrices Par Diffraction Des Quartz Dans Différentes Matrice. p. 24.
- Meriem, M. (2011). Synthèse Et Caractérisation Par Diffraction Des Rayons X D'un Nouveau Composé Hybride A Base De L'anion Sulfate Et D'un Dérivé Pyrazinique.
- Neil William Ashcroft, N. D. (janvier 2002). PHYSIQUE DES SOLIDES. Paris-France.
- Prince, E. (s.d.). International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. Springer, Dordrecht.
- Protas, J. (1999). Diffraction des rayonnements : introduction aux concepts et méthodes. Paris: Dunod.
- RAVELO, D. C. (2007). Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes.
- Rousseau, J. J. (2000-2007). Cristallographie Geometrique Et Radiocristallographie (éd. 3e édition). Dunod.

***DIFFRACTION DES RAYONS X PAR
LA MATIERE CRISTALLISEE***

Chapitre II : Diffraction des rayons x par la matière cristallisée

II.1. Diffusion des rayons X

La diffusion se produit généralement lorsque le rayonnement électromagnétique interagit avec la matière. Deux exemples quotidiens de diffusion sont la couleur bleue du ciel et les halos autour des lumières de voiture lointaine la nuit qui découlent de la diffusion de Rayleigh, une diffusion élastique très dépendante de la longueur d'onde de la lumière par des molécules de gaz ou des particules de poussière dans l'air. Le modèle est vu en regardant une lampe de rue de sodium à travers un mouchoir étiré ou un parapluie, qui sont approximativement des structures en filet bidimensionnelles, montre un aspect de diffraction semblable à celui que nous allons discuter avec les rayons X et les cristaux, à savoir l'interaction du rayonnement avec une distribution périodique de la matière. La diffusion des rayons X à partir d'un cristal est décrite en termes d'intensité de la fonction de diffusion et de l'angle de diffusion (**Palmer**).

II.2. Diffusion des rayons X par un électron

En dehors du rayonnement de fluorescence, la matière éclairée par des rayons X réémet un rayonnement de longueur d'onde égale ou supérieure à celle du rayonnement incident : c'est le *rayonnement diffusé*. Son intensité est très faible mais avec le rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde, on peut observer des phénomènes d'interférences si le milieu étudié est périodique (**Rouseau, 2000**).

II.3. Diffusion incohérente ou diffusion Compton

En physique, la diffusion de Compton est la diffusion d'un photon sur une particule de matière, comme un électron. L'effet Compton est spécifiquement appelé l'augmentation de la longueur d'onde du photon par diffusion. Ce dernier phénomène a été observé pour la première fois par Arthur Compton en 1923. L'expérience de Compton est devenue l'observation ultime qui a convaincu tous les physiciens que la lumière peut se comporter comme un faisceau de particules dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence (ou vice versa à la longueur d'onde). Cet effet est important en physique parce qu'il a montré que la lumière ne peut pas seulement être décrite comme une onde, ni comme une particule.

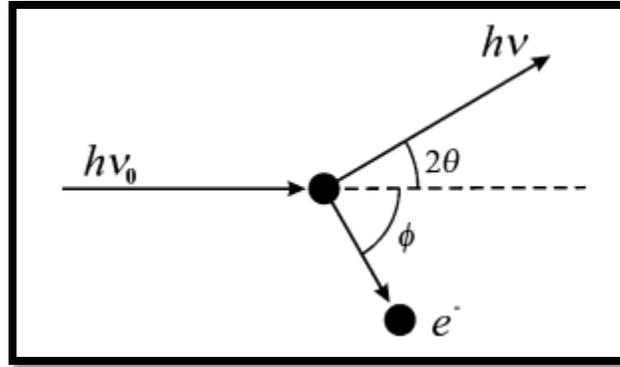


Figure II.1 : Collision d'un photon et d'un électron (diffusion Compton) (Shinoda).

La longueur d'onde du photon diffusé est fonction de la direction d'observation. Il n'y a pas de relation de phase entre les ondes incidentes et diffusées. Les ondes diffusées par les différents électrons n'interfèrent jamais, les intensités s'ajoutent simplement. En radiocristallographie, la diffusion Compton est un phénomène parasite qui se traduit par une augmentation du bruit de fond.

II.4. Diffusion cohérente ou diffusion Thomson

Dans une diffusion cohérente, les ondes incidentes et dispersées ont la même longueur d'onde, et il y a une relation de phase définie entre l'incident et les radiations dispersées. Lorsque les rayons X tombent sur un électron, le vecteur de champ électrique alternatif transmet une accélération alternée à l'électron. La théorie classique des ondes électromagnétiques montre qu'une particule chargée accélérée émet un rayonnement, par un processus d'absorption et de réémission, le rayonnement émis voyageant dans toutes les directions pour un angle de diffusion donné (Palmer). Un traitement théorique de la diffusion de Thomson montre que l'intensité $I_{2\theta}$ du rayonnement diffusé de l'intensité incidente I_0 , définie comme puissance par unité d'angle solide, est :

$$I_{2\theta} = \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \right]^2 (1 + \cos^2 2\theta) I_0 \quad (1)$$

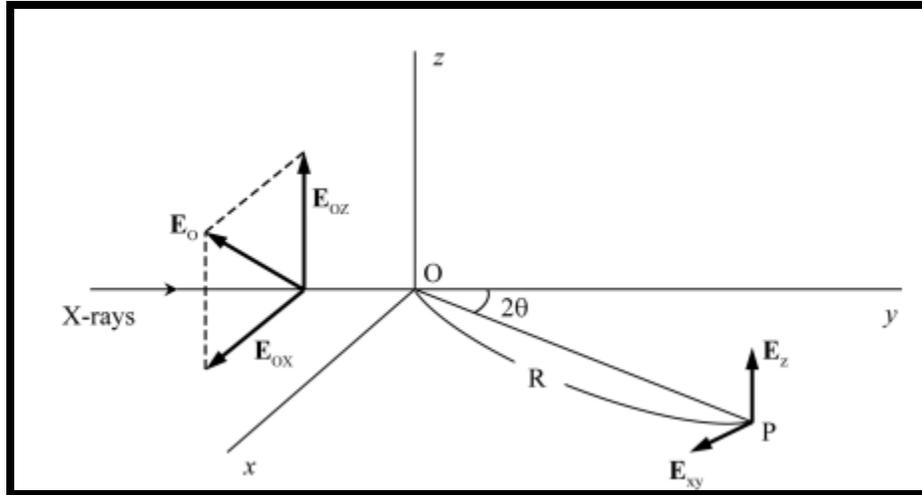


Figure II.2 : Diffusion cohérente des rayons X par un électron (Palmer).

Les électrons des atomes légers et les électrons externes des atomes lourds, se comportent vis-à-vis des rayons X comme des électrons libres car leur énergie de liaison avec le noyau correspond à des fréquences propres très inférieures à celle du rayonnement incident. Pour les électrons des couches internes des atomes lourds, l'énergie de liaison est comparable à celle du rayonnement ; il peut y avoir un couplage qui se traduit par de la **dispersion**.

II.5. Facteur de polarisation (THOMSON)

On considère un repère dans lequel l'axe Ox est confondu avec le vecteur d'onde incident \mathbf{s}_0 et tel que le plan \mathbf{xOy} contienne le point d'observation \mathbf{P} . Le champ électrique incident peut s'écrire :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_y + \mathbf{E}_z \quad (2)$$

Le rayonnement incident est la somme d'un grand nombre de vibrations incohérentes dont l'effet s'obtient en faisant la somme des intensités.

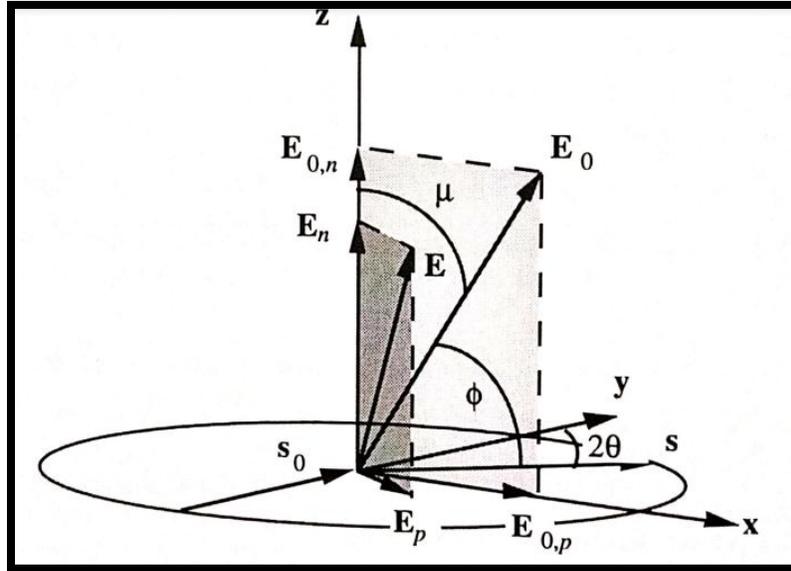


Figure II.3 : Dérivation du facteur de Polarisation (SCHWARZENBACH).

- Le rayonnement diffusé est partiellement polarisé. À la sortie d'un monochromateur à cristal, le rayonnement n'est pas isotrope contrairement à celui qui est émis directement par l'anticathode.

- Dans la formule de Thomson, la masse intervient par son carré au dénominateur. Le même calcul peut être appliqué au noyau. L'intensité diffusée par le proton est $(1840)^2$ fois plus petite que celle diffusée par l'électron.

II.6. Diffusion par deux électrons ou plus

Laissez un deuxième électron être introduit à un point **A**. Nous devons maintenant déterminer la différence de phase à n'importe quel point **P** dans la direction avant, où **OP** est beaucoup plus grand que **OA**, pour les ondelettes dispersées par les deux électrons.

La différence de trajet δ entre les deux ondelettes dispersées par **O** et **A** est **OY - AX** ; d'où la différence de phase ϕ est : $(2\pi/\lambda) \delta$, c'est :

$$\phi = (2\pi/\lambda) (OY - AX) \quad (3)$$

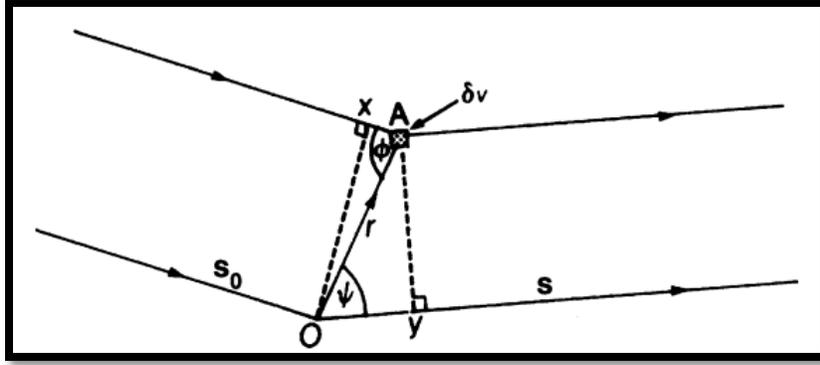


Figure II.4 : La diffusion combinée à deux centres **O** et **A** ; s_0 et s sont des vecteurs unitaires dans les faisceaux incidents et dispersés, respectivement ; δv est un petit élément de volume à **A** (Palmer).

Si la distance **OA** est $|r|$, alors l'incident et les ondes diffractées peuvent être définis par les vecteurs unitaires S_0 et S , respectivement, de telle sorte que $AX = r \cdot S_0$ et $OY = r \cdot S$. Ainsi,

$$\phi = 2\pi (r \cdot S - r \cdot S_0) / \lambda = 2\pi r \cdot (S / \lambda - S_0 / \lambda) = 2\pi r \cdot S \quad (4)$$

II.7. Diffusion par un atome

Un atome du numéro atomique Z contient un noyau chargé positivement et des électrons Z . Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un atome, tous ses électrons diffusent une partie du rayonnement incident conformément à l'équation de Thomson (Lee). Étant donné que la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron, le faisceau de rayons X ne peut pas faire osciller le noyau dans une mesure appréciable (Shinoda).

Par conséquent, l'effet de diffusion nette n'est dû qu'aux électrons et l'onde dispersée par un atome est simplement la somme des ondes dispersées par ses électrons composants. Depuis le carré de la masse de la particule de diffusion apparaît dans le dénominateur.

L'amplitude de l'onde diffusée par un atome contenant des électrons Z devient Z fois l'amplitude de l'onde diffusée par un seul électron dans la diffusion de la direction de transmission ($2\theta = 0$) parce que les ondes dispersées par tous les électrons sont en phase. Ce n'est pas le cas pour les autres directions de dispersion. Par exemple, les ondes dispersées vers l'avant par des électrons sur les points **A** et **B** n'ont pas de différence de phase sur un plan marqué **X-X'**.

Cependant, les vagues dispersées dans une direction indiquée dans la figure ont une différence de trajectoire de $CB - AD$ et sont donc quelque peu déphasées sur $Y-Y'$.

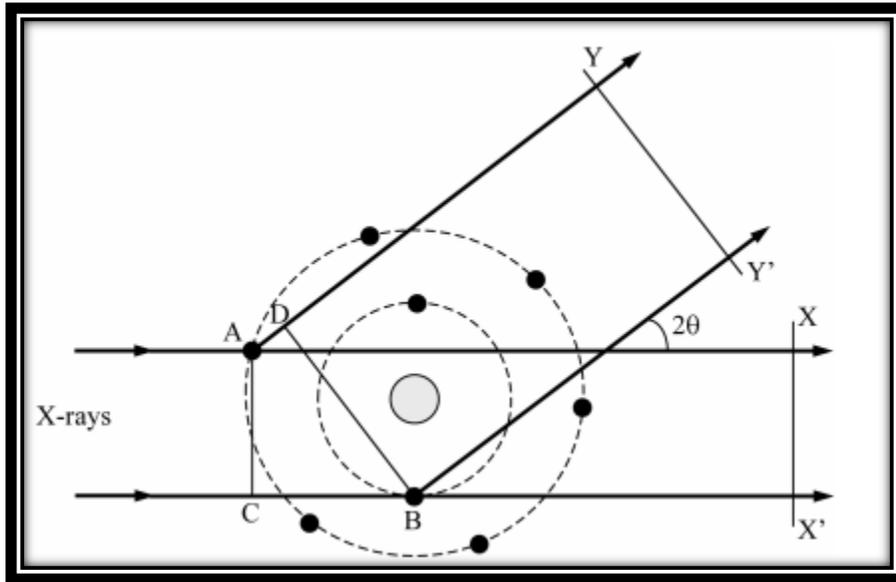


Figure II.5 : Diffusion des rayons X par un atome (Lee).

II.8. Diffraction par une structure périodique

II.8.1. Conditions de Laue

Envisager une rangée de centres de dispersion d'espacement régulier b , imaginé dans l'espace tridimensionnel. Les rayons X parallèles sont incidents sous un angle ϕ_2 et dispersés sous un angle ψ_2 dans la direction b . La différence de trajet entre les rayons dispersés par les centres voisins est donnée par :

$$\delta_2 = AQ - BP \quad (5)$$

Où :

$$\delta_2 = b (\cos \psi_2 - \cos \phi_2) \quad (6)$$

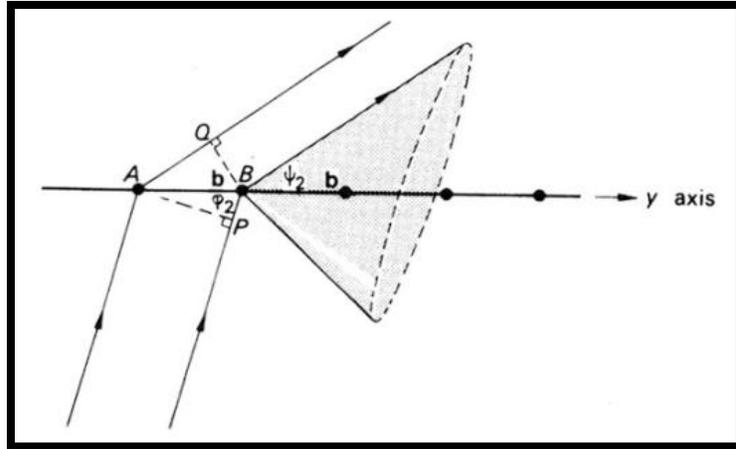


Figure II.6 : Diffraction à partir d'une rangée de dispersion centres, d'espacement **b** le long de l'axe **y** (Palmer).

Pour le renforcement des rayons dispersés, la différence de trajet doit être un nombre intégral de longueurs d'onde, et nous pouvons écrire :

$$b (\cos \psi_2 - \cos \phi_2) = k\lambda \quad (7)$$

Cette équation est satisfaite par les générateurs d'un cône qui est coaxial avec la ligne des centres de diffusion et a un angle semi-vertical de ψ_2 . Pour une valeur donnée de ϕ_2 , il y aura plusieurs de ces cônes, chacun correspondant à un ordre de diffraction k et un angle semi-vertical $\psi_{2,k}$ (Palmer)

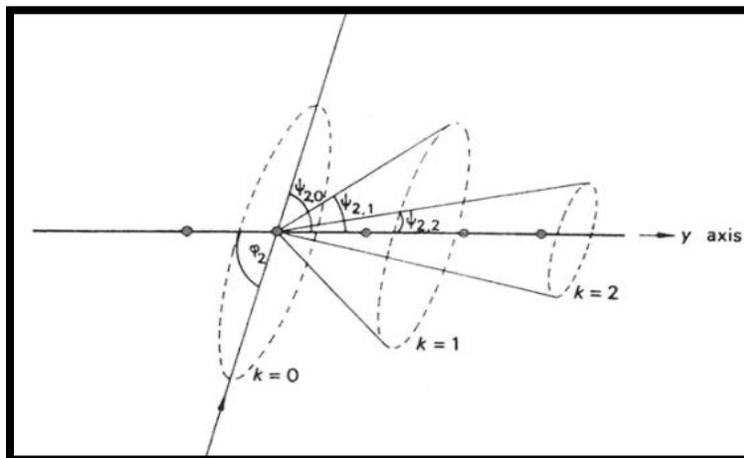


Figure II.7 : Plusieurs ordres de diffraction peuvent survenir à partir d'une rangée de centres de diffusion, pour une valeur donnée de ϕ_2 , correspondant aux valeurs intégrales pour **k** (Palmer).

Le réseau cristallin peut être entièrement décrit à partir des trois rangées [100], [010] et [001] donc si les ondes diffusées par les nœuds de chacune de ces rangées sont en phase, alors tous les nœuds du réseau diffusent en phase.

Nous avons reporté un schéma représentant la diffusion par la rangée [100] d'un réseau cristallin de paramètre de maille a, b et c. Le faisceau de rayons X incident est caractérisé par le vecteur \vec{S}_0 , et la longueur d'onde λ . Ce faisceau est diffusé suivant la direction définie par le vecteur \vec{S} .

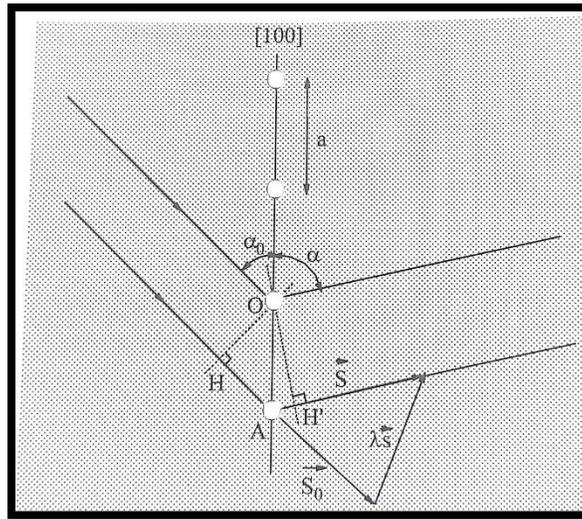


Figure II.8 : Illustration des conditions de Laue (Guinebretière, 2006).

Comme nous l'avons vu, la condition de diffraction est que la différence marche entre les ondes diffusées par chacun des nœuds du réseau soit un multiple la longueur d'onde. Soit δ cette différence de marche :

$$\delta = \overline{HA} + \overline{AH'} \quad (\text{II.8})$$

\vec{S} étant défini comme précédemment. On sait d'autre part que δ doit être égale à ha pour qu'il y ait diffraction, donc $h\lambda = \vec{a} \cdot \lambda\vec{S}$ et finalement, on retrouve $\vec{S} \cdot \vec{a} = \mathbf{h}$ (Guinebretière, 2006).

II.8.2. Loi de Bragg

En utilisant un diffractomètre pour étudier les minéraux argileux, nous traitons rarement le cas où un faisceau incident passe à travers les rayons X de diffusion de cristal de l'autre côté. Beaucoup plus souvent, nous devons visualiser ce qu'on appelle la réflexion des rayons X.

La situation pour un seul plan d'atomes (représenté par une rangée en deux dimensions) reflétant un incident de faisceau de rayons X à des angles relativement faibles). Les rayons 1 et 2 se déplacent vers la rangée d'atomes en phase. **X-X'** et **Y-Y''** sont des fronts d'onde. Les atomes **A** et **B** sont stimulés par les rayons incidents pour se disperser dans toutes les directions. Le faisceau incident, le plan normal au plan réfléchissant, et le faisceau diffracté sont tous dans le même plan (**M.MOORE, 1997**).

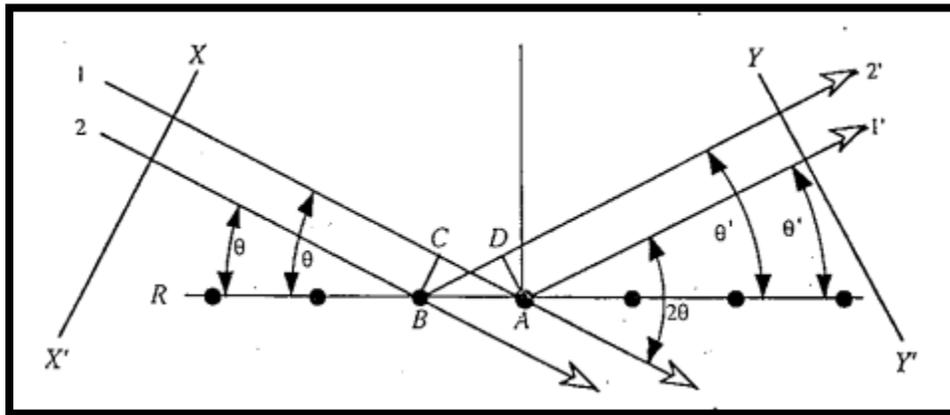


Figure II.9 : diffraction à partir d'une seule rangée d'atomes (**M.MOORE, 1997**).

Premièrement, nous devons nous rappeler que pour une interférence constructive, les rayons réfléchis 1' et 2' doivent être en phase. Pour être en phase, ils doivent être exactement au même endroit dans leur cycle sinusoïdal, ce qui est la même chose que de différer par une ou plusieurs longueurs d'onde entières parce que si l'une avance ou derrière l'autre, il y aura des interférences destructrices. Notez que **AC** et **BD** sont de la même longueur si $\theta = \theta'$, et nous l'avons donné comme condition, où

$$AC - BD = AB \sin\theta - AB \sin\theta = 0 \quad (\text{II.9})$$

L'AC et la BD sont liés à l'AB de la même manière, ce qui indique qu'il n'y a aucune différence de longueur d'onde entre les rayons 1-1' et 2-2' donc nous pouvons nous attendre à un

faisceau diffracté. Chaque atome en ligne (plan) R pourrait disperser des rayons, et la même condition tiendrait : Ils interféreraient constructivement seulement quand $\theta' = \theta$,

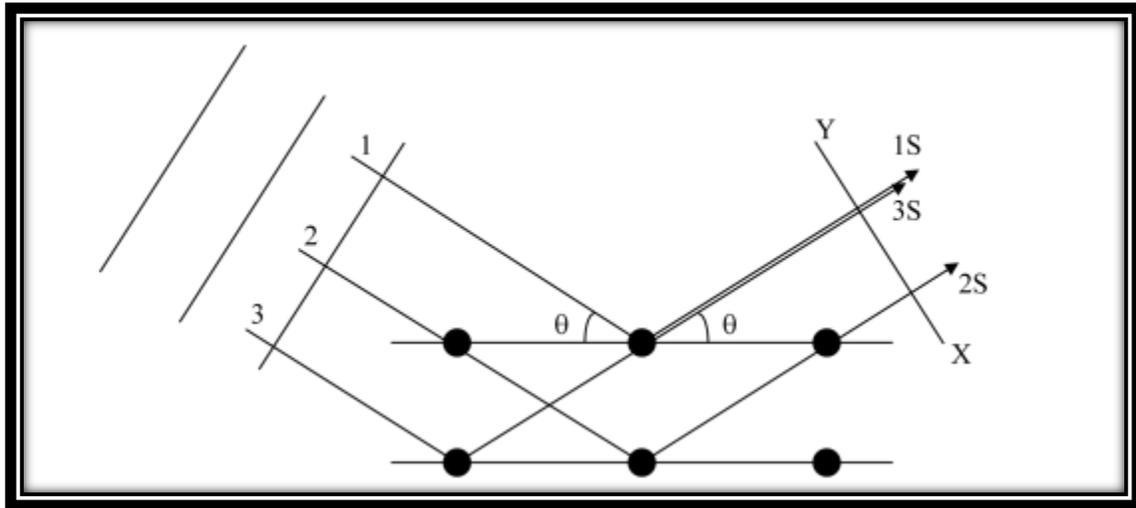


Figure II.10 : La différence de longueur de trajet entre les rayons 1S et 3S est identique à celle entre les rayons 1S et 2S (Lee).

Supposons qu'un faisceau de rayons X d'onde plane est incident dans un cristal avec des atomes disposés sur un ensemble de plans parallèles et le faisceau incident fait un angle de θ avec le plan du cristal. Alors que le faisceau de rayons X est dispersé dans toutes les directions, nous considérons ici le cas où la diffusion se produit à un angle de θ par rapport au plan. Le rayon 1 diffusé par l'atome situé au point A a toujours la même phase que le rayon 2 diffusé par l'atome à B car la longueur AD est égale à la longueur CB. En fait, il n'y a pas de différence de longueur de trajet entre les rayons dispersés par les atomes d'un plan lorsque l'angle de dispersion est égal à l'angle d'incidence. Les rayons éparés 1 et 2 sont spatialement séparés les uns des autres. L'intensité de diffraction est déterminée par la relation de phase entre les rayons superposés dans l'espace. Le rayon 1S, dispersé du premier plan, chevauche spatialement le rayon 3S dispersé du second plan. L'intensité de diffraction est finalement déterminée par la relation de phase entre ces rayons. Les rayons 3S et 2S, tous deux dispersés à partir du deuxième plan, n'ont aucune différence de longueur de trajet. Par conséquent, la différence de phase entre les rayons 1S et 3S est identique à celle entre les rayons 1S et 2S. Il est plus facile de calculer la différence de phase avec les rayons 1S et 2S, plutôt que les rayons 1S et 3S (Lee).

(a) Montre comment la condition de diffraction est dérivée. La différence de longueur de trajet entre les rayons 1S et 2S est $CA + AD = 2d \sin \theta$, où d est l'espacement inter planaire.

CHAPITRE II DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA MATIERE CRISTALLISEE

Lorsque cette différence de longueur de trajet est égale à un multiple entier de la longueur d'onde, les deux rayons sont complètement en phase et un plan arbitraire XY normal à la direction de diffusion devient un front d'onde planaire. La condition pour la diffraction est alors :

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

Où n est un entier. Cette relation a d'abord été dérivée par **W. L. Bragg** et est connue comme la loi de Bragg ou équation. Il indique que les faisceaux incidents et diffractés sont coplanaires avec le plan normal du réseau et également inclinés à $90^\circ - \theta$ vers lui et que l'angle θ (appelé angle de Bragg) est lié à la longueur d'onde des rayons X et à l'espacement inter planaire. Un certain nombre de plans sont impliqués dans la diffusion parce que la taille du faisceau de rayons X est beaucoup plus grande que la distance interatomique. Une autre façon de voir l'équation de Bragg est que le faisceau diffracté peut être considéré comme une réflexion du faisceau incident par un ensemble d'avions en treillis. Bragg a d'abord considéré comment les rayons X dispersés par tous les points de réseau (ou atomes) dans un seul plan pourrait être en phase. La condition pour la réflexion optique est que l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion. Cela garantit que les ondes dispersées par tous les points de ce plan sont en phase les unes avec les autres. En général, les vagues réfléchies par les plans de réseau successifs ne seront pas en phase.

(b) montre la réflexion de deux plans adjacents. Les ondes réfléchies par le plan supérieur ont une longueur de trajet plus courte que celles réfléchies par le plan inférieur. Lorsque la différence de longueur de trajet est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, les ondes réfléchies par des plans successifs sont en phase et se renforcent mutuellement. En d'autres termes, les rayons X dispersés par tous les atomes dans tous les plans interfèrent de manière constructive pour former un faisceau diffracté

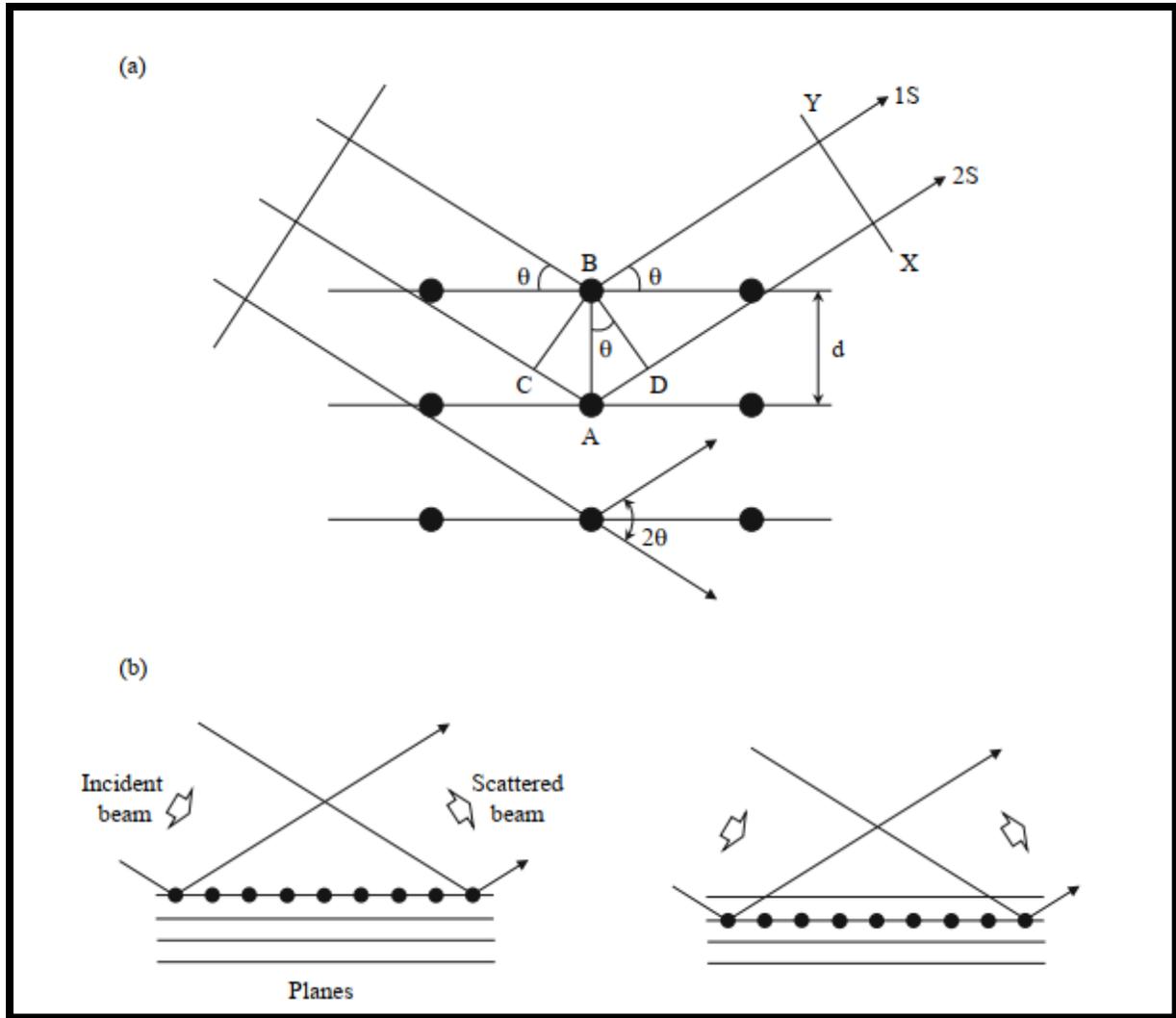


Figure II.11 :(a) diffraction des rayons X par un cristal (b) réflexion à partir de plans de réseau successifs (Lee).

Au-delà de cette première condition, les ondes diffusées par chacun des plans de la famille considérée doivent être en phase. Comme nous venons de le voir, les ondes diffusées par chacun des plans ont la phase de l'onde diffusée par un atome quelconque de ces plans. La différence de marche de l'onde diffusée par l'atome situé en A' par rapport à l'onde diffusée par l'atome situé en A s'écrit $\delta = \overline{HA'} + \overline{A'k}$. Si d est la distance inter réticulaire caractérisant cette famille de plan, alors $\delta = 2 d \sin \theta$; or cette différence de marche doit être égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, donc :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.10})$$

Cette relation est appelée loi de Bragg, elle constitue, avec l'équation donnant l'intensité diffractée, la base de la radiocristallographie et montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer les distances inter réticulaires caractéristiques d'un cristal donné. On peut remarquer que si l'on considère une famille de plans d'indice (hkl), pour une longueur d'onde λ . fixée, l'angle de diffraction (angle de Bragg) est fixé et on observera donc une onde diffractée par cette famille de plan si et seulement si celle-ci présente avec le faisceau incident un angle égal à celui donné par la relation de Bragg (Guinebretière, 2006).

Pour qu'il puisse y avoir diffraction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée, il faut que la loi de Bragg soit vérifiée et il faut donc que :

$$\frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2} \quad (\text{II.11})$$

Cette relation donne, pour une distance inter réticulaire fixée, la valeur maximale de la longueur d'onde utilisable et donc limite les familles de plans qui peuvent être caractérisées par un faisceau de longueur d'onde donnée. On peut de même remarquer que si la longueur d'onde était très petite devant les distances inter réticulaires, le rapport $\lambda/2d$ serait très faible et donc l'angle de diffraction.

Prendrait lui aussi des valeurs très faibles et serait difficilement observable. Ces deux conditions montrent que la longueur d'onde du faisceau doit être de l'ordre de grandeur des valeurs prises par les distances inter réticulaires.

II.8.3. Construction d'Ewald

La construction d'Ewald définit la direction d'une onde l'intersection de deux lieux géométriques. Le premier de ces lieux d'Ewald :

Les relations : $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$, $\|\mathbf{s}\| = \|\mathbf{s}_0\| = 1/\lambda$.

Montrent que S est une sécante reliant deux points de la surface d'une sphère de rayon $1/\lambda$. Le deuxième lieu géométrique est défini par l'équation : le vecteur S coïncide avec un vecteur \mathbf{r}^* du réseau réciproque. La construction passe par les étapes suivantes :

- On esquisse le réseau réciproque ;

- On dessine le vecteur \mathbf{s}_0 représentant le rayon incident de sorte que sa pointe coïncide avec le nœud (000) ;
- On trace une sphère de rayon $1/\lambda$, la sphère d'Ewald, autour du point \mathbf{M} qui marque le début de \mathbf{S}_0 ; la sphère passe par le nœud (000) ;
- Tout nœud du réseau réciproque situé sur la sphère satisfait les équations de Laue ; le vecteur \mathbf{s} représentant le rayon réfléchi relie \mathbf{M} et le nœud situé sur la sphère ; il est évident que les équations de Laue sont toujours satisfaites pour $\mathbf{h} = \mathbf{k} = \mathbf{l} = \mathbf{0}, \mathbf{S} = \mathbf{0}$

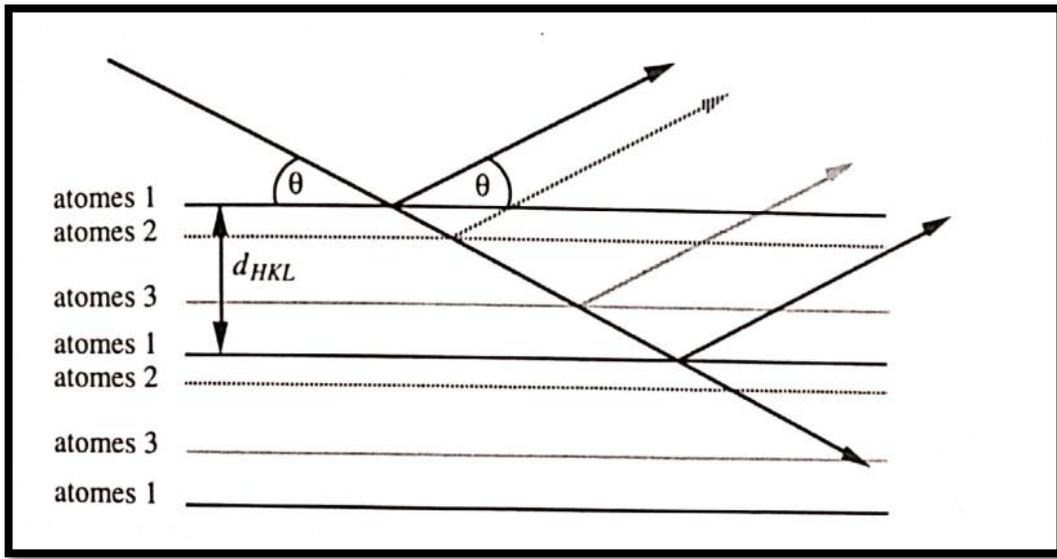


Figure II.12 : Loi de Bragg, réflexion par les plans atomiques (SCHWARZENBACH).

Selon la loi de **Bragg**, une série de plans réticulaires (**HKL**) ne peut réfléchir un faisceau de rayons X monochromatiques, c'est-à-dire d'une seule longueur d'onde λ , que pour certains angles $\theta_n = \arcsin(n\lambda/2d_{HKL})$; la réflexion est sélective. Il s'ensuit qu'il faut orienter le cristal judicieusement rapport au rayon primaire pour obtenir la réflexion voulue. Cela se déduit également de la construction **d'Ewald**. On remarque que le nœud (**hkl**) n'est en pas situé sur **la sphère d'Ewald**. Pour satisfaire cette condition, on doit soit tourner le cristal dans la position voulue, soit varier la longueur d'onde et donc le rayon de la sphère (SCHWARZENBACH).

Un cristal placé de manière aléatoire dans un faisceau de rayons X monochromatiques ne produit pas nécessairement un rayon diffracté.

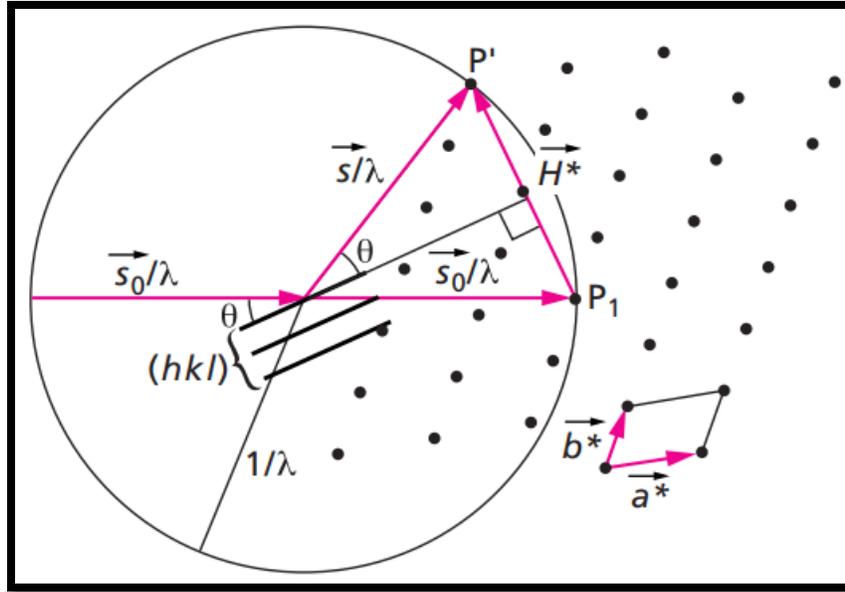


Figure II.13 : Sphère d'Ewald (GUYMONT, 2003).

II.9. Facteur de structure et densité électronique

Il est possible d'exprimer le facteur de structure F_{hkl} en fonction de la densité électronique dans la maille. En effet, jusqu'ici, on a considéré la maille comme formée des N atomes aux positions :

$$x_j y_j z_j \quad (j = 1, 2 \dots N) \quad (\text{II.12})$$

Chacun possédant Z_j électrons. On ramène la diffraction aux atomes par l'intermédiaire des facteurs de diffusion.

Il existe une approche équivalente qui consiste à considérer la répartition dans le volume de la maille des électrons de la maille. Chaque point de la maille sera caractérisé par sa densité électronique $\rho(x, y, z)$, les positions atomiques correspondant aux maximums de $\rho(xyz)$. Si on décompose la maille en une infinité de volumes élémentaires dV , de charge électronique $\rho(xyz) dV$, cela revient à considérer une infinité d'«atomes» ponctuels. De ce fait ces «atomes» ont des facteurs de diffusion égaux à leur charge, soit $\rho(xyz) dV$ quel que soit l'angle de diffraction θ . Par ailleurs le déphasage de la diffraction hkl de ce volume élémentaire de coordonnées : x, y, z , est, par rapport à l'origine :

$$\varphi = 2\pi(hx + ky + lz) \quad (\text{II.13})$$

La relation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N F_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{II.14})$$

Devient ici :

$$F_{hkl} = \int_V \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dv \quad (\text{II.15})$$

V : volume de la maille.

Cette relation est appelée : expression généralisée du facteur de structure.

Le volume de la maille en fonction des paramètres du réseau direct est :

$$v = a \cdot b \cdot c (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Le volume élémentaire dv à la même expression en remplaçant a , b , et c par dX , dY , et dZ respectivement.

X , Y et Z sont, comme a , b et c , exprimés en \AA : ce sont les coordonnées absolues.

$$dv = dX \cdot dY \cdot dZ (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

Les coordonnées relatives :

$$x = \frac{X}{a}, y = \frac{Y}{b} \text{ et } z = \frac{Z}{c} \quad (\text{II.18})$$

Permettent d'écrire dv sous la forme :

$$dv = dX \cdot dY \cdot dZ \cdot a \cdot b \cdot c (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

Soit :

$$dv = v \cdot dX \cdot dY \cdot dZ \quad (\text{II.20})$$

II.10. Bibliographie

- Guinebretière, R. (2006). Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins (éd. 2^{ème} édition revue et augmentée). Lavoisier - hermes.
- GUYMONT, M. (2003). Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie. (Belin, Éd.)
- Lee, M. (s.d.). X-Ray Diffraction for Materials Research.
- M.MOORE, D. (1997). X-Ray diffraction and the Identification and analysis of Clay Minerals (éd. second edition).
- Palmer, M. L. (s.d.). Structure Determination by X-ray Crystallography (Analysis by X-rays and Neutrons).
- Rouseau, J.-J. (2000). Cristallographie géométrique et radiocristallographie . Paris.
- SCHWARZENBACH, D. (s.d.). Cristallographie.
- Shinoda, Y. W. (s.d.). X-Ray Diffraction Crystallography (Introduction, Examples and Solved Problems).

***METHODES EXPERIMENTALES DE
LA DIFFRACTION***

Chapitre III : Méthodes expérimentales de la diffraction

III.1. METHODE DE CRISTAL UNIQUE

III.1.1. La méthode de Laue

Dans la méthode de Laue, un faisceau X parallèle et polychromatique (non filtré à la sortie du générateur) est envoyé sur un cristal fixe. On place des films photographiques plans derrière et devant le cristal pour recueillir les faisceaux diffractés sous forme de taches.

Toutes les longueurs d'onde étant présentes, il y en a toujours une qui peut être diffractée par une famille de plans réticulaires (**hkl**) donnée. Une autre famille de plans donnera simultanément une autre tâche avec une longueur d'onde différente, etc. Seuls les plans d'indices relativement petits donneront des taches nettes. On ne connaît pas la longueur d'onde correspondant aux diverses tâches et on ne peut donc en déduire les distances **d**.

Mais les taches sont arrangées en figures qui ont une symétrie qui peut être corrélée à celle du cristal. La méthode est donc surtout utilisée pour la détermination de la symétrie d'orientation (groupe ponctuel) d'un cristal. En fait, toutes les figures observées étant centrées, on ne peut déterminer qu'une des 11 classes dites « de Laue » en lesquelles se répartissent les 32 classes de symétrie. Pour obtenir les 11 classes de Laue, il suffit de supprimer tous les groupes non centrés des 32 classes de symétrie.

Dans la technique de Laue « en retour », c'est la figure par réflexion qui est examinée ($2\theta > 90^\circ$). Le cristal n'a pas à être traversé par le faisceau et peut donc être un gros cristal (échantillon minéral, plaque ou lingot d'alliage métallique, etc.) (GUYMONT, *Structure de la matière (atomes, liaisons chimiques et cristallographie, 2003)*)

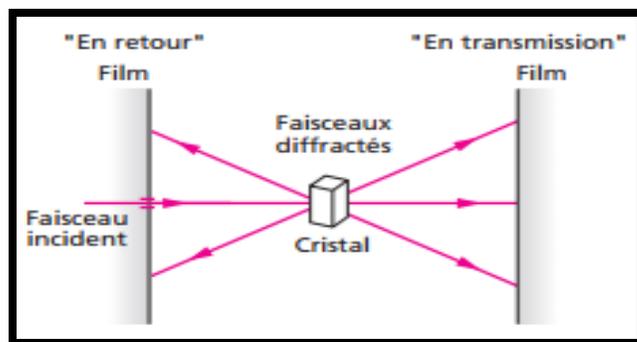


Figure III.1 : La méthode de Laue (GUYMONT, 2003)

La méthode de Laue à l'aide de la construction d'Ewald. Tous les nœuds du réseau réciproque situés entre les sphères de rayons $1/\lambda_{\max}$ et $1/\lambda_{\min}$ sont en position de réflexion pour une longueur d'onde intermédiaire entre λ_{\max} et λ_{\min} .

Par une légère modification de la construction d'Ewald, on obtient une représentation plus instructive de la méthode de Laue. En multipliant toutes les dimensions de la construction par la longueur d'onde λ , on obtient un réseau $\lambda (ha^* + kb^* + lc^*)$ et une sphère de rayon 1. Pour un rayonnement polychromatique, on obtient alors une superposition de réseaux de dimensions variables, intersectée d'une seule sphère de rayon 1. Le nœud (000) est commun à tous les réseaux. En effet, chaque rangée de nœuds passant par l'origine devient un trait continu. On obtient une réflexion chaque fois qu'un de ces traits traverse la sphère. Cette construction montre clairement que les réflexions, provenant des nœuds d'une rangée passant par l'origine, sont confondues.

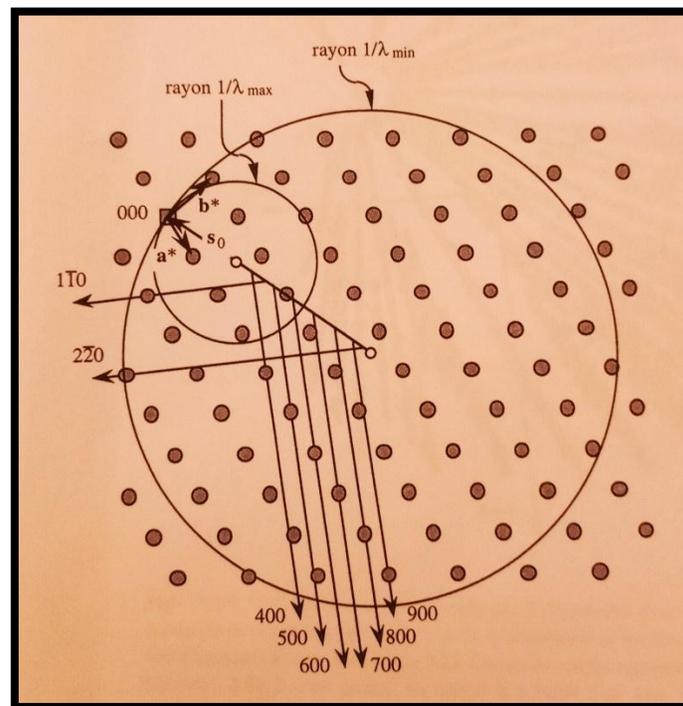


Figure III.2 : Représentation de la méthode de Laue à l'aide de la construction d'Ewald. Pour chaque longueur d'onde entre λ_{\min} et λ_{\max} , il y a une sphère d'Ewald, (SCHWARZENBACH).

Les réflexions provenant d'un plan du réseau réciproque passant par l'origine (000) forment un cône dont l'axe est la normale du plan. Cette normale est une translation $[UVW]$ du réseau cristallin (U , V , W premiers entre eux). Les indices des nœuds (hkl) du plan obéissent à

l'équation $hU + kV + lW = 0$. Les plans réticulaires (hkl) appartiennent donc à la zone $[UVW]$. La surface du cône comprend le rayon primaire.

La figure ci-dessous montre l'origine du cône par une construction dans l'espace physique. Les rayons incidents et réfléchis par un plan forment des angles égaux avec une droite comprise dans le plan indiqué sur la figure. On en déduit que les réflexions d'un faisceau lumineux, produites par un miroir qui subit une rotation autour d'une droite comprise dans son plan, forment un cône.

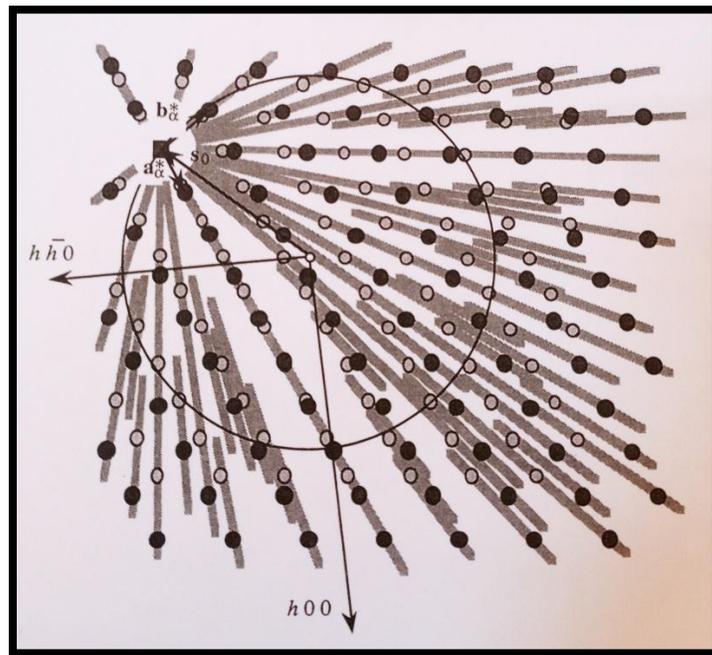


Figure III.3 : Méthode de Laue représentée par l'intersection d'une sphère de rayon 1 avec un ensemble de réseaux λ ($h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$). L'orientation et les dimensions du réseau réciproque sont identiques à ceux de la figure 3. Les petits cercles représentent les rayonnements $K\alpha$ et $K\beta$. Si l'on produit les rayons X à l'aide d'un tube **W** (tungstène), on n'observe essentiellement que le spectre continu représenté par les traits diffus puisque les raies $K\alpha$ et $K\beta$ ne sont pas excitées vu leur énergie élevée, (SCHWARZENBACH).

Chaque tâche du digramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion, (YAHY, 2017)

Les diagrammes de Laue sont caractérisés par :

- Une tâche du diagramme correspond à une famille de plans réticulaires.

- La longueur d'onde de la radiation incidente pour une tache de diffraction donnée est inconnue ; il n'est donc pas possible de déduire de ces diagrammes des informations concernant les paramètres de maille.
- L'intensité d'émission d'une anticathode en fonction de la longueur d'onde n'étant pas du tout constante, il est impossible d'exploiter l'intensité des taches de diffraction.
- Les diagrammes indiquent la position relative des différents plans réticulaires et permettent donc la mise en évidence des symétries internes de l'échantillon.

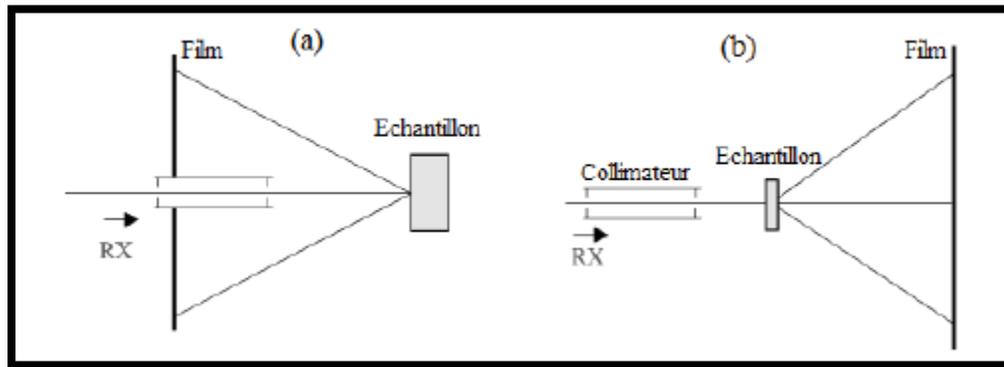


Figure III.4 : Méthode de Laue. a) Diffraction par réflexion. b) Diffraction par transmission, (YAHY, 2017)

III.1.1.1. Principe de la méthode

Un monocristal placé aléatoirement dans un faisceau de rayons X n'émet en général pas de lumière diffractée. La relation de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ doit être satisfaite pour que la diffraction soit observée.

Laisser le cristal immobile et utiliser une lumière polychromatique : c'est la méthode de Laue. Historiquement, cette technique est la première à avoir été mise en œuvre. (L'expérience initiale a été réalisée en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les suggestions de M. von Laue.), (Rousseau, 2000-2007).

Les diagrammes de Laue sont caractérisés par :

- Une tache du diagramme correspond à *une* famille de plans réticulaires.
- La longueur d'onde de la lumière incidente pour une tache de diffraction donnée est inconnue ; il n'est donc pas possible de déduire de ces diagrammes des informations concernant les dimensions du diffracteur.

- L'intensité d'émission d'une anticathode en fonction de la longueur d'onde n'étant pas du tout constante, il est impossible d'exploiter l'intensité des taches de diffraction.
- Les diagrammes indiquent la position relative des différents plans réticulaires et permettent donc la mise en évidence des symétries internes de l'échantillon.

III.1.1.2. Réalisation expérimentale

On utilise 2 films plans perpendiculaires aux rayons X incidents, l'un à l'avant et l'autre à l'arrière du cristal. On obtient ainsi un diagramme en transmission ($2\theta < 90^\circ$) et un diagramme en retour ($2\theta > 90^\circ$).

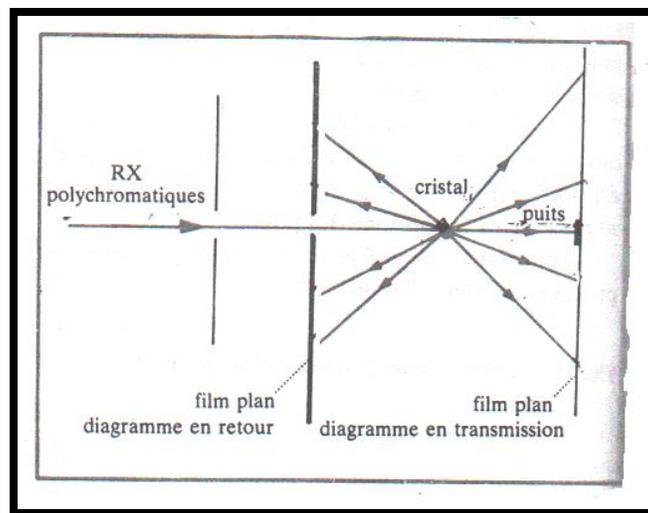


Figure III.5 : Dispositif expérimental pour la méthode de Laue,(Ouahes).

Dans la pratique un seul des 2 diagrammes suffit pour les applications usuelles de la méthode de Laue.

Le cristal est collé sur une baguette verre et disposé de façon convenable, en général de manière qu'une arête soit parallèle aux rayons X incidents. La distance film cristal est réduite afin d'augmenter le nombre de taches et de diminuer le temps de pose.

L'anticathode est un métal lourd tel que le tungstène et on utilise un haut voltage pour disposer d'un spectre continu relativement intense.

Dans le diagramme en transmission un puits de plomb recueille et absorbe le faisceau direct. Un intérêt de la méthode de Laue réside dans sa facilité de mise en œuvre ; pas de mouvement du cristal, film plan immobile, rayons X à l'état « brut », temps de pose court. On

peut utiliser la chambre de précession (qui sera décrite plus loin) pour faire des diagrammes de Laue, (Ouahes).

III.1.1.3. Particularités des diagrammes de Laue

A. Zone aveugle

La valeur minimum de IP est $R_0 \cdot \lambda_{min} / d_M$; il existe au centre des diagrammes de Laue une région sans taches de diffraction, dite « zone aveugle ».

B. Courbes zonales

Sur les diagrammes de Laue, on constate que les taches de diffraction sont distribuées sur des ellipses ou sur des hyperboles. Ces courbes sont le lieu des taches qui correspondent à des familles de plans réticulaires ayant le même axe de zone. Considérons en effet des plans $(h_i k_i l_i)$ admettant la rangée $[uvw]$ comme axe de zone. Le plan réciproque $(uvw)^*$, normal à l'axe de la zone, coupe la sphère d'Ewald selon un cercle. Ce plan contient les rangées réciproques $[h_i k_i l_i]^* = \mathbf{IA}_i$.

À chaque nœud réciproque A_i correspond sur le film une tache de diffraction a_i .

Les rayons diffractés $OA_i a_i$ sont donc les génératrices d'un cône dont l'axe est l'axe de la zone. La courbe zonale d'axe $[uvw]$ est donc la section de ce cône par le plan du film. Soit α l'angle entre l'axe de zone et le faisceau incident. Si le diagramme est réalisé en transmission, α est inférieur à 45° ; les courbes zonales sont des ellipses. Pour les clichés en réflexion ($\alpha > 45^\circ$), ce sont des hyperboles, (Rousseau, 2000-2007).

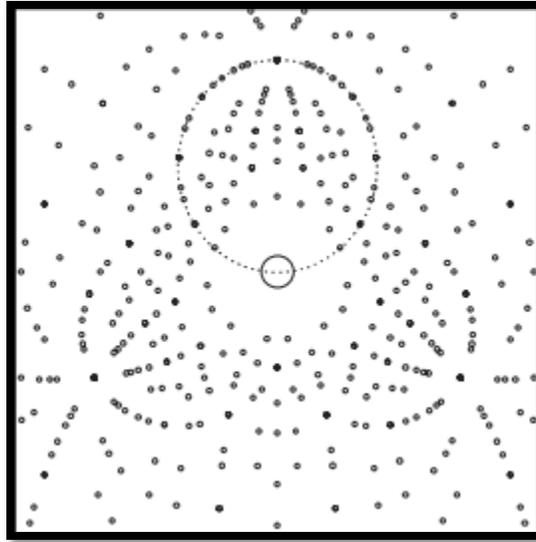


Figure III.6 : Cristal Pm3m avec axe 3// au faisceau. Spectre direct théorique, (Rousseau, 2000-2007)

Cette particularité est utilisée pour l'orientation des cristaux par la technique du Laue en retour. Si le faisceau incident est parallèle à un axe de symétrie, les courbes zonales sont symétriques par rapport au centre du cliché.

III.1.1.4. Application de la méthode de Laue

La méthode de Laue sert essentiellement à orienter un axe du cristal suivant la direction des rayons X incidents. D'une façon générale, elle permet de connaître l'orientation du cristal par rapport aux rayons X incidents.

Lorsque les faces naturelles du cristal sont visibles, on peut procéder à une orientation approximative suivant une arête apparente, à l'aide d'une lunette. On affine ensuite l'orientation, par un diagramme de Laue, de la façon suivante. Considérons, par exemple, un diagramme par transmission. On repère sur le film une tache T_1 dans une direction $x'x$ et une tache T_2 dans une direction $y'y$ orthogonale à $x'x$.

On tourne le cristal de 180° et on repère les nouvelles positions T'_1 et T'_2 respectivement, sur un nouveau film. Si le cristal est réglé par rapport à la direction $x'x$, on a :

$$FT_1 = FT'_1 = OF \operatorname{tg} 2\theta \quad (\text{III.1})$$

En appelant O la position du cristal et θ l'angle de diffraction.

Si le cristal est dérégulé d'un angle ϵ suivant cette direction on a, par exemple pour $FT_1 > FT'_1$:

$$FT_1 = OF \operatorname{tg}(2\theta + 2\varepsilon) \quad (\text{III.2})$$

Et

$$FT'_1 = OF \operatorname{tg}(2\theta - 2\varepsilon) \quad (\text{III.3})$$

La différence des 2 angles, ainsi accessibles par l'expérience, donne directement 4ε donc la correction d'orientation ε dans la direction $x'x$.

Le même raisonnement appliqué à la direction $y'y$ permet de corriger un dérèglement éventuel suivant cette direction.

Tel est le principe de l'affinement de l'orientation d'un cristal par la méthode de Laue.

Une fois le cristal orienté on peut voir directement sur le diagramme le degré de symétrie de l'axe parallèle aux rayons X. Si l'axe est d'ordre n la figure de diffraction aura une symétrie d'ordre n , (**Ouahes**).

Utilisation de la projection gnomonique :

Notons que la projection gnomonique revient à une projection centrale du réseau réciproque.

En effet, quel que soit le nœud P du réseau réciproque, on a : OG parallèle à PC

L'ensemble des points C est une projection centrale, de centre I, des points P, sur le plan du film. C'est la projection du réseau réciproque concerné par la diffraction.

Comme : $\frac{FC}{FG} = \frac{FI}{FO} = \text{constante}$.

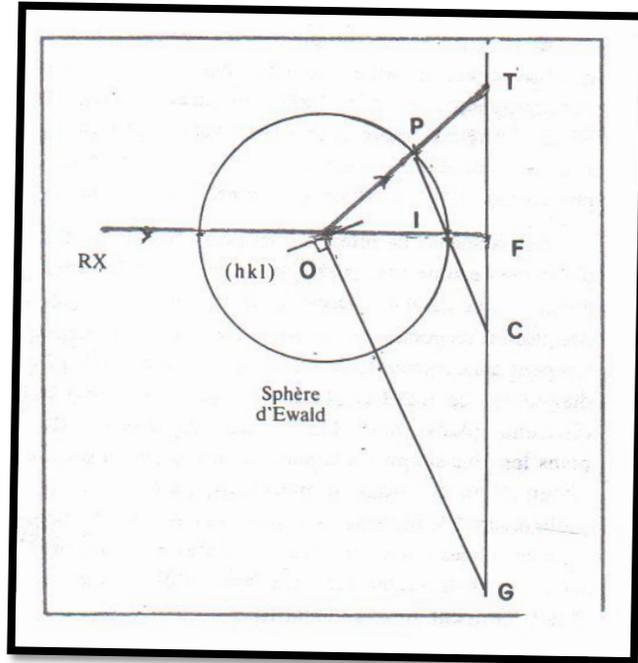


Figure III.7 : projection centrale du réseau réciproque,(Ouahes).

L'ensemble des points G se déduit de l'ensemble de points C par une homothétie de centre F et rapport $\frac{FO}{F1}$. On peut donc raisonner sur les points C pour interpréter l'ensemble des points G.

Supposons le cristal orienté de façon qu'un axe (qu'on peut désigner par c) soit parallèle aux RX. Les niveaux $hk0, hk1, hk2...$ du réseau réciproque sont alors tous parallèles au film. Il est facile de voir qu'on obtient sur le film une image semblable de chaque niveau.

Cet ensemble (à ne pas confondre avec les taches de diffraction est lui-même une figure semblable à la projection gnomonique du niveau hki.

Si le cristal est légèrement désorienté par rapport à l'axe c, les rangées obtenues sur le film ne sont pas parallèles et équidistantes. On peut en déduire la correction d'orientation.

Cette interprétation de la projection gnomonique est intéressante dans la mesure où l'on obtient une image directe du réseau réciproque. Un inconvénient toutefois : la superposition et le chevauchement sur un même plan (le film) des projections de plusieurs niveaux, et le nombre limité de taches par niveau, ne permettent pas une indexation sans ambiguïté du diagramme.

Utilisation de la projection stéréographique. Pour mesurer les angles qui séparent les projections stéréographiques des plans (hkl), on utilise le réseau de Wulff. Ce réseau représente

les méridiens et les parallèles de la sphère de référence en projection stéréographique avec leurs coordonnées angulaires.

Sur la sphère de référence les pôles des plans (hkl) d'une même zone appartiennent au grand cercle orthogonal à l'axe de zone. Donc les projections stéréographiques correspondantes appartiennent à un méridien. On peut ainsi retrouver la projection du méridien sur le diagramme de Wulff et déterminer les angles entre les différents plans (hkl). On repère généralement les plans les plus simples, les pôles correspondants sont à l'intersection de plusieurs méridiens, parce qu'ils appartiennent simultanément à plusieurs zones. On mesure les angles entre ces plans, en disposant leurs projections sur un même méridien dans le diagramme de Wulff. On peut ainsi les identifier. (Ouahes)

On peut, toujours de la même façon, déterminer l'angle dont il faut faire tourner le cristal pour amener une direction donnée en coïncidence avec les rayons X incidents. Ce qui revient à orienter convenablement le cristal. Si cet axe est l'axe de plus grande symétrie, on observera, en projection stéréographique, un des 32 diagrammes possibles des directions équivalentes, ce qui permet de remonter au groupe ponctuel.

La méthode de Laue a des applications en métallurgie. Du fait de sa mise en œuvre simple, on l'utilise pour analyser rapidement la structure.

On peut ainsi apprécier la grosseur des grains dans un échantillon métallique. Plus les grains sont petits, plus le nombre de taches obtenues est grand. Les propriétés mécaniques et physiques des métaux sont liées à la dimension des monocristaux de l'échantillon.

On peut également détecter des tensions dans un métal. Celles-ci ne se manifestent pas une déformation des plans réticulaires. Au lieu d'obtenir des taches sur le film on observe des courbes. Ce phénomène est appelé astérisme, du fait que l'image obtenue a une allure qui rappelle les étoiles de mer (astéries).

III.1.2. La méthode du cristal tournant

Dans la méthode du cristal tournant, on utilise un cristal d'un diamètre inférieur à 1 mm, monté sur un porte-échantillon tournant à axe de rotation vertical. Un film photographique est placé sur la paroi intérieure de la chambre cylindrique d'axe l'axe de rotation. Chaque fois que le cristal atteint une orientation où il y a diffraction, un faisceau diffracté apparaît et vient impressionner le film photographique sur lequel, après développement, apparaîtra une tache plus

ou moins intense. On détermine ainsi les angles, les directions des faisceaux diffractés et leur intensité. Il suffit souvent de faire osciller le cristal d'un angle de 10° pour obtenir suffisamment de taches, (GUYMONT).

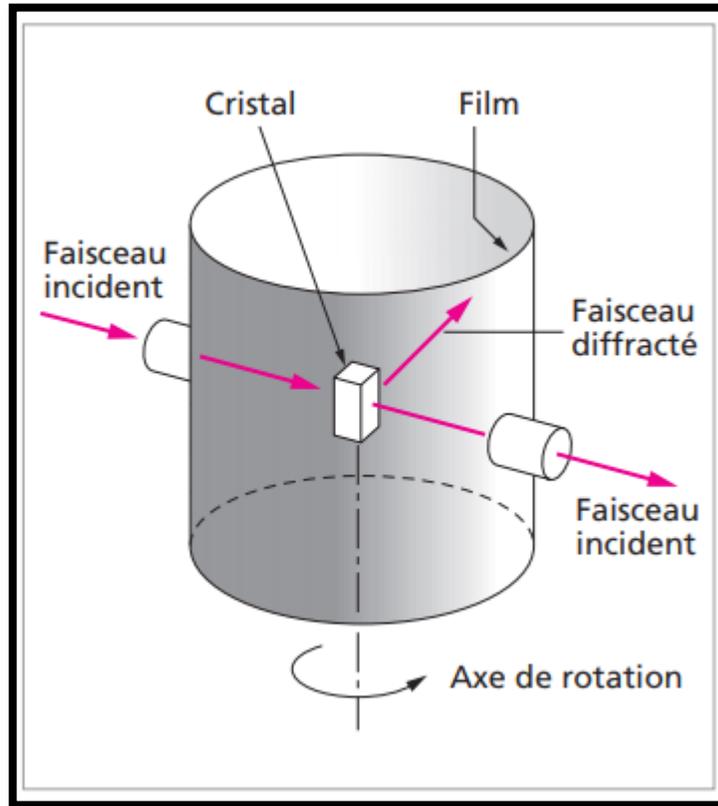


Figure III.8 : La méthode du cristal tournant (GUYMONT).

Dans la méthode du cristal tournant, on utilise un monocristal avec des dimensions de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm, inférieures à la largeur du rayon incident. L'importance des phénomènes indésirables de l'absorption du rayonnement et de l'extinction augmente avec la grandeur du cristal. Le cristal exécute une rotation autour d'une droite nodale $[UVW]$ du réseau de translation. Il faut donc l'aligner précisément. Les plans réticulaires du réseau réciproque dont les nœuds hkl satisfont l'équation

$$hU + kV + lW = n \quad (n \text{ entier; } U, V, W \text{ premiers entre eux})$$

Sont perpendiculaires à l'axe $[UVW]$. Pour $[UVW] = [001]$, on a donc les plans consécutifs $hk0, hk1, hk2, \text{ etc.} \dots$; $hk\bar{1}, hk\bar{2}, \dots \text{ etc.}$, espacés de $1/c$. Lors de la rotation du cristal autour de $[UVW]$, les nœuds se déplacent dans leurs plans respectifs. Les directions des rayons réfléchis, correspondant à un plan du réseau réciproque, forment un cône.

On choisit souvent le rayon primaire s_0 perpendiculaire à l'axe de rotation. Admettons que celui-ci soit l'axe c , $[001]$. On calcule aisément, à l'aide d'une équation de Laue, les angles d'ouverture γ , des cônes, l étant l'indice de Miller caractérisant la strate :

$$c \cdot s_0 = 0, c \cdot S = c \cdot (s - s_0) = c \frac{1}{\lambda} \cos \gamma_l = l,$$

$$\cos \gamma_l = \lambda \frac{l}{c} \quad (\text{III.4})$$

On observe les réflexions au moyen d'une pellicule photographique cylindrique et coaxiale avec l'axe de rotation (SCHWARZENBACH).

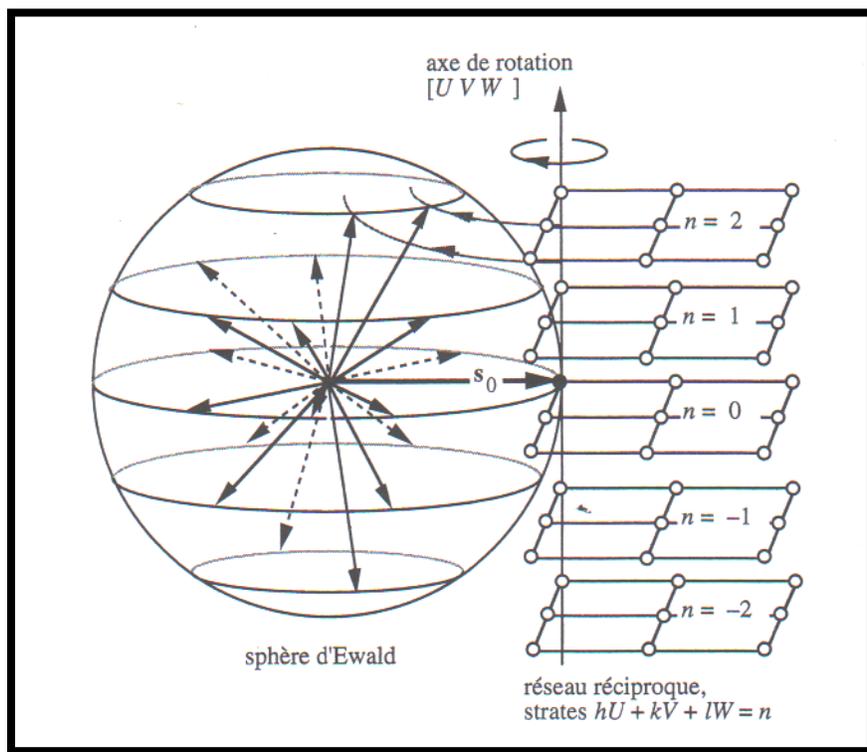


Figure III.9 : Méthode du cristal tournant, espace réciproque,(SCHWARZENBACH).

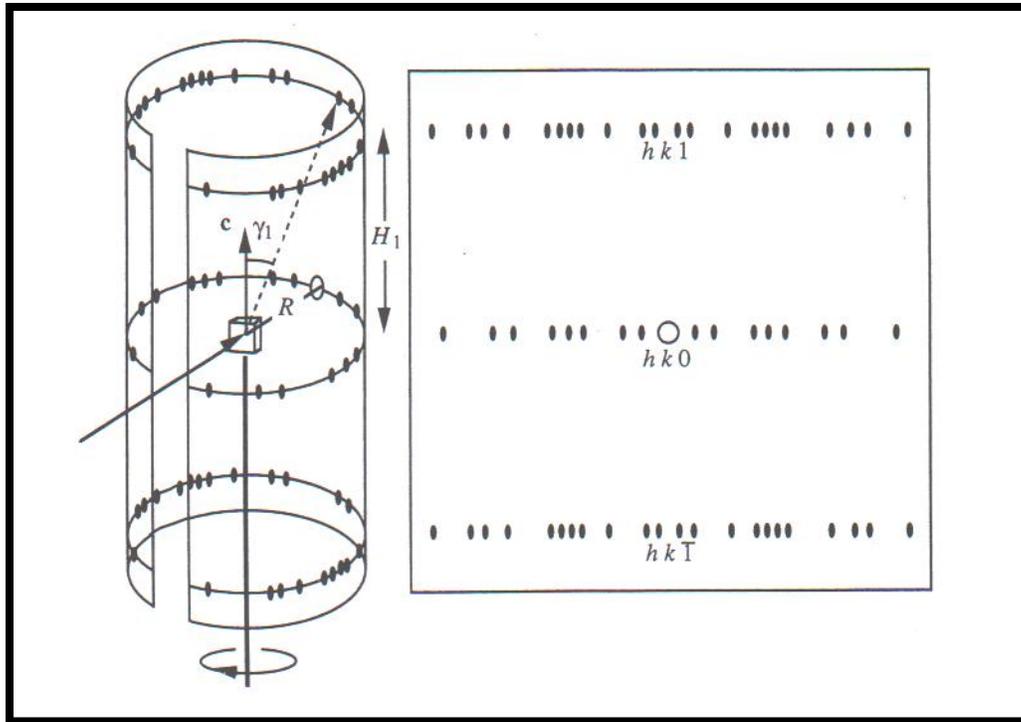


Figure III.10 : Méthode du cristal tournant, dispositif expérimental (SCHWARZENBACH).

La distance H_1 entre la strate $l = 0$ et la strate $l = 1$ produites par l'intersection des cônes avec le cylindre de rayon R est :

$$H_1 = R \operatorname{tg}(90 - \gamma_1) = R c \operatorname{tg} \gamma_1 \quad (\text{III.5})$$

La méthode du cristal tournant permet la détermination des paramètres de maille. Par contre la détermination des angles entre les vecteurs de base à partir de cette seule méthode n'est pas toujours évidente. Lors de rotations complètes, il y a superposition sur le cliché de taches de diffraction qui correspondent à des nœuds réciproques différents. En outre, la reconstitution du réseau réciproque à partir des clichés de diffraction suppose des constructions géométriques qui peuvent être complexes. C'est pourquoi d'autres méthodes ont été développées (YAHY, 2017).

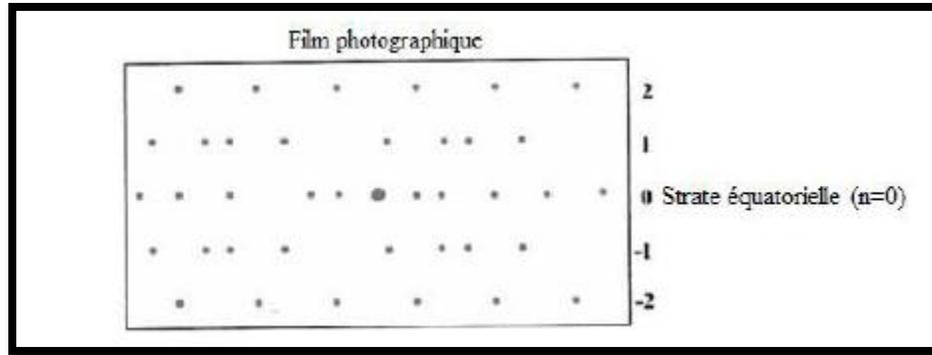


Figure III.11 : Diagramme de diffraction obtenu par la méthode du cristal tournant (YAHY, 2017)

III.1.2.1. Principe et dispositif expérimental

On utilise un rayonnement X monochromatique. Le cristal est disposé sur le trajet des rayons X de manière à tourner sur lui-même autour d'une arête. Une arête de l'échantillon cristallin correspond généralement à une rangée simple. On règle souvent la rotation du cristal autour d'une arête. De plus la direction de rotation du cristal est perpendiculaire aux rayons X (Ouahes).

Si l'axe de rotation du cristal présente une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin, le diagramme de diffraction est en général très complexe et inexploitable. Si par contre le cristal tourne autour d'une rangée \mathbf{n}_{uvw} , la figure de diffraction est particulièrement simple. En effet, la famille de plans réticulaires $(\mathbf{uvw})^*$ du réseau réciproque, d'équidistance \mathbf{D}_{uvw}^* , est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation ces plans réciproques vont découper sur la sphère d'Ewald des cercles $\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2...$ distants de \mathbf{D}_{uvw}^* .

Les rayons diffractés sont donc répartis sur une série de cônes de révolution de sommet C et s'appuyant sur les cercles $\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ (Rousseau, 2000-2007).

III.1.2.2. Détermination du paramètre de la rangée de rotation

Il existe une relation simple entre le paramètre de la rangée de rotation \mathbf{n}_{uvw} et la distance séparant les strates sur le film. Soit une sphère d'Ewald dont le rayon \mathbf{R} est égal à celui de la chambre. Le réseau réciproque doit donc être construit avec l'échelle $:\mathbf{R} \cdot \lambda = \sigma^2$. La distance entre deux plans réciproques $(\mathbf{uvw})^*$ et \mathbf{D}_{uvw}^* est :

Pour la strate d'ordre p, on a :

$$\sin \varphi_p = I'P/R = \mathbf{p} \cdot \mathbf{D}_{uvw}^*/R \quad \text{or} \quad \mathbf{D}_{uvw}^* \cdot \|\mathbf{n}_{uvw}\| = \mathbf{R} \cdot \lambda = \sigma^2$$

$$\mathbf{n}_{uvw} = \mathbf{p} \cdot \lambda / \sin \varphi_p \quad (\text{III.6})$$

Sur le film on mesure $IQ = y_P$. On en déduit $\varphi_P = \arctg y_P / R$ et la valeur du paramètre de la rangée de rotation :

$$n_{uvw} = \frac{P \cdot \lambda \sqrt{(R^2 + y_P^2)}}{y_P} \quad (\text{III.7})$$

On améliore la précision en considérant les deux strates symétriques de la strate origine (strate équatoriale) les plus éloignées de celle-ci (Rousseau, 2000-2007).

III.1.3. Cristal oscillant

Au lieu d'effectuer une rotation complète, on limite le mouvement du cristal à une oscillation de quelques degrés seulement autour de la direction considérée. On observe ainsi les taches diffractées par une partie limitée du réseau réciproque. Il en résulte un certain nombre d'avantages :

- C. Temps de pose plus réduit ;
- D. Pas de superposition de taches ;
- E. Les nœuds hkl concernés diffractent une seule fois ;
- F. Si le nœud hkl diffracte, le nœud $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ne diffracte pas. Il n'y a plus, en général de symétrie dans le diagramme.

L'angle d'oscillation dépend de la densité des nœuds du réseau réciproque.

On peut avoir rapidement des informations sur la symétrie du réseau par l'interprétation du film :

Si le niveau zéro est axe de symétrie du diagramme de cristal oscillant, cela signifie que les nœuds hkl et $h\bar{k}\bar{l}$ (par ex.) sont sur une même verticale, donc que l'axe c^* est perpendiculaire à b^* et a^* ;

On peut déterminer si la direction d'oscillation est axe de symétrie d'ordre n . On effectue une première expérience en une position donnée, puis une 2ème expérience après rotation de $\frac{2\pi}{n}$. Les 2 diagrammes obtenus doivent être les mêmes.

On utilise les diagrammes de cristal oscillant dans les réglages d'orientation du cristal.

En effet, pour obtenir les taches de chaque niveau réparti sur des droites il faut que le cristal soit orienté avec précision.

Le réglage est effectué à l'aide d'une lunette et affiné par des diagrammes de cristal oscillant.

Raisonnons sur le niveau zéro et supposons que l'axe c du cristal forme un angle ε avec la direction de rotation de l'appareillage laquelle est perpendiculaire aux rayons X.

Si l'axe est à droite ($\varepsilon < 0$), au lieu du cercle C_0 , une expérience de cristal oscillant va concerner le cercle C'_0 (en première approximation). Les taches diffractées ne sont plus alignées mais forment une courbe de concavité orientée vers le haut du film, (Ouahes).

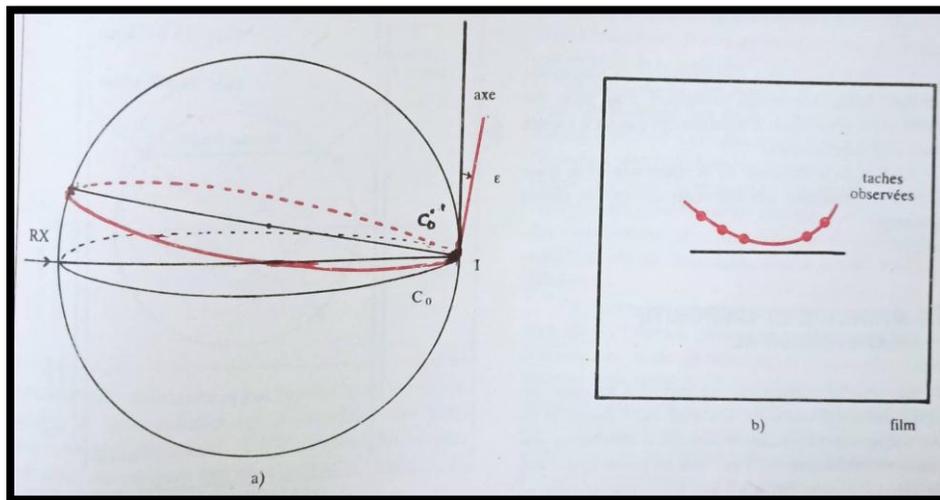


Figure III.12 : Déréglage dans le plan, (Ouahes).

Il est facile de voir que si l'axe est vers la gauche, la be observée aura la concavité orientée vers le bas. De même si l'axe est vers l'avant de la feuille : une partie de C'_0 est en dessous, l'autre au-dessus de C_0 .

Si l'axe est vers l'arrière, on observe au contraire la courbe opposée à la précédente.

Pour les positions intermédiaires on obtient des courbes somme des précédentes.

Les expériences permettent de corriger les erreurs. Les réglages se font sur des berceaux à 90° l'un de l'autre. Comme on n'a besoin que d'une partie du film, on peut à l'aide d'un cache métallique, utiliser la moitié du film pour un réglage et l'autre moitié pour l'autre réglage.

III.1.4. Le diffractomètre a monocristal

Dans les méthodes de diffraction utilisant une radiation monochromatique, le choix d'un filtre pour éliminer la radiation K_{β} est un palliatif souvent insuffisant. Il subsiste dans le spectre les grandes et les faibles longueurs d'onde qui peuvent exciter un rayonnement de fluorescence dans l'échantillon. De plus, la superposition des radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ complique l'interprétation des spectres (Rousseau, 2000-2007).

Il s'agit d'appareillages qui ne se limitent pas à déterminer la géométrie cristalline. Leur objet principal est la mesure des intensités. Au lieu d'un film, on utilise un compteur de photons : on enregistre la diffraction par l'intermédiaire d'un dispositif électronique. D'où la commodité pour les mesures d'intensités et les possibilités de couplage avec des calculateurs. Les diffractomètres les plus récents visent à remédier aux inconvénients rencontrés avec les technologies précédentes :

- Augmentation du nombre de nœuds qui diffractent ;
- Résolution des problèmes de réglage d'orientation ;
- Automatisation des mesures ;
- Liaison avec l'ordinateur pour le traitement des données.

Nous décrirons dans la quatrième partie, le fonctionnement du diffractomètre à 4 cercles lequel constitue, à l'heure actuelle, l'instrument le plus performant, (Ouahes).

La solution consiste à utiliser un monochromateur qui isole la radiation choisie. On peut utiliser une réflexion cristalline sur une famille de plans réticulaires telle que la relation de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ soit satisfaite pour la radiation $K_{\alpha 1}$ choisie. Les harmoniques $\lambda / 2$, $\lambda / 3$, λ / n , ... sont des radiations du fond continu, donc d'intensités beaucoup plus faibles que celle de la raie $K_{\alpha 1}$. L'inconvénient est que les temps de pose sont beaucoup plus longs avec un monochromateur à cristal plan qu'avec un filtre. Pour augmenter l'ouverture du faisceau utile et son énergie), on peut utiliser un cristal courbé mécaniquement où les plans réticulaires diffractant ont la forme d'un cylindre de révolution, (Rousseau, 2000-2007).

III.2. LA METHODE DES POUDRES

III.2.1. La méthode des poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux (Rousseau, 2000-2007).

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- De déceler la présence d'impuretés,
- De tester la cristallinité du matériau...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- C. Les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ ,
- D. Dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- E. Des mélanges de poudres, des solutions solides,
- F. La présence d'un éventuel désordre structural,
- G. L'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

III.2.2. Principe de la méthode

On a vu que l'obtention d'un rayon diffracté est subordonnée à l'existence d'un nœud du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald.

Pour un seul cristal, il y a un seul réseau réciproque et un nœud hkl donné de ce réseau ne se trouve pas, en général, en position de diffraction.

Dans la méthode des poudres, les rayons X incidents arrivent sur un échantillon contenant un très grand nombre de cristaux, donc ayant toutes les orientations possibles. Le nombre très élevé de réseaux réciproques correspondants, de même origine I et d'orientations multiples, entraîne que le lieu géométrique d'un nœud hkl est une sphère de centre I et de rayon : \mathbf{r}_{hkl}^* .

Cette sphère coupe la sphère d'Ewald suivant un cercle. Les rayons diffractés sont les génératrices des cônes issus de O, centre de la sphère d'Ewald, et s'appuyant sur ces cercles. La poudre est supposée placée au centre de la sphère d'Ewald (**Ouahes**).

Il y aura autant de cônes que de nœuds dont la distance à l'origine est comprise entre zéro et $2/\lambda$, diamètre de la sphère d'Ewald.

On peut retrouver ces cônes de diffraction en raisonnant sur le réseau cristallin et les plans réticulaires.

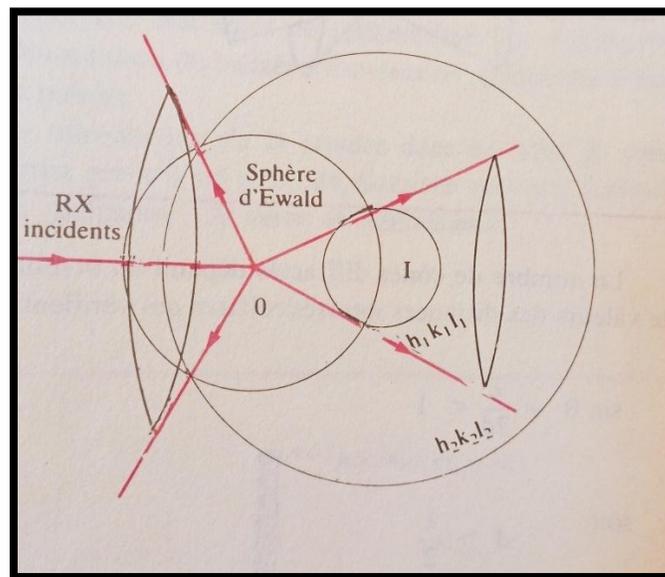


Figure III.13 : cônes de diffraction $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$ (**Ouahes**).

En effet le nombre très élevé d'orientations des microcristaux fait qu'il y aura toujours des plans réticulaires (hkl) en position de diffraction. A chaque angle de diffraction correspond une distance d telle que :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{(III.8)}$$

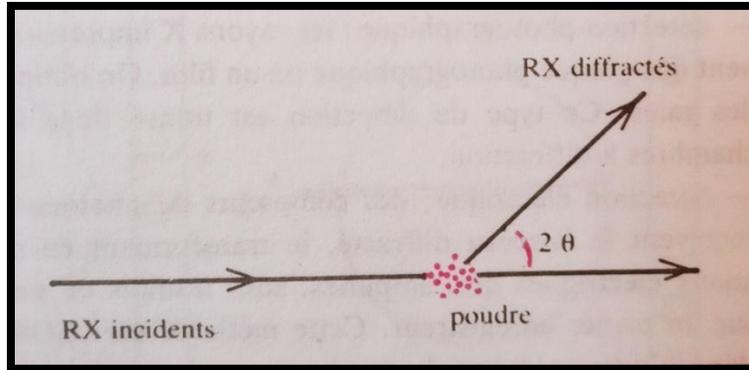


Figure III.14 : diffraction par une poudre (Ouahes).

On retrouve des cônes de diffraction de demi-angle au sommet 2θ .

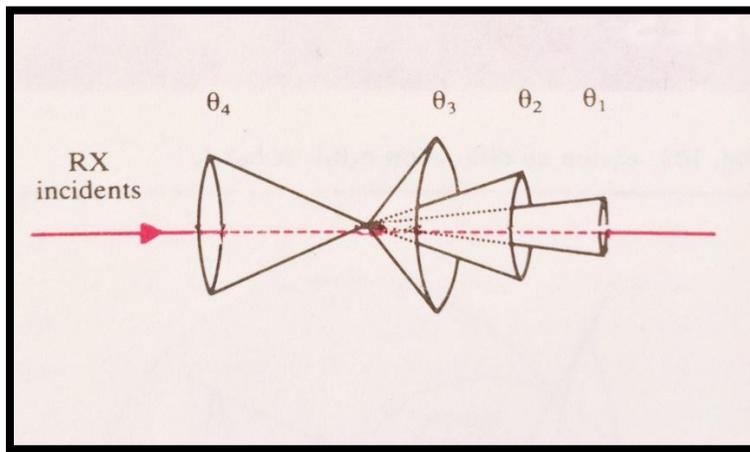


Figure III.15 : cônes de diffraction par une poudre (Ouahes).

Le nombre de cônes diffractés dépend du nombre de valeurs des distances inter réticulaires qui vérifient :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} < 1 \quad (\text{III.9})$$

Soit :

$$d > \frac{\lambda}{2} \quad (\text{III.10})$$

Cette inégalité, qui découle de la loi de Bragg, montre que les distances inter réticulaires trop faibles ne diffractent pas. Ce qui explique l'absence d'intérêt pour les plans réticulaires d'indices élevés.

Pour améliorer encore le nombre de possibilités de diffraction des rayons X incidents, l'échantillon est animé quelquefois d'un mouvement (de rotation ou de va-et-vient) qui multiplie à

l'infini les dispositions des microcristaux. Les génératrices des cônes forment un ensemble continu de rayons diffractés.

La détection des rayons diffractés dépend du montage utilisé :

- Détection photographique : les rayons X impressionnent une plaque photographique ou un film. On obtient des raies. Ce type de détection est utilisé dans les chambres à diffraction.
- Détection électrique : des compteurs de photons X reçoivent le faisceau diffracté, le transforment en signaux électriques qui, amplifiés, sont traduits en pics sur un papier enregistreur. Cette méthode est utilisée dans le diffractomètre de poudres.

III.2.3. La technique Debye-Scherrer

Dans la technique **Debye-Scherrer**, l'échantillon est une poudre cristalline fine contenue dans un tube de verre de quelques dixièmes de mm, ou un fil d'alliage métallique. On se rappelle que les métaux et leurs alliages sont souvent composés de microcristaux diversement orientés. Un faisceau X parallèle vient baigner le cylindre (qu'on fait parfois tourner sur son axe pour assurer plus de diversité aux orientations), et les faisceaux diffractés dans les diverses directions sont des cônes de demi-angle au sommet 2θ . Une bande de film photo cylindrique est placée à l'intérieur de la chambre et les traces des cônes diffractés viennent impressionner la pellicule selon des anneaux symétriques par rapport à $2\theta = 0$ (et aussi « en retour », autour de $2\theta = 5 180^\circ$). On en tire les angles de Bragg et donc les distances si on arrive à indexer les anneaux, ce qui est d'autant plus difficile que la symétrie du système est faible. Les structures cubiques s'indexent toujours sans problème (GUYMONT, *Structure de la matière (atomes, liaisons chimiques et cristallographie, 2003)*).

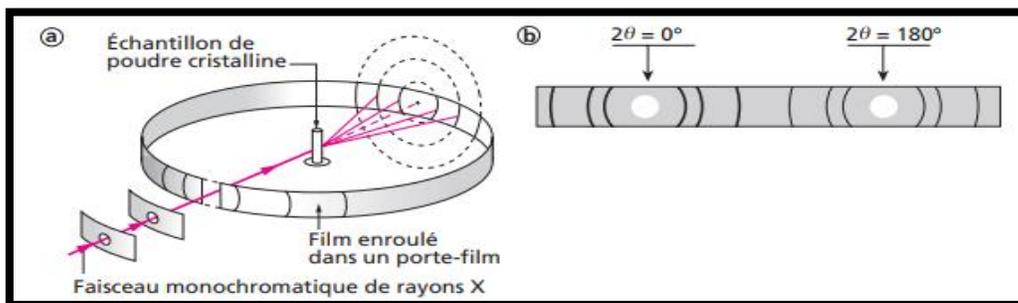


Figure III.16 : a) Montage Debye-Scherrer. b) Film Debye-Scherrer d'un cristal cubique face centrées (GUYMONT, *Structure de la matière (atomes, liaisons chimiques et cristallographie, 2003)*)

III.2.4. Les méthodes par focalisation

L'un des inconvénients majeurs de la chambre de Bragg est la largeur souvent excessive des anneaux qui limite la précision des pointés et des mesures d'intensité. Pour y remédier, on peut utiliser des chambres à focalisation qui donnent des raies très fines (Rousseau, 2000-2007).

III.2.4.1. Montage par réflexion ou chambre de Seeman-Bohlin

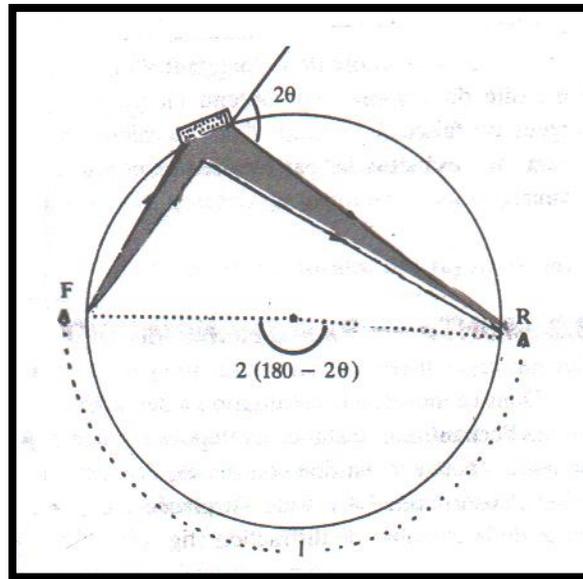


Figure III.17 : chambre de diffraction par réflexion (Ouahes).

La poudre est disposée sur une plaque située à la surface d'une chambre cylindrique. Les rayons incidents arrivent sur l'échantillon à partir d'un foyer F qui est situé sur le pourtour du cylindre. Il est facile de voir que, pour chaque angle de diffraction 2θ , les rayons diffractés convergent en R, conduisant ainsi à l'impression du film. En effet l'angle 2θ intercepte l'un des arcs FR quel que soit le point de l'échantillon considéré.

Comme précédemment on repère une raie R sur le film par une longueur l liée à θ . L'angle au centre qui intercepte l'arc de longueur l vaut $2(\pi - 2\theta)$. D'où :

$$\frac{l}{2(180-2\theta)} = \frac{\text{circonférence de la chambre}}{360} \quad (\text{III.11})$$

Relation qui permet de déterminer pour chaque raie.

Lorsque le foyer F est placé en position diamétralement opposée à l'échantillon, le montage est dit symétrique.

La chambre de diffraction par réflexion donne de bons résultats pour les angles de diffraction élevés.

Le diffractomètre de poudres est basé sur le même principe. Les rayons diffractés sont enregistrés à l'aide d'un compteur. Le dispositif expérimental est conçu de telle façon que le compteur tourne autour d'un cercle centré sur le porte-échantillon : le cercle goniométrique. L'échantillon est déposé sur une plaque tangente à un cercle passant par la source de rayons X et le compteur : le cercle de focalisation. Le porte échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse angulaire moitié de celle du compteur, de manière que la plaque porte-échantillon reste toujours bissectrice des rayons incident et diffracté.

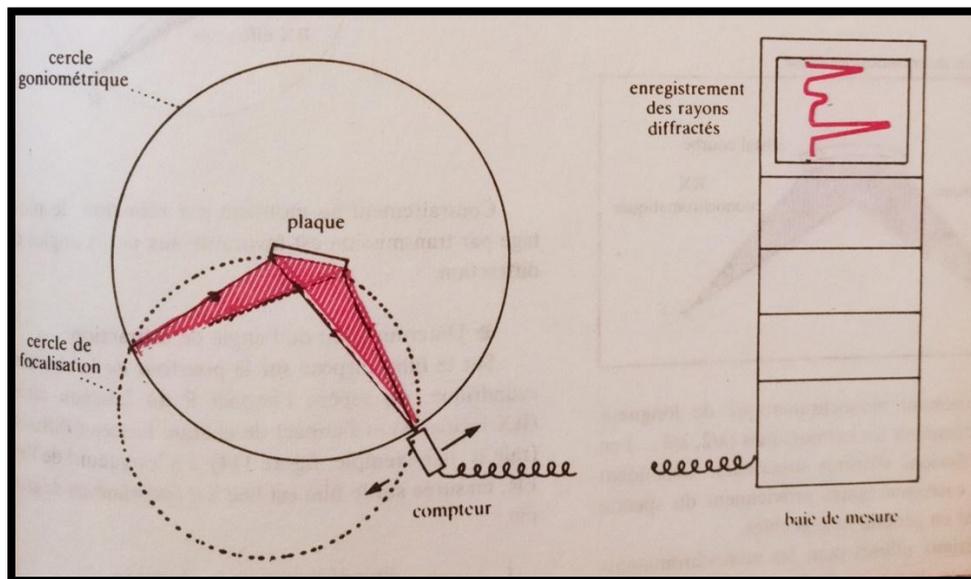


Figure III.18 : principe du diffractomètre de poudre (Ouahes).

Les rayons diffractés sont enregistrés dans une baie de mesure. On obtient des pics dont la position permet de déterminer et dont la surface conduit à l'intensité du rayon diffracté.

Le diffractomètre de poudres permet d'atteindre une grande précision grâce à l'enregistrement, et à un moindre fond continu, le compteur limitant les diffractions parasites. Toutefois il a un prix de revient élevé et sa maintenance est plus élaborée que celle d'une chambre de diffraction.

Principe du monochromateur. Considérons un cristal unique taillé parallèlement à des plans fortement réfléchis. Il réfléchit les rayons X de longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{III.12})$$

d étant donné, on fixe pour que λ soit la longueur d'onde d'un spectre de raies, K, par exemple. On peut ainsi sélectionner une longueur d'onde, et obtenir un rayonnement rigoureusement monochromatique.

Le cristal est courbé par élasticité : on obtient une focalisation. Un tel cristal est appelé monochromateur.

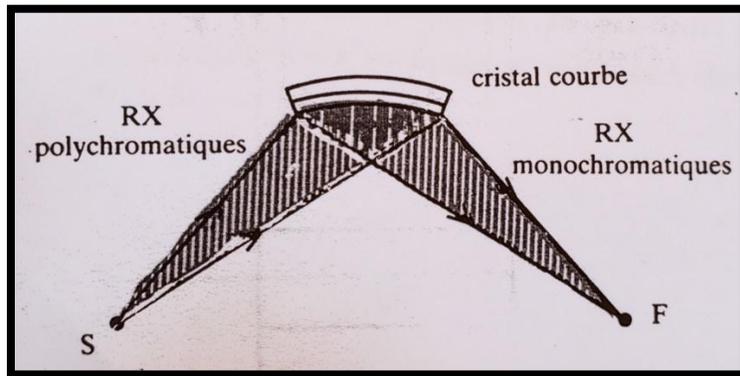


Figure III.19 : principe du monochromateur (Ouahes).

Le rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ peut contenir les harmoniques ($\lambda/2, \lambda/3 \dots$) en raison des réflexions d'ordres supérieurs. Cependant les intensités correspondantes proviennent du spectre continu et sont en général négligeables.

Les matériaux utilisés pour les monochromateurs sont : le graphite, le quartz, le fluorure de Lithium, le fluorure, l'aluminium.

L'avantage du monochromateur réside dans sa souplesse pour le choix de la longueur d'onde, et dans l'intensité du rayonnement obtenu en liaison avec la largeur du faisceau incident. Cette dernière propriété caractérise les méthodes par focalisation et joue en leur faveur.

III.2.4.2. Montage par Transmission

Dans ce montage la focalisation a lieu après traversée de l'échantillon. Celui-ci est déposé sur une plaque de faible épaisseur, en fine couche, de manière à minimiser l'absorption. La plaque est placée à la circonférence de la chambre de diffraction.

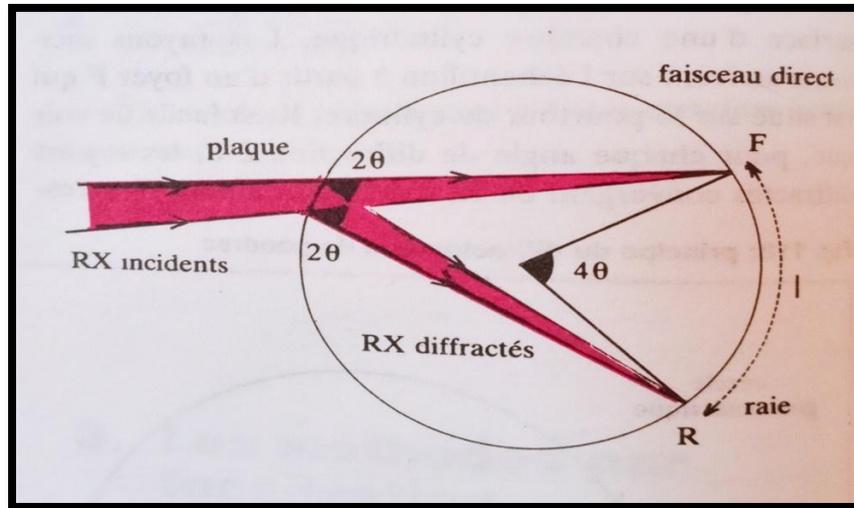


Figure III.20 : principe de la focalisation par transmission (Ouahes).

Contrairement au montage par réflexion, le montage par transmission est favorable aux petits angles de diffraction.

L'échantillon a la forme d'un arc du cercle C ; il est éclairé par un faisceau issu d'un monochromateur à cristal qui converge en F sur le cercle de focalisation C. Le faisceau diffracté converge également sur le cercle C. Cette chambre permet de travailler en transmission mais uniquement pour de petits angles de diffraction (Rousseau, 2000-2007).

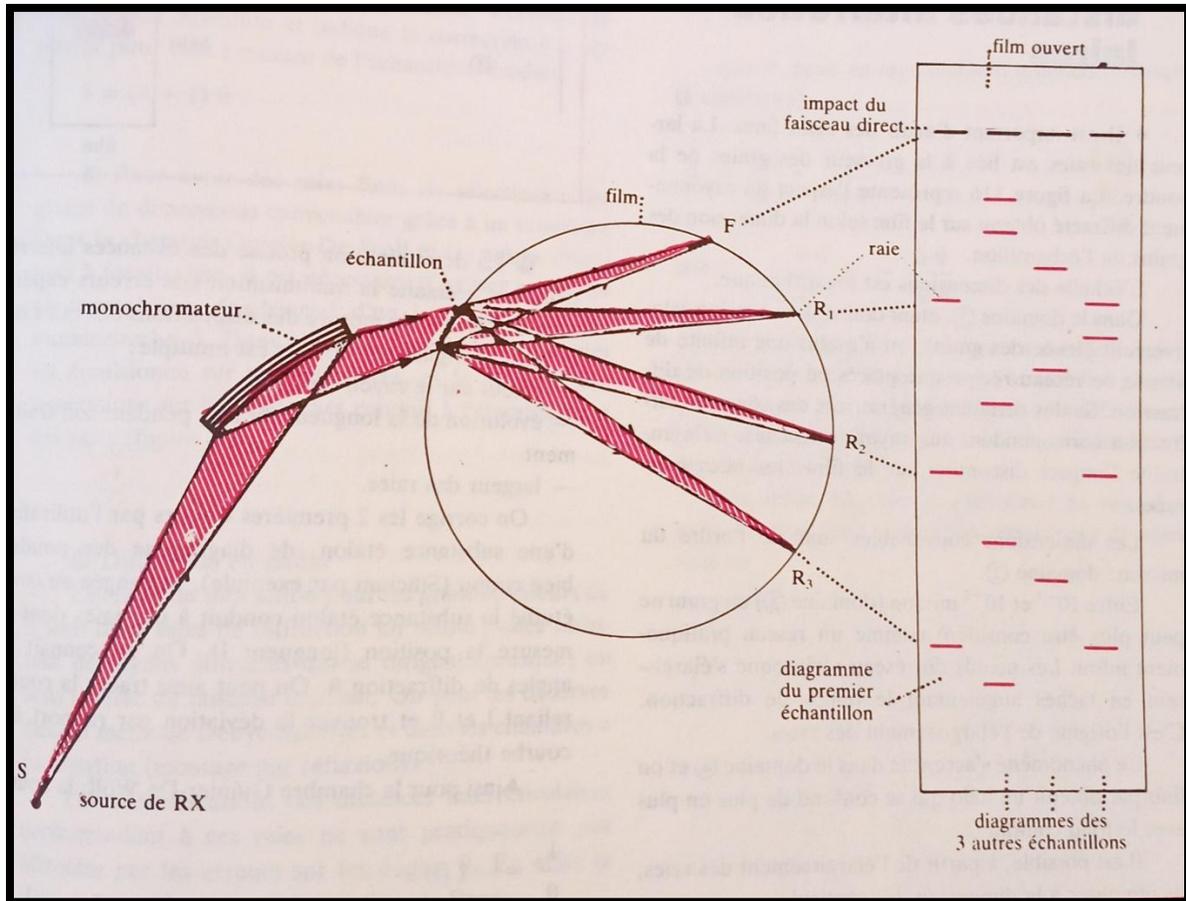


Figure III.21 : Chambre Guinier-De Wolf (Ouahes).

III.2.5. Application des méthodes des poudres

III.2.5.1. Identification des composés cristallisés

Chaque composé cristallin donne un diagramme de poudre unique qui constitue une sorte de « signature ».

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres constitue un puissant moyen d'identification. Dès les années 1930, on a commencé à constituer un fichier des données

(Système de Hanawalt). Ce fichier a ensuite été repris vers 1940, puis développé par le groupement de l'« American Society for Testing and Materials » (A.S.T.M.) et publié sous forme de volumes puis de fiches cartonnées et enfin de microfiches.

27-1085				i					
Cs₂NaAl₃F₁₂		2CsF•NaF•3AlF₃		dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Cesium Sodium Aluminium Fluoride				5.8	35	101			
				3.66	80	104			
				3.52	70	110			
Rad. CuKα, λ 1.54051 Filter d-sp				3.14	55	015			
Cut off Int. I/I_{ref}				3.05	100	113			
Ref. Courbion G et al., Mater. Res. Bull., 9 425 (1974)				3.01	85	021			
				2.887	16	202			
Sys. Rhombohedral (Hex) S.G. R$\bar{3}$m (166)				2.533	50	024			
a 7.026(3) b c 18.244(5) A C 2.5966				2.397	7	107			
α β γ Z 3 mp				2.340	40	205			
Ref. Ibid.				2.284	25	211			
D₁ 3.818 D₂ SS/FOM F₁=19(0040.24)				2.137	16	018			
				2.054	18	214			
				2.028	30	300			
Prepared by heating CsF, NaF and AlF ₃ in a closed system under Ar				1.980	3	027			
between 600 et 800 C for 12 hours, quenched to room temperature.				1.946	10	125			
Rhombohedral parameters: a=7.310, α=57.43° PSC: hR18.				1.924	50	303			
				1.824	30	208			

© 1994 JCPDS International Centre for Diffraction. All rights reserved.
Reproduction autorisée par « International Centre for Diffraction Data »

Figure III.22 : Reproduction d'une carte du fichier J.C.P.D.S (Rousseau, 2000-2007).

1				8					
				d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
2				3					
Rad.	λ	Filter	d-sp						
Cutoff	Int		I/Icor						
Ref	4								
Sys.			S.G.						
a	b	c	A						
α	β	γ	Z	9					
Ref	5								
Dx	Dm	SS/FOM							
$\varepsilon\alpha$	$\eta\omega\beta$	6	$\varepsilon\gamma$	Sign	2V				
7									

Figure III.23 : Zones d'une carte du fichier J.C.P.D.S (Rousseau, 2000-2007).

En 1970, la base de données comportait environ 30 000 entrées et 44 000 en 1986.

Actuellement, on approche les 60 000 entrées. Une organisation internationale appelée « Joint Committee for Powder Diffraction Standards » (JCPDS) met à jour, distribue le fichier et des programmes informatiques d'exploitation. Le fichier est maintenant contenu sur un « CD-ROM » qui assure la compacité du stockage et un accès rapide et facile aux informations.

Le classement de l'index est organisé sur les distances interréticulaires des trois familles de plans donnant les raies de diffraction les plus intenses du diagramme.

Les intensités des raies sont exprimées en pourcentage de l'intensité de la raie la plus forte du diagramme à laquelle on affecte par convention une intensité égale à 100.

- Numéro de code (numéro de série suivi du numéro du composé dans la série : de 1 à 1 500 pour les composés inorganiques, de 1 501 à 2 000 pour les composés organiques).
- Formule chimique, nom chimique, nom « minéralogique ».
- Formule structurale (formule à « points »).
- Conditions expérimentales : Rad = Source I = longueur d'onde, d-sp = Méthode, Cut off = dhkl maximum mesurable, Int = Méthode, I/Icor = rapport entre les intensités des raies les plus intenses pour l'échantillon et pour du corindon (mélange 50-50 en poids).
- Données cristallographiques pour l'échantillon : Sys = système cristallin.

S.G. = symbole du groupe. a, b, c, **a**, **b**, **g** = paramètres de maille. A = a/b. C = c/b.

Z = nombre d'unités par maille. m_p = température de fusion. D_x = densité calculée.

D_m = densité mesurée SS/FOM = facteur de mérite Smith-Snyder.

III.2.5.2. Identification des substances solides

C'est l'application essentielle. Chaque solide cristallisé peut être caractérisé par son diagramme de poudres. Ce diagramme est décrit par les distances inter réticulaires d_{hkl} et par les intensités diffractées correspondantes. La société nord-américaine A.S.T.M. a établi un fichier pour l'ensemble des substances solides connues. Une fiche contient au moins les distances inter réticulaires et les intensités relatives correspondantes. Elle peut contenir d'autres informations : 'indices des distances inter réticulaires, réseau et système, groupe spatial, paramètres, contenu de la maille, propriétés optiques etc...., selon le degré de connaissance du solide.

L'analyse consiste à comparer les valeurs obtenues d_{hkl} aux valeurs classées du fichier. On utilise d'abord les d_{hkl} correspondant aux intensités élevées, puis on identifie l'ensemble du diagramme.

L'intérêt de cette méthode d'analyse réside dans le fait qu'elle n'est pas destructive. L'échantillon n'est pas transformé au cours de l'analyse et il peut servir autant de fois qu'il est nécessaire.

Lorsque l'échantillon est un mélange, les diagrammes sont superposés et certaines raies peuvent se confondre. Si l'on soupçonne l'existence de certains corps dans le mélange, on compare directement sur les films les diagrammes de chaque corps à celui du mélange. La présence d'un corps apparaît immédiatement et on peut déduire ses raies des autres, et ainsi de suite (**Ouahes**).

La chambre **Guinier-De Wolf** se prête bien à ce type d'analyse.

L'identification des corps solides à l'aide des rayons X est très utilisée pour les avantages cités. Toutefois, elle a des limites. Les substances mal cristallisées ou amorphes ne se prêtent pas à ce type d'analyse. De même, si la fraction d'un constituant d'un mélange est faible (quelques pourcents en général), ce constituant n'apparaît pas dans le diagramme. Il faut un seuil minimum d'intensité diffractée pour que les raies émergent du fond continu. Un diagramme de poudres n'est donc pas un critère de pureté d'un solide.

Cela limite les possibilités d'utilisation du diagramme de poudres dans les dosages. Une analyse quantitative est possible dans la mesure où l'intensité d'une raie est proportionnelle à la quantité de substance qui diffracte. On utilise le diffractomètre de poudres lequel permet d'observer l'intensité et de la mesurer. Mais on ne peut atteindre la précision des méthodes d'analyse par spectrométrie.

III.2.5.3. Analyse quantitative de composées cristallisés

On considère un mélange d'espèces cristallines connues dont on veut déterminer les concentrations massiques c_i . Pour chaque espèce i on mesure l'intensité I_i d'une raie intense et on la compare à l'intensité I_i^0 de la même raie mesurée dans un mélange de concentration connue c_i^0 . En principe le rapport des concentrations c_i^0 / c_i est égal au rapport des intensités I_i^0 / I_i . En fait, la relation n'est en général pas vérifiée, à cause des effets d'absorption par l'échantillon (Rousseau, 2000-2007).

Il faut ajouter au mélange un étalon de référence, pour lequel les intensités relatives des raies sont connues et effectuer ensuite la correction des effets de l'absorption. On peut déterminer la composition d'un mélange à quelques % près.

III.2.5.4. Étude de textures

Pour certains matériaux l'orientation des microcristaux n'est pas aléatoire et certaines orientations prédominent. Cette orientation préférentielle ou **texture** peut provenir de la géométrie des microcristaux ou des traitements subis.

Pour les *textures de fibres*, les cristallites ont une de leurs rangées [uvw] orientée dans une direction commune (axe de fibre). Le diagramme de diffraction obtenu est intermédiaire entre un diagramme de cristal tournant autour de la rangée [uvw] et un diagramme de poudre (anneaux d'intensité uniforme) : on observe des anneaux avec des renforcements en arcs, centrés sur les points ou on observerait les taches de cristal tournant.

Pour les *textures en feuillets*, les cristallites ont tendance à avoir les normales aux plans des feuillets orientés dans la même direction : seules les réflexions qui correspondent aux plans des feuillets apparaissent sur le cliché [raies $00l$ pour des plans (001)]

III.2.5.5. Détermination des structures

Certaines structures très simples dépendent seulement de quelques paramètres.

(NaCl, CsCl, rutile...). Leur résolution par la méthode de **Debye-Scherrer** est très rapide. Mais dans le cas le plus général, pour déterminer la structure d'un cristal, il faut résoudre un système qui comporte 9 inconnues pour chaque atome du motif : les 3 coordonnées de position et les 6 paramètres d'agitation thermique. Or avec un diagramme de poudre on dispose seulement comme données des 20 à 40 intensités des raies du spectre.

Quand la synthèse de monocristaux de taille suffisante est impossible, la méthode des poudres est pourtant la seule utilisable. **Rietveld** a proposé en 1969 une méthode qui permet la résolution de structures de complexité moyenne à partir des spectres de poudres. Cette méthode est basée sur la **simulation du profil des raies** de diffraction.

On se donne un modèle *a priori* de la structure et ce modèle est ensuite affiné par la comparaison, point par point, des profils calculés et mesurés. Le spectre est enregistré en mode pas à pas. Des positions des raies, on déduit les paramètres de maille. De l'indexation et des extinctions systématiques possibles, on essaie de déterminer un groupe d'espace. À partir de considérations physico-chimiques ou de règles d'isotopie avec d'autres composés voisins du composé étudié, on propose un modèle structural.

Pour chaque pas *i*, on calcule l'intensité I_i^c et on la compare à l'intensité mesurée I_i^{ob} . La méthode (moindres carrés) consiste à minimiser la quantité :

$$S = \sum_i \omega_i \cdot |I_i^{ob} - I_i^c|^2 \quad (III.13)$$

(ω_i est un facteur de pondération fonction de la qualité de la mesure et I_i^c est la somme des contributions des raies de Bragg voisines du pas *i* étudié).

$$I_i^c = S \cdot \sum_k m_k \cdot LP_k \cdot |F_k|^2 \cdot G(\Delta\theta_{ik}) + I_i^{fc} \quad (III.14)$$

i est l'intensité du fond continu, *s* un facteur d'échelle, m_k la multiplicité de la raie, LP_k la correction de Lorentz et de polarisation, F_k le facteur de structure, $\Delta\theta_{ik} = 2 \cdot (\theta_i - \theta_k)$ et $G(\Delta\theta_{ik})$ la fonction de profil des raies.

Il existe un grand nombre de fonctions analytiques **G** possibles. On peut utiliser des lorentziennes, des gaussiennes, des mélanges de lorentziennes et de gaussiennes (pseudo-Voigt). Dans ce dernier cas, si L_k est la largeur à mi-hauteur on a après normalisation ($0 \leq x \leq 1$) :

$$G = x \frac{2}{\pi \cdot L_k} (1 + 4 \cdot X_{ik}^2)^{-1} + (1 - x) \cdot 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{L_k} e^{-4 \cdot \ln 2 \cdot X_{ik}^2} \quad (\text{III.15})$$

On utilise également comme fonction G, la convolution d'une lorentzienne par une gaussienne (Voigt pure).

Les paramètres à ajuster dans la méthode de Rietveld sont : les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique, les paramètres de la fonction G et le fond continu. Plusieurs programmes informatiques performants sont maintenant disponibles pour l'exploitation en routine de cette méthode. Une bonne connaissance de la fonction d'appareil (tests sur des échantillons témoins) est toutefois indispensable. Il faut également veiller à obtenir une répartition parfaitement aléatoire des microcristaux dans l'échantillon.

Cette méthode est particulièrement utilisée en diffraction de neutrons. Il est en effet souvent impossible de réaliser la croissance de cristaux, possédant une taille suffisante, pour pouvoir être étudiés par les méthodes de diffraction des neutrons sur monocristaux.

Cette liste, non limitative, d'applications des méthodes de poudre montre l'intérêt de cette technique utilisée en routine dans de nombreux laboratoires (Rousseau, 2000-2007).

III.3. BIBLIOGRAPHIE

GUYMONT, M. (2003). Structure de la matière (atomes, liaisons chimiques et cristallographie.

GUYMONT, M. (s.d.). Structure de la matière (Atomes, liaisons chimique et cristallographie.

Ouahes, R. (s.d.). ELEMENTS de RADIOCRISTALLOGRAPHIE.

Rousseau, J.-J. (2000-2007). CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE (éd. 3éme edition).

SCHWARZENBACH, D. (s.d.). Cristallographie.

YAHY, D. H. (2017). Polycopié de Cours cristallographie.

APPLICATION

APPLICATION

Application

IV.1. Introduction

Par la formation de murs et de cellules de dislocations dans les grains métalliques, la déformation plastique affecte la régularité cristalline du grain. A travers cette application, nous voulons évoquer aussi, l'effet de la déformation plastique sur la maille cristalline par la technique de DRX.

IV.2. Matériau étudié

Ce sont le fils machine et deux fils tréfilés de d'un acier dur sont soumis à une analyse de diffraction de rayons x et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

IV.2.1. File machine

N°	h	k	l	d	2θ	a (Å)	a _m (Å)
1	1	1	0	2.02775	44.6522	2.8676	a _m = 2.8723
2	2	0	0	1.43854	64.7520	2.87708	
3	2	1	1	1.17263	82.1279	2.8723	

IV.2.2. File déformé 1

N°	h	k	l	d	2θ	a (Å)	a _m (Å)
1	1	1	0	2.03009	44.5900	2.87098	a _m = 2.8722
2	2	0	0	1.43614	64.8733	2.87228	
3	2	1	1	1.17312	82.0861	2.87354	

IV.2.3. File déformé 2

N°	h	k	l	d	2θ	a (Å)	a _m (Å)
1	1	1	0	2.02977	44.6056	2.87052	a _m = 2.87199
2	2	0	0	1.43611	64.875	2.87222	
3	2	1	1	1.17300	82.0960	2.87325	

APPLICATION

IV.3. Taux de déformation

Diamètre (mm)	Taux de déformation (%)	Taux de déformation cristallographique (%)
Fil machine = 5.5	0	0
$\Phi = 3.10$	68.23	0.006
$\Phi = 2.32$	82.20	0.021

IV.4. Discussion

Pendant le tréfilage, les grains du fil vont s'allonger dans la direction longitudinale du fil et se rétrécir sur la section du fil. Cette déformation macroscopique des fils et microscopique des grains se transmet à l'échelle Angstromique de la structure cristalline et modifie son paramètre de maille. Cet état se traduit par le déplacement des pics de diffraction sur les fils tréfilés par rapport au fil machine sur les diagrammes de DRX.

Dans le même sens, on peut admettre que la déformation macroscopique calculée, rapportée à la section du fils, est la somme des petites déformations inférées à la maille par la déformation appliquée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

D'après la synthèse effectuée, on peut conclure les points suivants :

1. La découverte des rayons x et leurs applications sur les cristaux a fait sortir la cristallographie de son aspect théorique abstrait, à l'aspect réel et appliqué.
2. Cette évolution a permis le développement des lois de la diffraction et techniques de résolutions.
3. Le développement technologique et informatique a beaucoup facilité l'utilisation et l'exploitation de cette technique. Et aujourd'hui, la radiocristallographie est devenue une discipline à part entière dont on fait appel dans plusieurs applications et domaines,
4. Comme on l'a constaté à travers l'application présentée ; la DRX peut apporter sa contribution à des études en dehors de ces applications classiques connues.

Résumé

Ce travail est une simple synthèse bibliographique des principales techniques DRX relatives au développement de la radiocristallographie utilisée uniquement p l'analyse structurale des cristaux. La découverte des rayons X et de leurs applications sur les cristaux a porté la cristallographie hors de son aspect théorique abstrait, à l'aspect réel et appliqué. À travers l'application étudiée ; la DRX peut apporter sa contribution à des études en dehors de ces applications classiques connues.

Mots clés : rayons x, DRX, cristaux, maille, acier dur, structure cristalline.

ملخص

هذا العمل عبارة عن توليف ببليوغرافي بسيط لتقنيات DRX الرئيسية المتعلقة بتطوير علم البلورات الإشعاعي المستخدم فقط للتحليل الهيكلي للبلورات. أدى اكتشاف الأشعة السينية وتطبيقاتها على البلورات إلى إخراج علم البلورات من جانبه النظري المجرد، إلى الجانب الحقيقي والتطبيقي. من خلال دراسات الطلاب؛ يمكن لـ DRX تقديم مساهمتها في الدراسات خارج هذه التطبيقات التقليدية المعروفة.

الكلمات المفتاحية: أشعة x، DRX، بلورات، وحدة الخلية، الفولاذ الصلب، بنية بلورية.

Abstract

This work is a simple bibliographical synthesis of the main DRX techniques relating to the development of radiocrystallography used only for the structural analysis of crystals. The discovery of X-rays and their applications on crystals brought crystallography out of its abstract theoretical aspect, to the real and applied aspect. Through the application studies; DRX can make its contribution to studies outside of these known conventional applications.

Keywords: x-rays, DRX, crystals, mesh, hard steel, crystalline structure.