

7-4 Diffraction cristalline :

Si on a un cristal de structure inconnue, on se pose la question, où sont placées les atomes qui le constituent. Les microscopes électroniques actuels, ne permettent pas de déterminer des structures cristallines inconnues, le seul moyen utilisé, c'est les figures de diffraction d'ondes dont la longueur est compatible à la distance interatomique.

Rayon-X : l'énergie est liée à λ (longueur d'onde du faisceau incident) par :

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{KeV})}$$

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å. 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**.

7-5 Loi de Bragg :

Il proposa une explication simple des angles observés par les faisceaux diffractés. Dans un cristal, les plans parallèles d'atomes agissant comme des miroirs, pour réfléchir les ondes réfléchies par deux plans consécutifs, distance de d_{hkl} est :

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

avec,

θ : angle d'incidence ;

n : ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

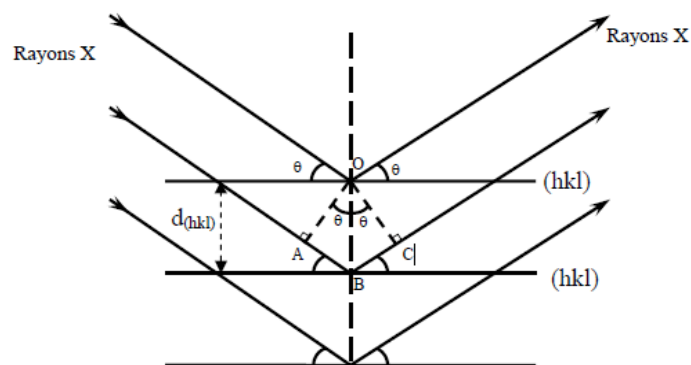


Figure : Illustration géométrique de la loi de Bragg.

7-6 Méthodes de diffraction sur poudres :

Les méthodes de diffraction sur poudres sont utilisées pour étudier les matériaux cristallisés, elles permettent de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction permettent :

1. de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
2. de détecter la présence d'impuretés,
3. de tenter la cristallinité du matériau

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

1. les paramètres cristallins : a , b , c , α , β et γ ,
2. dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
3. la présence d'un éventuel désordre structural...

Étant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lequel une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$.

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ (voir figure) par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident.

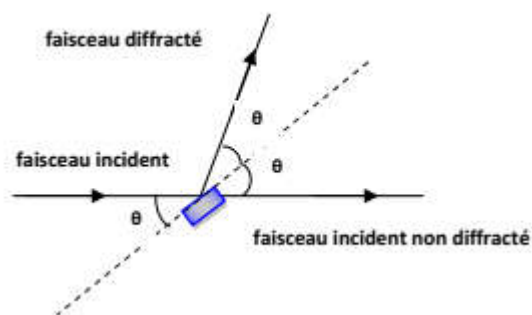


Figure : Diffraction des rayons X sur poudre

L'intersection de ces cônes avec un film plan normal au faisceau incident donne des anneaux circulaires. Le dépouillement des films permet d'établir la liste des distances interréticulaires, d_{hkl} de l'échantillon étudié.

7-7 Mesure des d_{hkl} :

La détermination du diamètre des anneaux de diffraction doit être aussi précise que possible.

L'incertitude relative à d_{hkl} est :

$$\Delta d_{hkl} = \frac{\delta(d_{hkl})}{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}} \delta\left(\frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}\right)$$

En négligeant l'erreur sur λ on aura :

$$\Delta d_{hkl} = -\cotg \theta \cdot d\theta$$

Elle diminue donc quand θ augmente. Avec des mesures méthodiques et soignées, il est possible de déterminer les valeurs des d_{hkl} à environ 0,002 Å près.

7-8 Indexation des anneaux de diffraction :

D'après la relation de Bragg, on obtient pour chaque anneau une équation du type :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

D'autre part, on sait que $d_{hkl} \cdot |\vec{G}_{hkl}| = 2\pi$, on aura ;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*)^2}{(2\pi)^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot [h^2 A^{*2} + k^2 B^{*2} + l^2 C^{*2} + 2hk\vec{A}^* \cdot \vec{B}^* + 2hl\vec{A}^* \cdot \vec{C}^* + 2kl\vec{B}^* \cdot \vec{C}^*]$$

Les paramètres des vecteurs réciproques sont communs à toutes les équations et les indices h, k et l sont des *entiers* caractéristiques de chaque anneau.

Lors d'une recherche manuelle, on peut tester les divers types de réseau possibles en commençant par les **réseaux cubiques**. Pour ces réseaux : $A^* = B^* = C^* = \frac{2\pi}{a}$; $\alpha^* = \beta^* =$

$$\gamma^* = \frac{\pi}{2}$$

d'où ;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \left[h^2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + k^2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + l^2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \right] = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

finalemnt,

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

- ✓ Si le réseau est de type **P** tous les valeurs de h, k et l sont permises, ainsi on aura les réflexions des plans (100), (110), (111).....

- ✓ Si le réseau est type **I**, les valeurs autorisées des indices de Miller sont tels que h, k et l sont tous pairs, 2 impaires et le 3ème paire, ainsi on aura les réflexions des plans (110), (200), (211), (200)...
- ✓ Si le réseau est de type **F**, les valeurs permises des h, k et l sont tels que, tous pairs, ou tous impairs, on aura les réflexions des plans (111), (200), (220), (222)...

On peut procéder de la manière suivante :

On calcul la suite des $k_i = \frac{1}{d_{i(hkl)}^2}$, puis déduire la suite $L_i = \frac{K_i}{K_1}$,

1^{er} cas : L_i est la suite des entiers (sauf 7, 15, 23...), le réseau est cubique simple.

2^{ème} cas : $2L_i$ est une suite des entiers pairs, alors le réseau est cubique centré (**I**).

3^{ème} cas : $3L_i$ donne la suite 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19..., alors le réseau est cubique à faces centrées (**F**).

Tableau : Valeurs de d_{hkl}
Possible selon le mode
du réseau.

<i>hkl</i>	<i>P</i>	<i>I</i>	<i>F</i>
100	01		
110	02	02	
111	03		
200	04	4	4
210	5		
211	6	6	
220	8	8	8
300, 221	9		
310	10	10	
311	11		11
222	12	12	12
320	13		
321	14	14	
400	16	16	16
410, 322	17		
411, 330	18	18	
331	19		
420	20	20	
421	21		
332	22	22	
422	24	24	24