

## **TP N° 03: Diffraction des rayons X (Matériaux monophasés)**

### **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 produits 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 ( $h\nu$ ) 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:  $\frac{1}{2}m.v^2 = e.V \geq h\nu$ . (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:

<u>Structure</u>	<u>Expression de <math>d_{hkl}</math></u>	<u>Structure</u>	<u>Expression de <math>d_{hkl}</math></u>
<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.

**1- 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 se diffractent.

**2- 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 pair.

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

**3- 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.*

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

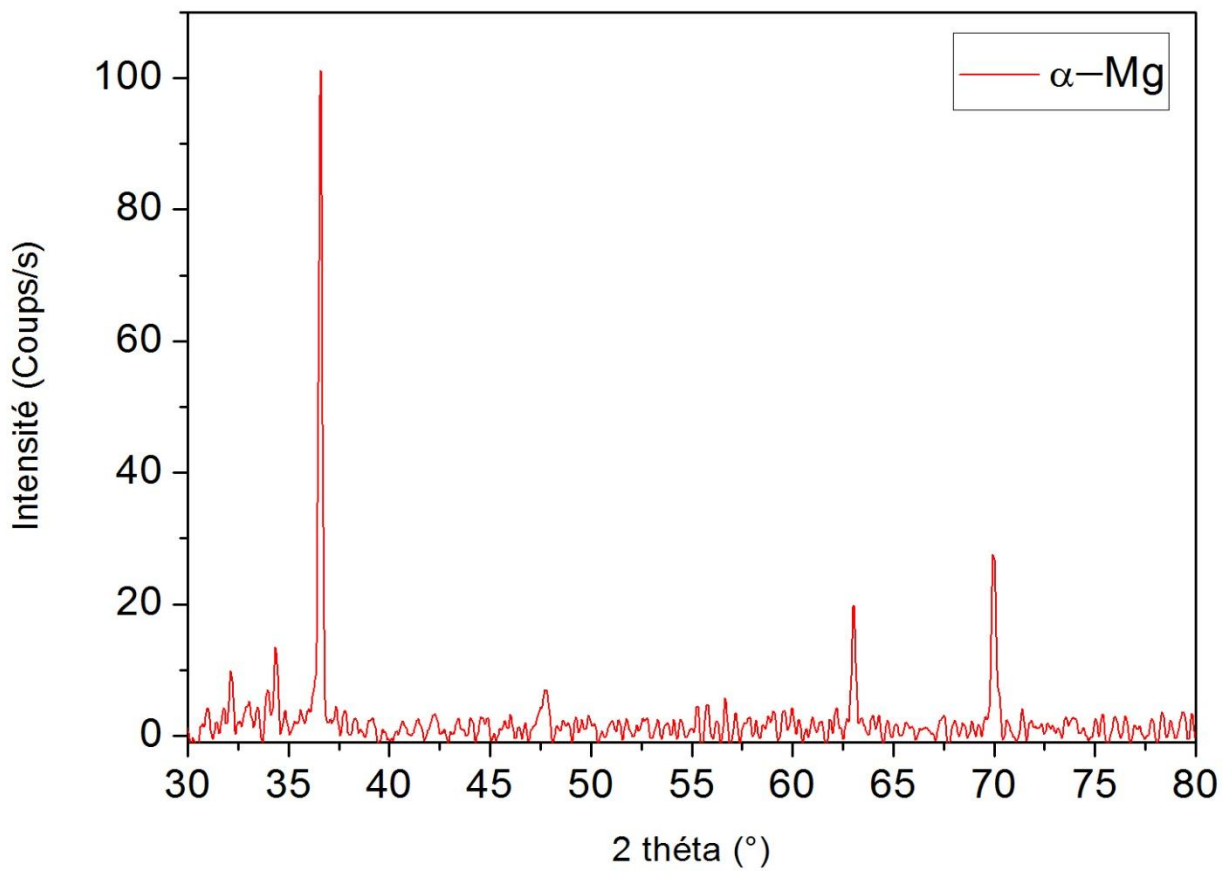
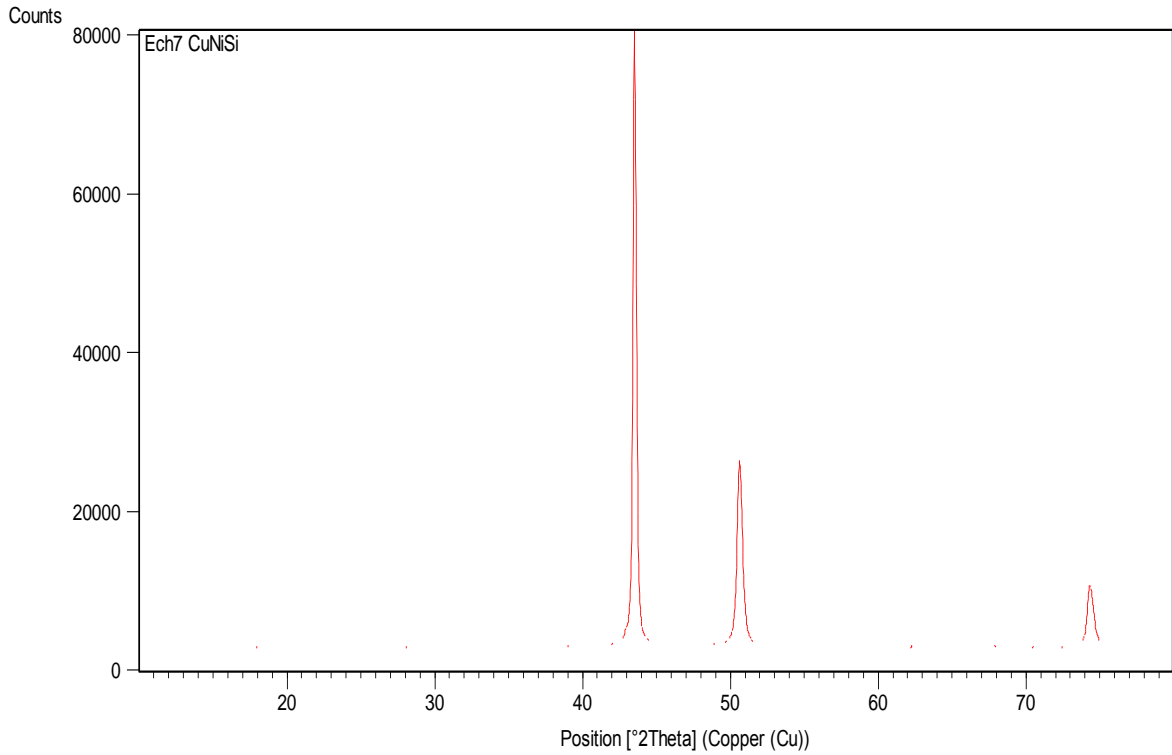
### **Partie pratique:**

1) Le diffractogramme de rayons X d'un alliage à base de Cu-Ni-Si (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 (2theta). 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) Le diffractogramme de rayons X du métal de Magnésium pur (Mg de structure hcp) analysé par la radiation  $\text{Cu}_{k\alpha}$  ( $\lambda= 1.540 \text{ \AA}$ ), est respectivement représenté au-dessous.

- On vous demande de répondre à toutes les questions déjà proposées pour l'alliage Cu-Ni-Si.



## Fichier PDF du Cuivre (Cu)

### Name and formula

Reference code: 00-001-1241  
Compound name: Copper  
PDF index name: Copper  
Empirical formula: Cu  
Chemical formula: Cu

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm-3m  
Space group number: 225  
a (Å): 3,6077  
b (Å): 3,6077  
c (Å): 3,6077  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 8,95  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 46,96

### References

Primary reference: Hanawalt et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,08000	43,473	100,0
2	2	0	0	1,81000	50,375	53,0
3	2	2	0	1,28000	73,997	33,0
4	3	1	1	1,09000	89,934	33,0
5	2	2	2	1,04000	95,578	9,0
6	4	0	0	0,91000	115,662	3,0

## Fichier PDF du Magnésium (Mg)

### Name and formula

Reference code: 00-001-1141  
Compound name: Magnesium  
PDF index name: Magnesium  
Empirical formula: Mg  
Chemical formula: Mg

### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/mmc  
Space group number: 194

a (Å): 3,2022  
b (Å): 3,2022  
c (Å): 5,1991  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 1,74  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 46,17  
Z: 2,00

RIR: -

### References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)  
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107*

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,77000	32,292	30,0
2	0	0	2	2,60000	34,467	25,0
3	1	0	1	2,45000	36,650	100,0
4	1	0	2	1,90000	47,835	20,0
5	1	1	0	1,60000	57,559	20,0
6	1	0	3	1,47000	63,204	20,0
7	2	0	0	1,38000	67,861	18,0
8	2	0	1	1,34000	70,178	13,0
9	0	0	4	1,30000	72,675	3,0
10	2	0	2	1,23000	77,549	3,0
11	1	0	4	1,18000	81,506	3,0