

## **TP N° 03: Diffraction des rayons X**

### **Introduction:**

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Leur diffraction est devenue une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (Matériaux cristallines, Argiles, ...). Les premières applications des rayons X ont été tournées vers l'étude des cristaux afin de mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

### **Objectifs:**

- ✓ Initiation théorique sur la production des rayons X
- ✓ Avoir une idée sur le spectre continu et le spectre de raies caractéristiques.
- ✓ La règle de sélection pour avoir un rayon X (transitions permises)
- ✓ Loi de Bragg
- ✓ Connaitre les conditions de diffractions pour les structures: CC, CFC et HCP.
- ✓ Dépouillement de diffractogramme de rayon X
- ✓ Utiliser la base de données PDF (Powder Diffraction File)
- ✓ Calcul de la distance inter-réticulaire et les paramètres de la maille ainsi que la taille des cristallites.

### **Partie théorique:**

#### **1) Production des rayons X:**

Les rayons-X sont produites dans des tubes à vide, où un faisceau d'électrons, accéléré par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts, vient frapper une pièce de métal qui émet le rayonnement X (hv) sous l'effet du bombardement électronique.

Le spectre des rayons émis par le métal anodique est constitué de la superposition de deux types d'émissions:

\* *le rayonnement blanc (spectre continu)* et \* *les raies caractéristiques*.

- Avoir un rayonnement blanc: lorsque:  $\frac{1}{2}.m.v^2 = e.V \geq hv$ . (On peut l'interpréter par le freinage des électrons dans l'anode par la répulsion avec les électrons du milieu).

Où: v est la vitesse des électrons et V est le potentiel appliqué entre l'anode et la cathode.

- Avoir un raie caractéristique: S'il a suffisamment d'énergie, un électron frappant l'anode d'un tube à rayons X peut ioniser un atome de l'anode, après il se produit alors, très rapidement, une restauration partielle du dégât

causé à l'atome, par le passage d'un électron d'une couche externe ( $E_2$ ) vers le trou de la couche interne ( $E_1$ ). Alors, l'énergie du photon X est:  $h\nu = |E_2 - E_1|$ .

La règle de sélection c'est la règle qui caractérise les transitions permises des électrons entre les différentes couches comme suivant:  $\Delta n \geq 1, \Delta l = \mp 1, \Delta j = \mp 1 \text{ ou } 0$ .

**2) Diffraction des rayons X par un cristal:**

**\*Loi de Bragg:** Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives ou destructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda,$$

Où:  $d_{hkl}$  désigne la distance interréticulaire des plans de la famille (hkl),  $\theta$  est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) et  $\lambda$  la longueur d'onde des photons diffusés. L'expression de  $d_{hkl}$  pour les certain structures est donné par:

Structure	Expression de $d_{hkl}$	Structure	Expression de $d_{hkl}$
<i>Cubique</i>	$1/(d_{hkl})^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2$	<i>Tétragonale</i>	$1/(d_{hkl})^2 = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2$
<i>HCP</i>	$1/(d_{hkl})^2 = 4/3[(h^2+hk+k^2)/a^2] + l^2/c^2$	<i>Orthorhombique</i>	$1/(d_{hkl})^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
<i>Monoclinique</i>	$1/(d_{hkl})^2 = [h^2/(a^2 \sin^2 \beta)] + k^2/b^2 + [l^2/(c^2 \sin^2 \beta)] + (2hkl \cos \beta)/(a.c. \sin^2 \beta)$		

**\*Facteur de structure:** A partir de la facteur de structure  $F_{hkl}$ , on peut savoir les plans qui se diffractent (caractérisés par des pics) et qui ne se diffractent pas (pas de pics), car l'intensité diffusée (I) est proportionnelle au facteur de diffusion ( $I \propto (F_{hkl})^2$ ). L'expression analytique du facteur de structure est donné par:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp i 2\pi(x_j \cdot h + y_j \cdot k + z_j \cdot l)$$

Où,  $f_j$  est le facteur de forme de l'atome j ou facteur de diffusion.

**A- Structure cubique simple CS:** La maille de cette structure contient un seul atome de coordonné (0,0,0), donc  $F_{hkl} = f \cdot \exp(0) = f$ . On peut conclure que tous les plans diffractent.

**B- Structure cubique centrée CC:** La maille de cette structure contient deux atomes, (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2) alors:

$$F_{hkl} = f [ \exp 0 + \exp i\pi(h + k + l) ] = f [ 1 + \exp i\pi(h + k + l) ]$$

On étudie deux cas:

$F_{hkl}=0$ : lorsque la somme de  $h+k+l= 2n + 1$  est nombre impair.

$F_{hkl} \neq 0$ : lorsque la somme de  $h+k+l= 2n$  est nombre paire.

*Donc on conclut que : pour la structure cubique centrée (cc), les plans qui ont la somme de leurs indices (hkl) impaire ne diffractent pas.*

**C- Structure cubique à faces centrées CFC:** La maille de cette structure contient 4 atomes:  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$  et  $(0,1/2,1/2)$ , donc:

$$F_{hkl} = f[1 + \exp i\pi(h + k) + \exp i\pi(k + l) + \exp i\pi(h + l) ]$$

On peut distinguer deux cas :  $F_{hkl}= 0$  et  $F_{hkl} \neq 0$ :

$F_{hkl}=0$ : lorsque  $h, k$  et  $l$  sont de mélange de paires et impaires (ex:  $(1,2,0)$ ).

$F_{hkl} \neq 0$ : lorsque  $h, k$  et  $l$  sont tous paires ou tous impaires (ex:  $(1,1,1)$ ).

*Donc on conclut que : pour la structure cubique a faces centrées (cfc), les plans qui ont leurs indices (hkl) de parité différente ne diffractent pas.*

**D- Structure hexagonale compacte HCP:** Cette structure contient 2 atomes,  $(0,0,0)$  et  $(1/3,2/3,1/2)$ . Le facteur de structure est:  $F_{hkl} = f (1 + \exp(2\pi i)[(h+2k)/3+ 1/2])$ . On peut distinguer deux cas:

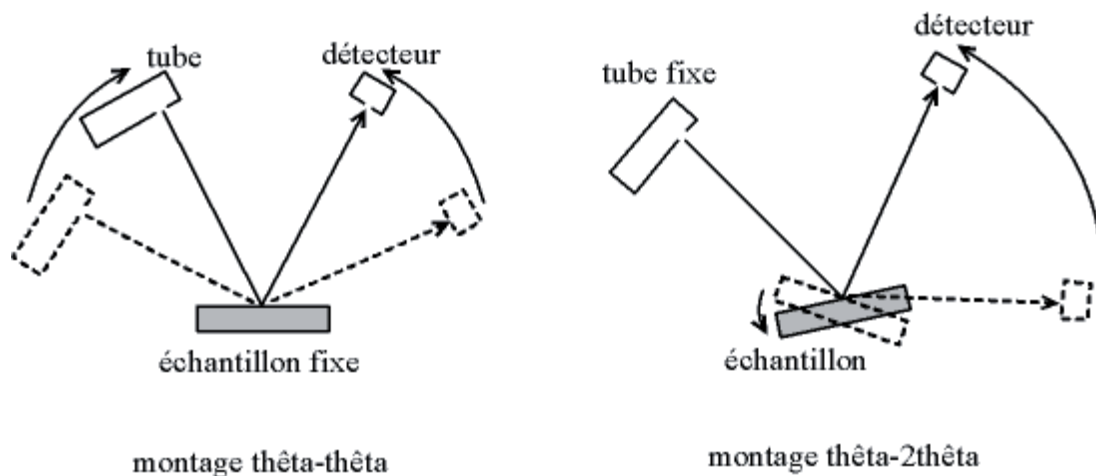
$F_{hkl} \neq 0$ : lorsque  $h+2k= 3n$  (avec  $l$  est paire) et  $h+2k= 3n \mp 1$  (avec  $l$  est paire et impaire)

$F_{hkl}=0$ : le reste des plan ( $h+2k= 3n \mp 1$ , avec  $l$  est impaire).

### 3) Modèles de fonctionnement de diffractomètres:

Différents montages sont disponibles, le plus commun étant le montage Bragg-Brentano :

- ✓ **Type  $\theta - \theta$** , où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle  $\theta$ , l'échantillon restant fixe.
- ✓ **Type  $\theta - 2\theta$** , où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplaçant respectivement d'un angle  $\theta$  et  $2\theta$ .



**Figure 3:** Différents montages de diffractomètre

**Partie expérimentale:**

1) Le diffractogramme de rayons X d'un alliage à base de Cu (de structure CFC) analysé par la radiation  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ), est donné au-dessous. On vous demande de:

- Relevez les angles des raies de diffraction ( $2\theta$ ). A partir du fiche PDF (Cu.pdf-attaché), trouver les indices de Miller de chaque pic.
- Exprimer la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  en fonction des indices de Miller et les paramètres structurale. A partir de la formule de Bragg, calculer la valeur de  $d_{hkl}$  pour chaque pic.
- Déduire les valeurs de paramètres de maille a, b et c.
- Pourquoi certains pics sont-ils dédoublés?

2) Les diffractogrammes de rayons X des alliages à base de Mg-La et Mg-Nd (de structure hcp) analysés par la radiation  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ), sont respectivement représentés au-dessous.

- On vous demande de répondre à toutes les questions déjà proposées pour l'alliage Cu (pour les deux alliages).

**N.B1:** Pour les deux derniers alliages, il y aura une deuxième phase précipitée coexistée avec la phase mère Mg donc, il fallait l'apprendre en considération dans l'indexation des pics! (la phase  $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$  pour l'alliage Mg-La et  $\text{Mg}_{12}\text{Nd}$  pour l'alliage Mg-Nd).

**N.B2:** En cas de mauvaise visibilité des pics pour les deux derniers alliages, vous pouvez retracer les diffractogrammes correspondants à partir des fichiers "Origin" directement (Voir le dossier -TP physique des solide M1-S2-).

