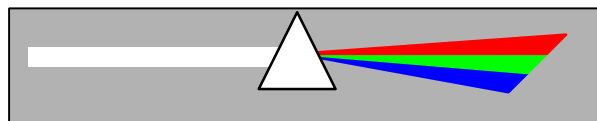


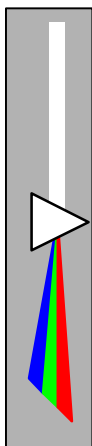
**METHODES
SPECTROMETRIQUES
D'ANALYSE
ET DE CARACTERISATION**

DITTRACTION X



LA DIFFRACTION X

1. DIFFRACTION X.....	3
1.1. CRISTALLOGRAPHIE.....	3
1.1.1. HISTORIQUE.....	3
1.1.2. RAPPELS THEORIQUES DE CRISTALLOGRAPHIE.....	3
1.2. LA PRODUCTION DE RAYONS X.....	7
1.2.1. Théorie.....	7
1.2.2. MISE EN OEUVRE.....	13
1.2.3. OFFRE COMMERCIALE.....	19
1.3. LA DIFFRACTION.....	24
1.3.1. LA THÉORIE.....	24
1.3.2. MISE EN OEUVRE.....	51
1.3.3. OFFRE COMMERCIALE.....	67
1.4. LA DETECTION DES RAYONS X.....	76
1.4.1. THÉORIE.....	76
1.4.2. MISE EN OEUVRE.....	84
1.4.3. OFFRE COMMERCIALE.....	85
1.5. CARCTERISATION DES SURFACES ET DES MATERIAUX STRATIFIES PAR RAYONS X ⁸⁷	
1.5.1. Introduction : Intérêt.....	87
1.5.2. Conditions d'emploi des rayons X pour l'étude des surfaces.....	87
1.5.3. Emploi de la diffraction.....	92
1.5.4. Conclusion.....	94



1. Diffraction X

1.1. CRISTALLOGRAPHIE

1.1.1. HISTORIQUE

Dès l'Antiquité, les naturalistes avaient remarqué les formes polyédriques du cristal des roches, et pensaient que celui-ci n'était que de l'eau congelée progressivement durcie par un séjour séculaire au froid des montagnes ; aussi lui avaient-ils appliqué le nom grec de la glace : *crystallos*.

Les premières données scientifiques sur les cristaux sont ensuite dues à Romé de l'Isle qui définit en 1783 sa loi de constance des angles : l'examen des cristaux d'un même corps permet de ramener les faces qui les limitent à un certain nombre de types tels que les angles dièdres que font entre elles les faces d'un même type ou ceux faits par l'une d'elle avec les faces d'un autre type sont constant pour un même minéral.

En 1784, c'est Haüy qui donne la loi des troncatures rationnelles, après avoir fait tomber par mégarde un prisme de calcite, et constaté qu'il se brisait suivant une face plane tronquant une arête. En répétant cette expérience sur d'autres cristaux, il en vint à définir la notion de maille simple du réseau, dont la forme détermine les formes possibles des cristaux correspondants.

Un peu moins de 100 ans après, Bravais stipule que l'importance d'une face varie dans le même sens que l'équidistance des plans réticulaires parallèles du réseau, alors que les diverses classifications des cristaux deviennent de plus en plus précises.

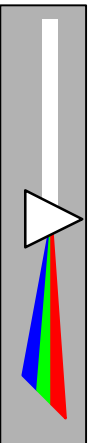
1.1.2. RAPPELS THEORIQUES DE CRISTALLOGRAPHIE

1.1.2.1. Solide idéal, solide réel

1.1.2.1.1. Le solide parfait, les réseaux et systèmes cristallins

La cohésion d'une structure cristalline est due à l'existence de 4 forces, qui sont les suivantes :

- La liaison covalente, qui résulte d'une mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes. C'est une liaison très forte et rigide, qui est de plus dirigée, car les orbitales des électrons se superposent autant que possible.
- La liaison ionique vient de forces d'origines électrostatiques entre les ions qui constituent le solide (ex: Na^+ et Cl^- dans NaCl). C'est une liaison non



orientée. Lorsqu'on a une très forte polarisation dans une liaison de covalence, cela tend alors vers un état se rapprochant de la liaison ionique.

- La liaison moléculaire consiste en un empilement régulier de molécules neutres, des liaisons électrostatiques faibles - du type de Van der Waals - assurant la cohésion de l'édifice, dont la densité est alors plutôt faible.
- La liaison métallique : des ions positifs baignent dans un solvant constitué par un gaz d'électrons délocalisés, répondant à la statistique de Fermi.

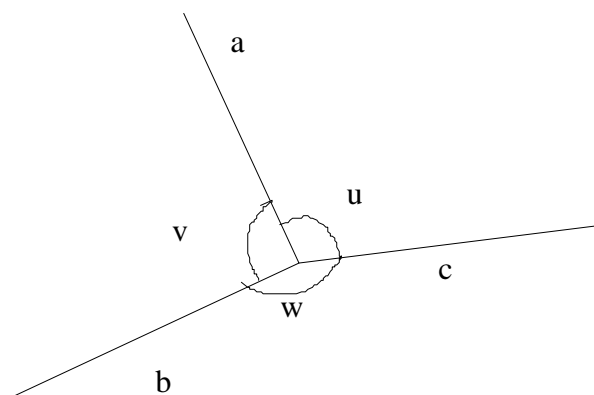
Un édifice cristallin est une répétition d'un ensemble d'atomes, alors qu'un réseau cristallin est un ensemble de points matériels appelés noeuds, déduits les uns des autres à partir d'une cellule de base. La reproduction dans les trois directions de ces noeuds constitue des rangées réticulaires et des groupes de plans réticulaires, l'orientation de ces plans étant définis par les indices de Miller h, k, l, selon la relation dans un repère Oxyz prédéfini :

$$hx + ky + lz = 1$$

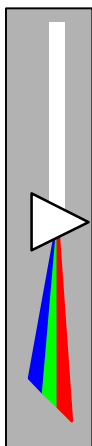
On appelle distance interréticulaire, notée d_{hkl} , la distance du plan réticulaire considéré à l'origine.

De par l'empilement des cellule de base, on a la loi découverte par Romé de l'Isle : des cristaux différents d'un même solide ont des faces orientées de la même façon, parallèlement les unes aux autres. En déplaçant ces surfaces de façon appropriée, on peut toujours ramener un cristal à une forme géométrique simple : cube, prisme, hexagone, etc...

Tout réseau a des propriétés de symétrie : symétrie par rapport à un plan, un point, ou bien rotation d'ordre n avec $n=2,3,4,6$. On trouve ainsi qu'il existe 32 classes de symétrie se ramenant à 7 polyèdres de base et 14 réseaux dits de Bravais, chacun de ces polyèdre et de ces réseau étant caractérisé par trois vecteurs, ou encore par trois longueurs a, b, c, et trois angles u, v, w, comme le montre la figure suivante :



($a = b = c$) et ($u = v = w = 90^\circ$) \implies cubique ; dans le cas où les paramètres sont différents, on parle de système triclinique - voir par ailleurs le document noté Tableau II-2 -.



1.1.2.1.2.2. Les défauts rencontrés : le solide réel

1.1.2.1.2.1. Les désordres, sources de défauts ponctuels

Dans un cristal, les constituants occupent des places spécifiques, les sites du réseau, entre lesquels il y a des espaces vacants : les positions interstitielles libres ou lacunes interstitielles. Ainsi, pour un cristal AB, on peut avoir les défauts suivants :

- Une lacune de A sur son site A notée VA
- Un élément B occupe une lacune interstitielle : Bi
- B se met à la place d'un A sur le site A : BA
- Substitution d'un A par un élément étranger E : EA
- E se met sur une lacune interstitielle : Ei

On appelle désordre de Frenkel le passage en position interstitielle, et désordre de Schottky la création d'une association de 2 lacunes de A et B dans le cristal AB. Toute combinaison de défauts peut être envisagée pour expliquer tel ou tel comportement du solide.

1.1.2.1.2.2. Défauts linéaires, surfaciques, volumiques

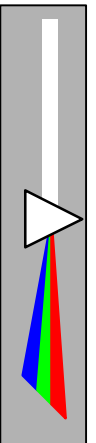
Il s'agit de défauts ponctuels associés à une dimension, qui ont pour conséquence une dislocation. Les dislocations peuvent alors entraîner une déformation plastique, ou encore la croissance des cristaux à partir de solutions.

Une dislocation peut toujours être décomposée en une dislocation coin et une dislocation vis. La première intervient lorsque la région fixe et celle de glissement restent perpendiculaires à la direction de glissement ; la seconde est répertoriée dans le cas où ces deux régions sont parallèles à cette direction.

1.1.2.1.2.3. Les défauts bidimensionnels

Ils sont à la surface de séparation entre le cristal et son environnement, et on les classe en trois catégories : joints de grains, macles, fautes d'empilement.

Joints de grains : le raccord entre deux cristaux désorientés ne peut se faire que grâce à une couche d'atomes en position anormale. On observera donc des différences dans les distances interatomiques. Ces irrégularités ne se rencontrent que sur des couches très minces, de l'ordre du nanomètre, mais leur conséquence macroscopique est importante : ainsi, un métal à grains fins a une meilleure résistance mécanique que le même métal à gros grains. En effet, la déformation sera due au glissement des dislocations sous l'action d'une



force extérieure. Or ces dislocations sont arrêtées par la couche désordonnée du joint. Notons aussi que les joints de grains sont les lieux privilégiés d'implantation des impuretés, qui peuvent par contre fragiliser le métal en diminuant la cohésion des grains.

Macles : il arrive que les cristaux aient un tel défaut qu'une région du cristal est l'image dans un miroir de l'autre, le plan miroir formant la macle. Les bords du cristal présentent alors des allures de pointes de flèches, souvent observables à l'oeil nu. Du point de vue énergétique, cette perturbation est facile à réaliser, car peu nécessiteuse en énergie.

Fautes d'empilement : il y a un désordre dans les séquences d'empilement dans une structure à plusieurs éléments. Ex : on a ABC/ABC/AC/ABC là où on devrait avoir ABC/ABC/ABC/ABC.

1.1.2.2.Aspects géométriques

1.1.2.2.1.Cas des solides ordonnées

Les réseaux cristallins cubiques et hexagonaux, dans le cas où il y a un type d'atome :

Pour réaliser une couche uniforme d'éléments sphériques en dimension 2, il y a deux façons de faire :

- un assemblage hexagonal pour un maximum de contacts entre les sphères
- un réseau carré

Il faut ensuite empiler les couches les unes sur les autres, et il y a là aussi deux manières de procéder.

- Empilement de compacité maximale

Soit A la couche basale ; dans ses creux, on place les éléments de la couche suivante, notée B. Si on rajoute ensuite une couche A - i.e. superposable avec la couche basale -, on obtient un prisme hexagonal compact (hc) ; si, par contre, on met une troisième couche C dans les creux de B, alors c'est un prisme cubique à face centrées (cfc). On définit la coordinence de chaque sphère comme le nombre de voisins immédiats. Dans ces deux cas, la compacité vaut 0,74.

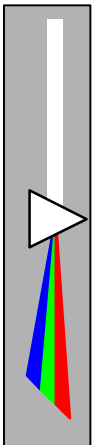
- Empilement de compacité plus faible

En superposant deux couches A l'une sur l'autre, on obtient le prisme cubique simple (cs). En intercalant entre ces deux couches une couche C placée en sandwich au centre des cubes précédents, on a le cubique centré.

Le cs : un atome par maille, coordinence = 6, compacité = 0,52

Le cc : un atome par maille, coordinence = 8, compacité = 0,68.

Exemples : les métaux alcalins, le fer sont cc; Ni, Cu, Ag, Au, Fe, Al sont cfc ; Be, Mg, Zn, Cd sont hc.



1.1.2.2. Empilement à deux types d'atomes

On obtient le plus souvent des structures cubiques. Ainsi, NaCl donne un cfc, CsCl un cc, etc...

Les conditions d'appartenance à une structure portent sur la taille des ions. Ainsi, pour être dans une structure cfc, il faut avoir : $3 > (RC / RA + 1)2 > 2$

avec :

RA = rayon de l'ion négatif (anion)

RC = rayon de l'ion positif (cation)

1.2. la production de rayons X

1.2.1. Théorie

1.2.1.1. Nature des rayons X

1.2.1.1.1. Présentation générale des rayons X

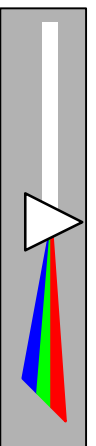
Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et, à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons (émis par les corps radioactifs. Mais les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle 0,5Å-2,5Å. Notons que les rayons X utilisés en radiocristallographie ont en moyenne une longueur d'onde plus courte (de 0,05 à 1Å).

On sait que l'énergie radiante se manifeste selon les expériences sous l'un de ces deux aspects complémentaires :

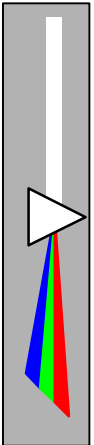
- l'aspect corpusculaire : un faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière, c. Chaque photon possède l'énergie $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$. La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le "photon X" possède une énergie bien plus grande que le photon de lumière.
- l'aspect ondulatoire : on considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde.

L'optique des rayons X a les mêmes bases théoriques que l'optique ordinaire, mais l'interaction des rayons X et de la matière a des propriétés particulières qui proviennent de deux faits essentiels :

- Petite valeur de la longueur d'onde des rayons X qui est de même ordre de grandeur que les dimensions des atomes et les distance entre atomes dans la matière à l'état condensé.



- Grande énergie du photon qui est comparable à l'énergie de liaison des couches électroniques les plus profondes de l'atome.



1.2.1.1.2. Optique géométrique des rayons X

Quel que soit le milieu, homogène ou non, où ils se propagent les rayons X ont une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière dans le vide (la différence en valeur relative n'atteint jamais 10^{-4}) : ils ne subissent donc pratiquement aucune déviation due à la réfraction.

La théorie électromagnétique permet de prévoir ce résultat par le calcul de l'indice de réfraction. Quand une onde se propage dans un milieu matériel, les atomes rencontrés sont polarisés, et ils émettent des ondes de même fréquence que l'onde excitatrice, qui interfèrent avec cette dernière. L'onde résultante ne se propage donc plus à la vitesse de la lumière mais à une vitesse $\frac{c}{n}$, n étant l'indice de réfraction.

La formule théorique donnant l'indice de réfraction d'un corps pur est la suivante :

$$n=1-\delta=1-\frac{Nr_e}{2\pi} \frac{Z\rho}{M} \lambda^2$$

avec :

r_e : rayon classique de l'électron = $2,82 \cdot 10^{-13}$ cm

N : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$

Z : nombre d'électrons par molécule

M : masse molaire

λ : longueur d'onde (en angströms)

ρ : densité = $2,72 \cdot 10^{-6} \frac{Z}{M} \cdot \rho \lambda^2$

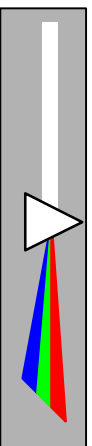
Pour de grandes longueurs d'onde (infrarouge et ondes courtes hertziennes) l'indice tend vers $\sqrt{\epsilon}$ (où ϵ représente la constante diélectrique du milieu). Vers les fréquences très élevées (rayons X) l'indice tend vers 1 par valeurs inférieures.

Pratiquement on peut considérer que les rayons X se propagent en ligne droite : on ne peut donc pas construire de lentilles adaptées à ces rayons.

1.2.1.1.3. Sources de rayons X

La seule source d'intensité suffisante pour être pratique est l'impact de rayons cathodiques, c'est-à-dire d'électrons à très grande vitesse avec un solide. A savoir que certains corps radioactifs émettent des rayons x dans le domaine qui nous intéresse mais à des intensités trop faibles pour être exploités. Un tube à rayons X comprend donc en principe une source d'électrons, appelée cathode, et une cible, l'anticathode. Entre les deux, on établit une forte différence de potentiel, pour donner aux électrons la vitesse voulue au moment de leur rencontre avec l'anticathode.

Dans le choc la part d'énergie transmise sous forme de rayons X est extrêmement faible. Le rendement d'un tube à rayons X est donnée par la formule empirique :



$$\varepsilon = 1,1 \cdot 10^{-9} Z V$$

avec :

Z : numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode

V : tension aux bornes du tube (en volts)

- Tube à anticathode en tungstène opérant sous 100000V : $\varepsilon = 0,8\%$.
- Tube à anticathode en cuivre opérant sous 30000V : $\varepsilon = 0,2\%$.

Autrement dit la quasi totalité de l'énergie amenée par les électrons est transformée en chaleur l'anticathode s'échaufferait donc et serait rapidement fondue si on n'évacuait pas cette chaleur. Mais une anticathode ne peut recevoir tout de même qu'une certaine énergie par unité de surface. Cette valeur est d'autant plus grande que la substance est meilleure conductrice et possède un point de fusion élevé.

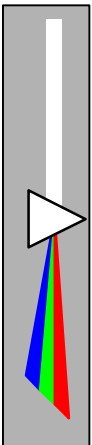
On emploie donc exclusivement le tungstène et le molybdène ou bien des très bons conducteurs comme le cuivre.

1.2.1.2. Mécanisme de production des rayons X

Les rayons X émis par une anticathode se répartissent en deux groupes :

- Le spectre continu
- les radiations caractéristiques de l'anticathode

courbe p6 théorie et techniques de la radiocristallographie A.GRUNIER



1.2.1.2.1. Le spectre continu

Le spectre est dit continu parce que l'intensité de l'émission varie de façon continue avec la longueur d'onde, mais le fait fondamental mis en évidence est que le spectre s'arrête brusquement du côté des courtes longueurs d'onde. Cette limite inférieure est proportionnelle à la tension de fonctionnement du tube.

La théorie quantique rend compte de façon simple de cette limite inférieure. L'électron d'énergie eV peut, par suite du choc sur la matière, donner naissance à un photon dont l'énergie est au plus celle de l'électron. D'où une fréquence limite de la radiation donnée par la relation :

$$h\nu_m = \frac{hc}{\lambda_m} = eV$$

Si le choc ne transfère pas toute l'énergie de l'électron au photon, celui-ci a une énergie inférieure à $h\nu_m$, c'est-à-dire que la longueur d'onde émise est plus grande que λ_m : d'où l'apparition d'un spectre continu s'étendant du côté des grandes longueurs d'onde.

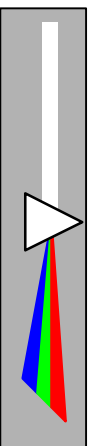
D'un autre côté il est extrêmement difficile de rendre compte théoriquement de la forme des courbes de la figure dites courbes de Ulrey (elles datent de 1918).

Ce qu'il faut retenir est que le spectre continu débute brusquement à partir du seuil, c'est-à-dire qu'il contient en proportion notable des longueurs d'onde très proches de la limite inférieure. Le maximum d'intensité correspond à une longueur d'onde de l'ordre de $\frac{3}{2}\lambda_m$. L'intensité du rayonnement d'une longueur d'onde donnée croît quand la tension croît en même temps que le spectre s'étend vers les courtes longueurs d'onde. De plus on remarque que l'intensité du spectre continu est proportionnelle au nombre atomique de l'élément de l'anticathode : on a donc intérêt à employer des éléments lourds notamment lorsqu'on veut obtenir un rayonnement blanc i.e. un rayonnement où toutes les longueurs d'onde sont représentées.

1.2.1.2.2. Spectre de raies caractéristiques

Au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde indépendantes des conditions de fonctionnement de tube, ne dépendent que de la nature de l'anticathode. Ce sont des raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode.

Figure p8 théorie et techniques de la radiocristallographie A.GRUNIER



De la figure ressortent deux faits essentiels :

- Les spectres, très simples ne contiennent qu'un petit nombre de raies
- Les spectres de tous les éléments sont analogues : ils sont constitués par des groupes de raies nommés séries K, L, M etc. .Chaque série comprend une suite de raies qui se succèdent de façon homologue dans le spectre de tous les éléments. Les intensités relatives des raies sont les mêmes en première approximation pour les différents éléments. La fréquence d'une raie déterminée varie avec le nombre atomique d'après la loi simple découverte par Moseley :

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

avec :

Z : nombre atomique

C et σ : constantes

La série K est la plus importante : elle ne comprend que trois raies d'intensité notable. Les deux plus intenses forment un doublet très resserré $K\alpha_1 - K\alpha_2$ dont les deux composantes ont des intensités comparables ($K\alpha_1$ est deux fois plus intense et a la plus courte longueur d'onde). L'écart de longueur d'onde $\Delta\lambda$ est à peu près constant pour tous les éléments, ce qui fait en fait que la valeur relative croît avec le nombre atomique de l'élément. Mais dans bien des cas où le doublet n'est pas résolu, on adopte pour $K\alpha$ la longueur d'onde :

$$\frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}$$

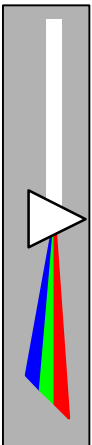
La troisième raie forte de la série est appelée $K\beta$: elle a une longueur d'onde plus courte d'environ 10% et une intensité de l'ordre de 1/7 de celle de $K\alpha$. La série L comporte un plus grand nombre de raies et c'est simplement pour les éléments lourds, au delà du Césium, qu'elles sont du domaine des longueurs d'ondes communément utilisables.

Production des raies caractéristiques :

Certains atomes de l'anticathode, sous l'action du choc des électrons sont ionisés : un électron gravitant autour du noyau est expulsé. La place rendue libre est alors occupée par un électron d'une orbite plus éloignée du noyau : ce saut est accompagné d'un photon dans lequel se retrouve l'énergie que l'électron a perdue en se rapprochant du noyau.

Si W_i et W_f sont les énergies initiale et finale, la raie émise aura la fréquence ν telle que :

$$h\nu = W_i - W_f$$



L'énergie du photon est donc bien déterminée. il y a donc émission d'un certain nombre de raies caractéristiques.

Les couches électroniques qui interviennent dans l'émission des raies X sont les couches profondes de l'atome : les niveaux d'énergies accessibles sont donc peu nombreux. De ce fait, les spectres X sont très simples. Pour qu'une raie K par exemple soit émise, il faut que la couche K soit ionisée : l'électron doit posséder une énergie supérieure à l'énergie de liaison de à l'atome d'un électron K.

1.2.1.2.3. Comparaison entre le spectre continu et le spectre de raies

L'existence de raies caractéristiques, en particulier de la raie $K\alpha$, très intense et très isolée est très fondamentale pour la radiocristallographie. Un tube à rayons X peut fonctionner comme une source de rayonnement à peu près monochromatique. Le changement de longueur d'onde nécessite le changement de l'anticathode. L'énergie de la raie $K\alpha$ comparée à celle contenue dans une bande de spectre continu de même largeur est très grande. Par contre, quand une large bande spectrale intervient, il faudra faire attention à son action vis-à-vis de l'énergie de la raie $K\alpha$.

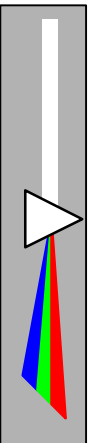
1.2.2. MISE EN OEUVRE

1.2.2.1. le tube à rayons X

La première source de rayons X, celle qui permit à Röntgen (1896) de les découvrir, a été le tube de Crookes. C'est un tube contenant un gaz à très basse pression (1/100 mm de mercure) dans lequel on fait passer une décharge entre deux électrodes froides: les électrons sont arrachés à la cathode par l'impact d'ions positifs. Ces tubes à gaz n'ont maintenant plus d'applications pratiques.

Aujourd'hui, la seule méthode pratique pour obtenir un rayonnement X intense consiste à envoyer sous une différence de potentiel V un faisceau d'électrons sur une surface métallique appelée anticathode ou anode, dans une enceinte sous vide.

Tous les tubes à rayons X actuels sont des tubes Coolidge (1913), dans lesquels la source d'électrons est un filament de tungstène incandescent. Ces tubes comportent, dans une enceinte parfaitement vidée, deux électrodes entre lesquelles on peut établir une forte différence de potentiel. La cathode est un filament de tungstène chauffé par une source de courant auxiliaire à quelques volts et qui émet des électrons par effet ionique avec une intensité qui est fonction de l'intensité du courant de chauffage. Ces électrons accélérés par le champ électrique viennent frapper l'anticathode, qui réémet un rayonnement X, avec un rendement très faible (1 à 2 % d'énergie photonique X et 98 % de chaleur, d'où la nécessité de refroidir, par des courants d'eau, les tubes de rayons X). Les rayonnements X sortent du tube par une ou plusieurs fenêtres, fermées soit par des verres spéciaux, soit par une feuille de métal léger (Al, Li,...) peu absorbant aux rayons X.



En réglant le courant de chauffage du filament, on fait varier sa température, donc le nombre d'électrons émis. Il est ainsi possible de régler l'intensité débitée indépendamment de la tension aux bornes du tube. Cette possibilité et la grande régularité du fonctionnement ont fait adopter le tube Coolidge.

Deux types de tubes sont employés: le tube scellé et le tube métallique démontable. Le tube scellé est le plus répandu. Il dérive directement du tube classique de radiographie et son emploi en cristallographie impose quelques modifications. Le tube démontable, avec pompes, a des applications particulièrement intéressantes.

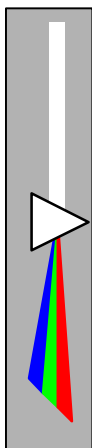
1.2.2.1.1. Tube Coolidge scellé

A une ampoule de verre sont soudées, d'une part, la cathode et, d'autre part, l'anticathode; ces scellements verre-métal (cuivre, acier au chrome...) sont une partie essentielle de la technique de fabrication. A la cathode, deux fils soudés dans le verre permettent de réunir le filament au circuit extérieur de chauffage. La spirale de tungstène est entourée d'une pièce métallique, la cupule de concentration, dont l'objet est de diriger les électrons émis par le filament sur une petite surface de l'anticathode. Celle-ci est une pièce de cuivre refroidie par un courant d'eau (ou d'air dans certains tubes). Une pastille du métal dont on veut utiliser la raie $K\alpha$ caractéristique est soudée à la masse de cuivre.

Ainsi, un tube scellé, avec une anticathode donnée et inamovible, ne peut servir, si on l'emploie comme source monochromatique, que pour une longueur d'onde donnée. De plus, la cathode n'est pas réglable en position, ce qui nuit à l'intensité du faisceau produit.

Les anticathodes usuelles sont en cuivre, molybdène, fer, cobalt, chrome, car ces métaux sont bons conducteurs et possèdent un point de fusion élevé (donc résistent à la chaleur amenée par les électrons). On emploie aussi un tube à anticathode de tungstène pour avoir un rayonnement à spectre continu. Mais les tubes scellés se prêtent mal à l'émission de faisceaux intenses: en effet on ne doit pas pousser leur régime sous peine de détériorer l'anticathode (*cf. explication théorique: échauffement de l'anticathode*), ce qui, contrairement à ce qui se passe pour les tubes démontables, amène la mise au rebut immédiate du tube, l'anticathode étant fixée.

Le faisceau de rayons X sort du tube par une ou plusieurs fenêtres, dont la fabrication est un point délicat du tube à rayons X adapté aux besoins de la cristallographie; en effet, ces fenêtres doivent être absolument étanches et assez transparentes pour ne pas réduire exagérément l'intensité des radiations des longueurs d'onde moyennes utilisées en cristallographie. Le verre ordinaire utilisé sur les tubes de radiographie ne peut pas convenir pour les radiations telles que $Cr K\alpha$ et même $Cu K\alpha$. Actuellement, on se sert surtout des fenêtres en béryllium d'absorption très faible, ou de feuilles de mica très minces, protégées par une couche de béryllium, et néanmoins assez robustes pour supporter la pression atmosphérique.



1.2.2.1.2. Qualités requises d'un tube scellé

- Pureté du rayonnement

Le spectre d'émission d'un tube ne doit comprendre comme raies que les raies caractéristiques du métal utilisé comme anticathode. Celle-ci doit donc être constituée par un métal très pur et ne doit pas être souillée de dépôts superficiels métalliques (tungstène émis par le filament...), sous peine d'émettre des raies parasites, voire même absorber le rayonnement utile (ex le tungstène). La vitesse de contamination de l'anticathode peut varier beaucoup suivant le degré de vide du tube. Bien souvent, c'est le facteur qui limite la durée pendant laquelle le tube est utilisable.

- Forme et dimension du foyer

La principale qualité d'un tube est souvent la puissance du faisceau émis, qui est cependant limitée par la puissance maximale on peut supporter sans dommage l'anticathode. Les conditions de refroidissement ne peuvent pas être beaucoup modifiées, mais le paramètre important est la constitution du foyer du tube, i.e. de l'aire où les électrons viennent frapper: ce qui compte, c'est la puissance reçue par la partie du foyer qui est active dans le montage. En général, le foyer réel a une surface plus grande qu'il n'est nécessaire. La valeur du tube dépend donc de cette surface et de la répartition de la charge électronique sur le foyer, qui doit être aussi uniforme que possible.

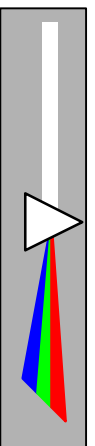
Dans un tube scellé, les dimensions du foyer dépendent de l'angle d'émergence du faisceau avec le plan de l'anticathode: plus l'angle est petit, plus l'intensité du faisceau sera grande. Mais on est limité pratiquement par les rugosités de l'anticathode qui absorberaient un rayonnement trop rasant. Ainsi, l'angle d'émergence est meilleur pour une surface très bien polie que pour une surface rugueuse: dans le premier cas, on peut descendre jusqu'à $1,5^\circ$ alors que dans des montages courants, on adopte généralement une émergence de 4 à 6° .

Le meilleur tube est donc celui qui a un foyer juste de la surface requise par l'expérience et sur lequel les électrons sont répartis uniformément. Cependant on constate que la forme du foyer peut se détériorer avec le vieillissement du tube.

1.2.2.1.3. Tube Coolidge démontable

Les éléments du tube Coolidge peuvent être placés dans une enceinte non scellée et vidée par un système de pompe; il peut fonctionner, exactement comme le tube Coolidge scellé, dès que les pompes ont établi un vide suffisant (10^{-5} mm Hg).

Les tubes démontables permettent les changements de cathode et une marche avec des anticathodes interchangeable: un seul tube est donc équivalent à une série de tubes scellés à anticathodes variées. Ils peuvent ainsi servir pour toute une gamme de radiations $K\alpha$, et donnent une puissance plus élevée, parce qu'on peut pousser le tube à sa limite sans craindre des dommages irréparables. De plus, on peut utiliser avec des tubes démontables



des feuilles très minces pour les fenêtres qui ne sont ni assez étanches et résistantes pour le tube scellé. Enfin, les tubes démontables sont d'un emploi plus souple et permettent d'adapter la source de rayons X à des montages particuliers.

Mais ces tubes ont évidemment des inconvénients: l'ensemble est plus coûteux (*cf. offre*) à cause des pompes, le fonctionnement est plus délicat à cause des fuites possibles dans l'installation et les tubes sont moins stables parce que le vide y est moins poussé que dans un tube scellé.

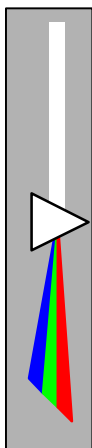
1.2.2.1.4. Tubes à anticathode tournante

Pour augmenter la puissance des tubes à rayons X, il faut améliorer l'évacuation de la chaleur hors du foyer du tube afin d'éviter les détériorations de l'anticathode. Une solution consiste à utiliser une anticathode mobile de façon que le foyer, fixe dans l'espace, décrive une couronne sur le métal; ainsi la chaleur à dissiper se trouve répartie sur une large surface. La théorie et l'expérience montrent que la vitesse de déplacement du foyer a intérêt à être élevée. Pour un foyer de taille normale (1 mm^2), le gain de puissance est de l'ordre de 8; on constate que l'anticathode, après un usage prolongé, présente une surface craquelée, comme si le métal, sans fondre, se détériorait par suite de la fatigue thermique provoquée par les oscillations rapides de température. Cet effet ne permet pas d'atteindre les puissances théoriques qui correspondraient au début de fusion du métal.

1.2.2.1.5. Tubes à foyer fin

Dans de nombreux appareils de radiocristallographie, l'efficacité du montage est fonction non pas de la puissance totale émise par le tube mais de la puissance émise par unité de surface de l'anticathode (i.e. sa brillance), c'est-à-dire de la charge spécifique du foyer. Or on peut accroître la brillance d'un foyer en diminuant sa taille. En effet, plus le foyer est petit, plus l'évacuation de la chaleur est effective et la charge spécifique de l'anticathode peut être accrue. Cependant, pour bénéficier des hautes brillances possibles avec les très petits foyers, il faut pouvoir concentrer l'énergie suffisante dans le faisceau d'électrons. Il y a donc deux phénomènes qui limitent la brillance possible du foyer: thermiquement, il y a une charge spécifique maximale que l'anticathode peut supporter sans dommage; électroniquement, la charge spécifique maximale est déterminée par la source d'électrons utilisée.

Pour réaliser des tubes à foyer fin, qui permettent de concentrer les électrons émis par la cathode sur la surface voulue, les dispositifs sont plus ou moins compliqués: cupule de concentration (la concentration dépend de l'enfoncement du filament et de la forme de la cupule, et détermine le trajet des électrons); cupule avec potentiel auxiliaire (différence de potentiel entre la cupule et le filament); optique électronique (lentilles électroniques qui donnent une image diminuée de la surface de concentration des électrons issus du canon et isolent le foyer et, à l'inverse, le filament de toute contamination).



1.2.2.1.6. Tubes à gaz

Dans le tube à gaz, la cathode est une simple pièce d'aluminium d'où les électrons sont arrachés par l'impact des ions positifs produits dans la décharge. Pour que celle-ci se maintienne stable, la pression dans le tube doit être de l'ordre de 1/100 mm Hg; de plus la distance entre cathode et anticathode doit se tenir dans certaines limites et une forme concave de la surface de la cathode produit la concentration des électrons sur un foyer de dimensions restreintes. La cathode se détériore sous l'action de la décharge et doit être remplacée après une centaine d'heures. Un bon tube à gaz peut constituer une excellente source de rayons X. Avec une forme convenable de la cathode, on obtient aisément de petits foyers (au-dessous de 1 mm). La surface de l'anticathode n'est pas contaminée par du tungstène comme dans les tubes Coolidge. Enfin, avec une bobine d'induction comme générateur, le rendement du tube pour les raies caractéristiques est très bon, probablement à cause des fortes valeurs instantanées que la tension atteint à chaque décharge.

1.2.2.2. Les générateurs électriques

Les tensions utilisées en cristallographie varient entre 20 et 60 kV. Un tube scellé consomme environ 20 à 30 mA, un tube à anticathode tournante peut consommer jusqu'à 100-200 mA, et un tube à foyer fin n'exige que 1 mA.

Les différents types de générateurs se distinguent par la nature de la tension appliquée à la cathode. En principe elle doit être continue, puisque le tube ne fonctionne comme une source de rayons X que si le potentiel de la cathode est négatif; mais un tube peut être alimenté par un générateur de courant alternatif, aucun courant ne passant pendant la demi-période où la cathode est positive. Le tube est dit "autoredresseur", c'est-à-dire qu'il fonctionne comme une valve. Ceci exige que le refroidissement de l'anticathode soit assez bon pour que le foyer ne devienne pas une source d'émission thermoionique. On peut d'ailleurs, en intercalant un kénotron entre le générateur et le tube, protéger celui-ci contre l'onde inverse pour éviter les accidents. Dans les générateurs modernes à tension redressée, les kénotrons sont remplacés par des redresseurs secs, par exemple au silicium ou au sélénium, ce qui réduit la complication des dispositifs nécessaires au chauffage des filaments des kénotrons, et l'encombrement total.

En général, l'utilisation d'un générateur à courant continu est plus avantageuse, mais l'accroissement du rendement du tube est faible, si le tube fonctionne à une tension élevée par rapport à la tension d'excitation de la radiation K. Avec un générateur alternatif, le filament doit être plus chauffé pour obtenir la puissance maximale, par conséquent la vie du tube est diminuée pour les tubes scellés, mais c'est sans importance pour les tubes démontables.

Certains générateurs utilisent des dispositifs de sécurité qui protègent l'installation contre les accidents: interrupteurs arrêtant le générateur dès que la circulation d'eau dans l'anticathode est arrêtée, si le courant sort de certaines limites (décharge ou rupture du filament)...



1.2.2.3. Bilan: les qualités d'un tube de rayons X et d'un générateur

1.2.2.3.1. Pureté du rayonnement

aucunes raies parasites dans le spectre d'émission.

1.2.2.3.2. Pureté du métal de l'anticathode:

conséquences: pas de raies parasites.

1.2.2.3.3. pas de dépôts superficiels métalliques sur l'anticathode

conséquences: pas de raies parasites et augmentation de la durée de vie.

1.2.2.3.4. faible intensité du filament

diminue les dépôts métalliques sur l'anode, donc augmente la durée de vie.

1.2.2.3.5. degré de vide du tube

influence vitesse de contamination de l'anticathode.

1.2.2.3.6. bon refroidissement

diminue l'échauffement de l'anticathode donc permet de fonctionner avec des débits plus hauts.

1.2.2.3.7. fenêtres (en général de Béryllium): étanchéité, transparence, solidité, dimensions

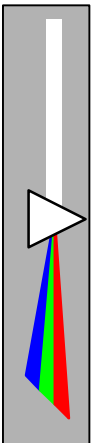
influencent l'intensité des radiations (certaines absorbent des radiations...); elles doivent être assez robustes à cause des électrons qui peuvent les percer, mais de taille suffisante pour transmettre assez de rayonnement.

1.2.2.3.8. puissance maximale que l'anticathode est capable de supporter

cette puissance est fonction de la matière de l'anticathode, du refroidissement de l'anticathode, du foyer (puissance reçue par le foyer)...

1.2.2.3.9. foyer: forme, dimensions

il doit être homogène (répartition de la charge électronique uniforme sur le foyer), et de taille juste convenable pour l'expérience effectuée.



1.2.2.3.10. qualité de la focalisation du faisceau

permet une distribution très uniforme sur le foyer et augmente la brillance.

1.2.2.3.11. angle d'émergence

si l'angle d'émergence diminue, cela accroît l'intensité du faisceau

1.2.2.3.12. surface de l'anticathode lisse

diminue l'angle d'émergence

1.2.2.3.13. brillance (puissance émise par unité de surface de l'anticathode)

on peut augmenter la brillance, i.e. la charge spécifique du foyer, en diminuant sa taille ou en concentrant mieux les électrons dans le faisceau.

1.2.2.3.14. type de générateur: continu ou alternatif

dépend du tube utilisé, du but recherché, voire du détecteur...

1.2.2.3.15. utilisation de filaments de sélénium ou silicium/ kénotron

si le générateur est continu, sans kénotrons, le foyer risque de devenir une source d'émission thermoionique si le refroidissement de l'anticathode n'est pas assez bon.

1.2.2.3.16. distance anticathode-cathode

quand la distance augmente, le risque de surcharges diminue.

1.2.2.3.17. durée de vie

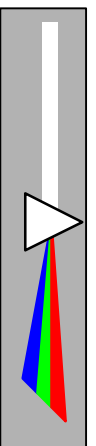
conditions: bon refroidissement (pas d'échauffement de l'anticathode) ou courant de filament plus faible pour la même puissance, faible corrosion.

1.2.3. OFFRE COMMERCIALE

1.2.3.1. Tubes

Choix des tubes

différentes anodes:



- anode de cuivre (Cu) : analyses à rayons X standard avec chambres à film ou diffractomètres
- anode de tungstène (W) : technique de Lauë avec une très haute intensité du rayonnement blanc
- anode de molybdène (Mo) : analyse de substances à coefficient d'absorption important
- anode de cobalt (Co) : analyse des substances ferriques ou des contraintes
- anode de fer (Fe) : analyse de minéraux
- anode de chrome (Cr) : analyse des contraintes ou de substances organiques

Foyers:

- Foyer normal (NF ou SN)
- Foyer fin (FF ou SF)
- Foyer large (FL)

C.G.R.

- Tubes Diffractomix

caractéristiques: tubes scellés à 4 fenêtres de Béryllium, brillance maximum, homogénéité de la tâche focale, distance foyer/fenêtre de 20 mm, possibilité de travailler simultanément sur 2 foyers ponctuels et sur 2 foyers linéaires, gamme complète d'anticathodes, 5 types de foyers

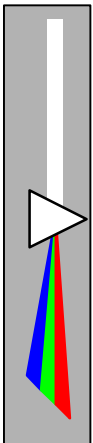
Tube sans fenêtre Elent 10

utilisation: excitation des grandes longueurs d'ondes permettant détection et dosage à partir du bore

Philips

caractéristiques:

- débits plus élevés
- une intensité supérieure pour un temps de pose plus court
- une fenêtre de Béryllium de 300 microns d'épaisseur
- des angles de prélèvement plus grands, jusqu'à 12° (16° pour les tubes utilisés endiffusion centrale) utilisant la longueur focale entière sont obtenues grâce à des



fenêtres élargies à 14,5 mm de diamètre (20 mm pour les tubes utilisés en diffusion centrale)

- une plus longue durée de vie
- une corrosion négligeable
- une pureté spectrale augmentée
- la qualité du vide
- une protection accrue contre les surcharges
- qualité de la focalisation du faisceau
- 60 kVp de débit pour tous les tubes

références des tubes:

- versions A (pour les gaines de tubes Philips de type PW 1316)
séries de tubes PW 221./20
PW 223./20
PW 225./20
PW 2253/11
- versions B (pour les gaines de tubes Philips de type PW 1016):
séries de tubes PW 222./20
PW 224./20
PW 226./20
PW 2263/11
- Tubes à air de type FK 60-..

utilisation: chambres de diffraction

- Tubes D

utilisation: chambres de diffraction

caractéristiques: tube à air de type FK 60-.. avec 4 fenêtres

Seifert

- Tubes à rayons X SN 60 et SF 60

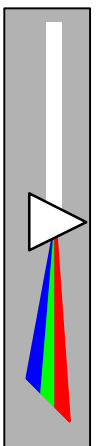
caractéristiques: haute intensité primaire homogène, grande pureté spectrale et longévité

1.2.3.2. Générateurs de rayons X

C.G.R.

- Générateur Sigma 2060

utilisation: diffraction et diffractométrie de routine



caractéristiques: générateur à tension constante à redresseurs secs

- Générateur Sigma 2070

utilisation: diffraction et étude quantitative et qualitative des poudres

caractéristiques: générateur à tension redressée double alternance de très haute puissance

- Générateur Sigma 2080

utilisation: diffraction, diffractométrie et spectrométrie des rayons X

caractéristiques: générateur indépendant à tension constante de très haute stabilité et de grande puissance

- Générateur Sigma 80F

utilisation: spectrométrie et diffractométrie

caractéristiques: générateur à tension constante de haute stabilité et de grande puissance

Marconi Elliott Avionics

- Générateurs de rayons X GX 13, GX 18 et GX 20

caractéristiques: haute intensité, micro focus et basse vibration

- Générateur de rayons X GX 21

caractéristiques: haute puissance, haute brillance et grande stabilité

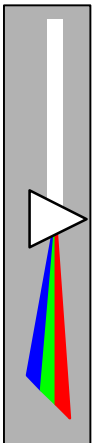
Philips

- Générateur PW 1130

utilisation: générateur de rayons X pour diffraction X, diffractométrie et spectrométrie avec un spectromètre manuel

caractéristiques: générateur à potentiel constant de 3 kW

- Générateur PW 1140



utilisation: générateur de rayons X pour diffraction X, diffractométrie et spectrométrie manuelle ou semi-automatique

caractéristiques: générateur à potentiel constant de 3 kW

- Générateur PW 1729

caractéristiques: générateur de rayons X à potentiel constant de 2,5 kW

- Générateur PW 1730

caractéristiques: générateur de rayons X à potentiel constant de 4 kW

Siemens

- Générateurs de rayons X Kristalloflex K710 et K710H:

caractéristiques:

- débit élevé
- arrêt automatique du générateur en cas de défaut du tube
- mise en route automatique
- affichages digitaux
- réglage de la température et du refroidissement
- économie de consommation énergétique

données techniques:

	KRISTALLOFLEX K710	KRISTALLOFLEX K710H
Puissance de sortie	2000 W	2700 W
Tension	de 20 à 50 kV	de 20 à 55 kV
Tube courant	de 5 à 40 mA	de 5 à 60 mA
Stabilité de la tension et du tube courant avec des fluctuations de 10%	< 0,1%	< 0,02%

- Générateur de rayons X Kristalloflex K760

caractéristiques:

- tension variable de 10 à 60 kV
- intensité variable de 2 à 80 voire 100 mA (option K760/100)
- stabilité meilleure que 0,01% pour des fluctuation de réseau de 10%

Seifert

- Isodebeyeflex 1001



caractéristiques: entièrement stabilisé

- Isodebeyeflex 2002

caractéristiques: haute stabilité

1.3. LA DIFFRACTION

1.3.1. LA THÉORIE

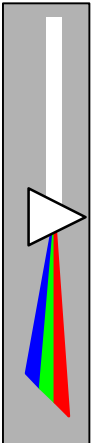
1.3.1.1. Interaction des rayons X et de la matière

Les rayons X sont affaiblis par la traversée de la matière. Les photons X peuvent subir deux transformations :

- Ils restent des photons mais ils sont déviés de leur trajectoire :
 - *sans perte d'énergie* : c'est un rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde.
 - *avec légère perte d'énergie* : c'est une diffusion avec changement de longueur d'onde. C'est l'effet Compton.
- 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.

1.3.1.1.1. Absorption des rayons X et effet photoélectrique

L'absorption totale est due à l'effet photoélectrique et à la diffusion qui est vraiment notable pour des courtes longueurs d'onde.



1.3.1.1.1. Coefficient d'absorption

Un faisceau de rayons monochromatiques de section unité traversant un écran perd une énergie dI telle que :

$$dI = -\mu I dp$$

avec :

μ : coefficient d'absorption massique

I : intensité incidente

dp : masse de l'écran par cm^2

Par intégration on obtient :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu p) = \exp(-\mu \rho x)$$

avec

ρ : masse spécifique de l'absorption

x : épaisseur

μ est caractéristique d'une substance donnée quelque soit son état physique.

$\mu \rho$ est le coefficient linéaire d'absorption qui dépend de la densité de l'écran.

L'absorption des rayons X par la matière est un phénomène atomique. Par suite c'est la somme des absorptions de tous les éléments constituants. C'est le résultat de la mise en jeu de photons X à haute énergie qui touchent les couches électroniques internes.

Quelques formules utiles :

- La matière étudiée contient : $x_1\%$ de l'élément μ_1

$x_2\%$ de l'élément μ_2

.

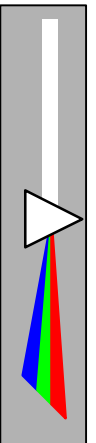
.

$x_i\%$ de l'élément μ_i

$$\Rightarrow \text{On obtient alors} \quad m = \frac{\sum x_i \mu_i}{100}$$

- On connaît la formule de la matière $A_{y_1} B_{y_2}$ Si a et b sont les poids atomiques des éléments constituants, on obtient :

$$\mu = \frac{y_1 a \mu_1 + y_2 b \mu_2}{y_1 a + y_2 b}$$



1.3.1.1.1.2. Variation de l'absorption avec la longueur d'onde

L'absorption est une fonction de la longueur d'onde et du nombre atomique de l'élément.

figure de discontinuités du coefficient avec la longueur d'onde

En général, pour un élément donné l'absorption augmente quand la longueur d'onde augmente. Les radiations courtes sont dites dures ou pénétrantes tandis que les radiations de grandes longueurs d'ondes sont dites molles.

La croissance de μ n'est pas continue et régulière. Il y a des discontinuités : l'absorption augmente brusquement quand la longueur d'onde passe au-dessous de certaines valeurs, les limites d'absorption λ_K ,

λ_L .

Ces discontinuités s'expliquent par l'effet photoélectrique. Le choc atome/photon est pratiquement identique au choc atome/électron : l'atome est ionisé c'est-à-dire qu'un électron est expulsé. Pour pouvoir ioniser une couche, il faut que l'énergie $h\nu$ du photon doit être supérieur à l'énergie de liaison de la couche.

Pour la couche K, on doit avoir :

$$h\nu_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K} \Rightarrow \lambda < \lambda_K = \frac{hc}{W_K}$$

Dès que la longueur d'onde est inférieure à λ_K , l'absorption pour la couche K est maximale et ensuite diminue avec la longueur d'onde.

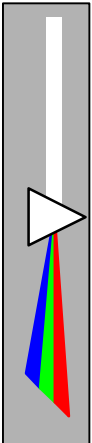
Le même phénomène se produit avec les couches L mais avec des discontinuités moins importantes.

Dans un même domaine de longueur d'onde (entre deux discontinuités), le coefficient varie à peu près comme λ^2 .

1.3.1.1.1.3. Variation de l'absorption avec la nature de l'élément

En général, l'absorption croît avec le nombre atomique Z :

- les éléments légers (corps organiques, aluminium) sont assez peu absorbants.
- les éléments lourds sont très absorbants.



Cette croissance n'est pas continue. Les discontinuités sont des conséquences des discontinuités précédentes.

(figure p 18 : théorie et technique de la radiocristallographie A. GUINIER)

Dans un domaine situé entre deux discontinuités, le coefficient d'absorption est à peu près proportionnel à Z^3 mais la loi est moins rigoureuse que celle qui relie μ à λ .

1.3.1.1.4.Applications

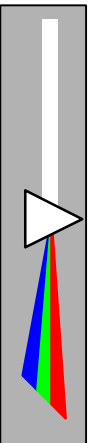
Il faut connaître les pertes qu'occasionnent au faisceau les substances qu'il doit traverser, certains écrans étant inévitables comme les tubes, les compteurs, l'air ; les supports, etc. .

Tableau p.19

On emploie des écrans absorbants pour modifier la répartition spectrale du rayonnement et grâce aux discontinuités on dispose de possibilités assez variées.

- un écran d'éléments légers dont la limite λ_K est supérieure ou égale aux longueurs d'onde usuelles a une absorption régulièrement croissante avec λ : on s'en sert pour éliminer les grandes longueurs d'onde et pour rétrécir la bande spectrale.
- un écran dont la discontinuité λ_K est situé dans le domaine usuel absorbe fortement les radiations de longueur d'onde plus courte que λ_K .

Elimination de la raie $K\beta$



La raie $K\beta$ a une intensité relativement notable : les phénomènes de diffraction dus à $K\beta$ se superposent à ceux dus à $K\alpha$ et peuvent donc provoquer des ambiguïtés sur les diagrammes.

Comme $\lambda_{K\beta}$ est inférieure à $\lambda_{K\alpha}$, il existe un filtre qui absorbe beaucoup $K\beta$ et peu $K\alpha$. IL faut choisir un filtre dont les éléments constitutants ont une discontinuité λ_K s'intercalant entre les deux raies.

Tableau p20

Isolement d'une bande spectrale étroite par le double filtre de Ross

Il existe des couples d'éléments pour lesquels en dehors de l'intervalle déterminé par les discontinuités K des 2 éléments, il existe un rapport à peu près constant entre les deux coefficients d'absorption. En constituant deux filtres dans ces proportions, on pourra isoler par différence des deux mesures toutes les radiations K utilisées de façon courante.

Le double filtre joue pratiquement le rôle d'un monochromateur. Cette méthode s'est développée avec l'usage des compteurs. Son principal avantage est qu'il y a moins de pertes d'énergie que par rapport aux techniques de monochromatisation par réflexion cristalline.

1.3.1.2. Théorie de la diffraction des rayons X par les cristaux

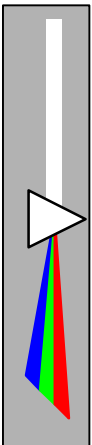
1.3.1.2.1. L'expérience de Laue (M. Von Laue 1912)

A cette époque, on ne connaissait pas de façon précise la nature des rayons X.

- certains les assimilait à des ondes analogues aux ondes lumineuses : les expériences de diffraction classiques échouèrent car $\lambda_{RX} \ll \lambda_{lumière\ visible}$.

Donc Laue a utilisé un réseau naturel de période bien plus petite que ce qu'il est possible de réaliser matériellement : le cristal.

En effet, on pensait à une disposition régulière des atomes : si on faisait tomber une onde de rayons X sur le cristal, chaque atome deviendrait le centre d'une petite onde diffusée, comme chaque trait dans un réseau optique. Toutes ces ondes élémentaires interféreraient et si la longueur d'onde était plus petite que les distances entre atomes, des phénomènes de diffraction seraient observables.



L'expérience a été réalisée par Friedrich et Kripping avec un petit cristal de blende baignant dans un faisceau de rayons X. Sur l'écran sont apparus des tâches de diffraction présentant la symétrie du blende.

Ce fût les origines de deux nouveaux chapitres de la physique :

- mesure de la longueur d'onde des rayons X.
- détermination des structures des cristaux.

1.3.1.2.2. Réflexion des rayons X sur une famille de plans réticulaires

1.3.1.2.2.1. Formule de Bragg : cas d'un réseau simple

On considère un cristal constitué d'une seule sorte d'atomes, tous disposés aux noeuds d'un réseau simple. On envoie une onde plane supposée rigoureusement monochromatique de longueur d'onde λ . Le cristal est assez petit pour que l'absorption étant négligeable, toutes ses parties soient baignées dans un faisceau d'intensité constante.

Chaque atome est la source d'une onde diffusée dont l'amplitude est extrêmement faible par rapport à l'onde incidente. Ce sont donc des sources cohérentes pouvant interférer.

Si toutes les ondes élémentaires sont en phase sur un plan d'onde π perpendiculaire à la direction considérée, leurs intensités s'ajoutent et l'intensité résultante est alors grande. Un cristal peut donc donner naissance à des faisceaux diffractés dans des directions bien définies.

Entre un plan d'onde (π) et un plan d'onde (π_0) le chemin parcouru par les ondes provenant de deux différents du cristal sont égaux ou différents d'un nombre d'entier de longueur d'onde (comme en optique normale) :

- il y a accord de phase entre tous les atomes d'un même plan.
- il doit y avoir accord de phase entre les ondes provenant des plans atomiques successifs.

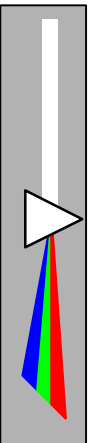


Figure de Bragg p93



On doit donc avoir :

$$n\lambda = 2d \sin\theta = p\lambda \quad p \in \mathbb{N}$$

avec :

θ : angle de réflexion, demi-angle de diffraction

Cette loi est la condition d'existence du rayon diffracté et est connue sous le nom de loi de Bragg. Un cristal peut donc réfléchir les rayons X que sous certaines incidences : on parle de réflexion sélective.

1.3.1.2.2. Remarques sur la formule de Bragg

- Sur une série de plans (hkl), il existe autant d'angles de réflexion possibles qu'il y a d'entiers n tels que $n\lambda < 2d$. On parle de réflexion du n° ordre.

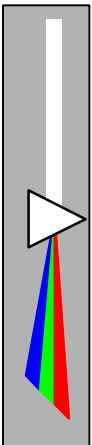
fig. p95



Une réflexion du n° ordre correspond à une réflexion du 1° ordre sur des plans parallèles à (hkl) et d'écartement $\frac{d}{n}$. Seul un plan sur n est occupé par le réseau. En généralisant ainsi la notion de plans réticulaires, on obtient :

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

- Pour un réseau à trois dimensions, à un faisceau quelconque il ne peut correspondre aucune figure de diffraction. Pour qu'il y ait réflexion sur un plan donné, il faut que l'angle d'incidence soit dans un cône de révolution



d'axe normal au plan et ayant pour demi-angle au sommet le complément de l'un des angles θ qui vérifient la relation de Bragg.

- En toute rigueur l'indice du cristal est différent de 1. On a alors en reprenant le raisonnement précédent :

$$\cos\theta = n \cos(\theta - d\theta) = (1 - \delta) (\cos\theta + \sin\theta d\theta)$$

$$n\lambda = 2 (1 - \delta) MA' - 2 AN = \frac{2d}{\sin(\theta - d\theta)} (1 - \delta) - \frac{2d \cos\theta}{\tan(\theta - d\theta)}$$

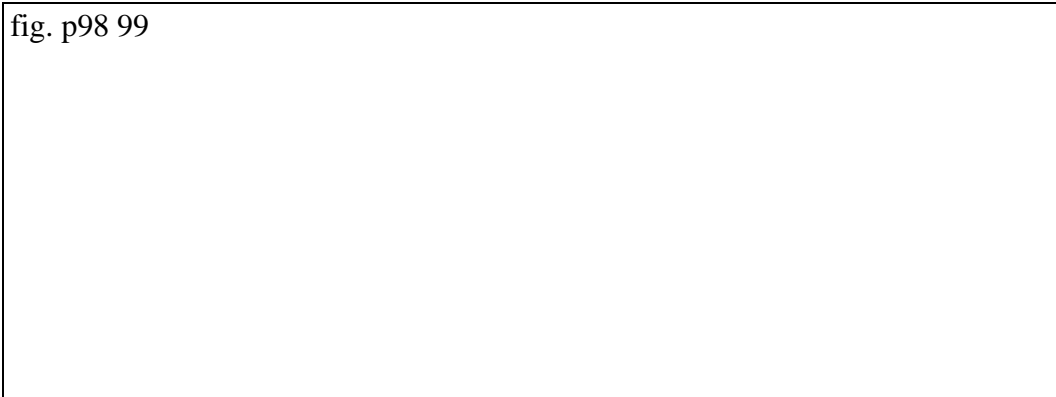
Cette formule est utilisée pour des mesures très précises de spectroscopie.

1.3.1.2.2.3. Cas d'un cristal avec plusieurs atomes dans la maille élémentaire

Le cristal est une superposition d'un certain nombre de réseaux simples se déduisant les uns des autres par translation.

Par l'existence d'interférences destructives, il ne peut donc pas exister pour le cristal, d'autres direction de réflexion que celles du réseau simple. Le motif introduit dans le réseau n'a pas d'influence sur la position des faisceaux diffractés : son seul effet est de modifier les intensités.

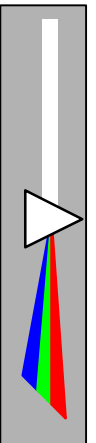
fig. p98 99



1.3.1.2.2.4. Bases pour la détermination précise des longueurs d'onde et des distances

La formule de Bragg donne le rapport de 2 longueurs d'onde lorsqu'on se place dans le même plan réticulaire ou le rapport de 2 distances réticulaires quand on travaille avec la même longueur d'onde. Par contre, les valeurs absolues de ces données ne sont obtenues que si on connaît a priori une longueur d'onde ou une distance inter-réticulaire.

Bragg ne connaissait rien de tout ça quand il étudia le sel de gemme (NaCl), après la découverte de Laue, avec une anticathode en rhodium.



Procédure utilisée

- Détermination qualitative le réseau cubique à l'aide du diagramme de diffraction
- Détermination de la valeur absolue de l'arête de la maille a qui est fonction du volume occupé par un nombre donné d'atomes.

En ce qui concerne la maille du chlorure de sodium, la maille contient 4 atomes de sodium et 4 atomes de chlore. Elle a donc une masse spécifique ρ telle que

$$\rho =$$

avec :

N : nombre d'Avogadro

M : masse atomique

On obtient donc :

$$d = \frac{1}{2} a = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4 (M_{Cl} + M_{Na})}{N\rho}}$$

A partir de la valeur de la distance d, on peut déterminer la raie $K\alpha$ du rhodium puis les différents paramètres du cristal et toute longueur d'onde caractéristique du rhodium.

1.3.1.2.3. La diffusion des rayons X

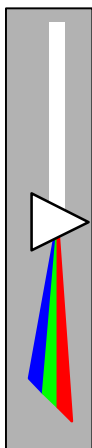
Outre les rayonnements électroniques ou de fluorescence liés à l'effet photoélectrique, toute matière touchée par les rayons X émet un rayonnement secondaire dont la longueur d'onde est égale à celle du rayonnement primaire, ou très voisine : ce sont les rayons diffusés. En général, l'énergie diffusée est faible. Pourtant le phénomène garde une importance primordiale.

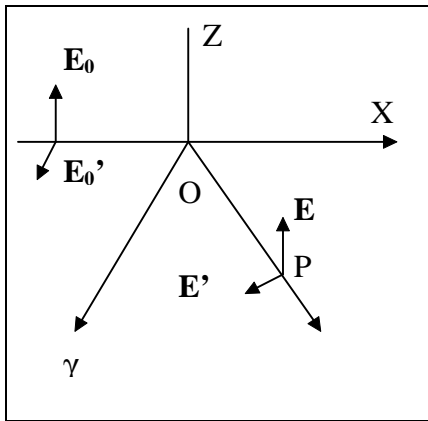
En effet, dans le cas de la diffusion sans changement de longueur d'onde, tous les atomes forment un ensemble de sources cohérentes dont les radiations peuvent interférer. Or, il se trouve que les distances entre atomes dans les systèmes condensés sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X. Grâce à ces conditions favorables, des phénomènes intéressants d'interférences peuvent être observés : au lieu qu'une énergie très faible soit répartie dans tout l'espace, le rayonnement se concentre dans des directions particulières où il devient plus intense. On obtient ainsi des « figures de diffraction » d'où il est possible de déduire des données sur les positions respectives des atomes.

1.3.1.2.3.1. La diffusion par un électron libre

Théorie classique. Formule de Thomson

Soit un électron libre dans un faisceau de rayons X parallèles, d'intensité I_0 . (I_0 est l'énergie transportée par seconde à travers une section de 1 cm^2).





Considérons d'abord une onde plane se propageant suivant **OX**, de vecteur électrique E_0 rencontrant un électron absolument libre de toute contrainte situé en **O** (cf. figure ci-contre).

L'accélération de vibration de cet électron est donnée par :

$$\gamma = \frac{E_0 e}{m}$$

Or, un électron en mouvement accéléré émet une radiation électromagnétique dont le vecteur électrique **P** a pour valeur :

$$E = \gamma \cdot \frac{m r_e}{e} \cdot \frac{\sin \varphi}{r}$$

avec :

r_e : rayon classique de l'électron = $2,82 \cdot 10^{-13}$ cm
 r : distance OP

On reçoit en **P** une radiation de même fréquence que l'onde incidente et d'amplitude :

$$E = E_0 r_e \frac{\sin \varphi}{r}$$

Soit 2θ l'angle de diffusion.

Supposons d'abord que E_0 soit dirigé suivant la normale **OZ** au plan (**OP**, **OX**). On a donc :

$$E_A = E_0 \frac{r_e}{r}$$

Le rapport des intensités des ondes incidentes (en **O**) et diffusée (en **P**) est égal au rapport du carré de l'amplitude des champs électriques donc :

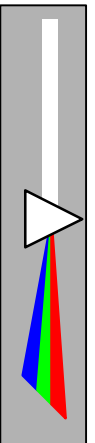
$$I_A = I_0 \frac{r_e^2}{r^2}$$

I_A est le flux d'énergie traversant par seconde une surface de 1 cm^2 située en **P** ; cette surface est vue de **O** sous l'angle solide $1/r^2$. L'énergie du rayonnement diffusé dans la direction **OP** rapportée à l'angle solide est donc :

$$I_A = I_0^2$$

Si nous supposons que le vecteur électrique primaire est dans le plan **XOY**, l'intensité diffusée est d'après les deux relations précédentes :

$$I_0 = I_0 r_e^2 \cos^2 2\theta$$



Un faisceau d'état de polarisation quelconque peut être décomposé en deux faisceaux de vecteurs électriques respectivement perpendiculaire et parallèle au plan des rayons incident et diffusé dans les proportions k_A et k_o ($k_A + k_o = 1$). L'intensité diffusée est alors :

$$I_e = I_0 r_e^2 (k_A + k_o \cos^2 2\theta)$$

Si en particulier le faisceau incident n'est pas polarisé, on a $k_A = k_o = \frac{1}{2}$ et la formule précédente devient :

$$I_e = I_0 r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

C'est la formule de Thomson qui joue un rôle fondamental en radiocristallographie car tous les calculs théoriques aboutissent toujours à définir pour un objet donné son pouvoir diffusant. C'est le nombre d'électrons libres et indépendants, diffusant suivant la formule de Thomson, par quoi il faudrait remplacer l'objet pour obtenir, toutes choses égales d'ailleurs, la même intensité diffusée.

Diffusion incohérente ou diffusion Compton

Une partie seulement du rayonnement diffusé a une longueur d'onde égale à celle de la radiation primaire : l'autre a une longueur d'onde un peu supérieure, l'écart variant avec l'angle de diffusion. Ce second rayonnement découvert par A. H. Compton (1926) est aisément interprété à l'aide du modèle corpusculaire de la radiation.

On se représente la diffusion comme le résultat du choc du photon incident $h\nu$ et de l'électron et l'on applique à ce choc les lois de la mécanique classique.

fig. p.25

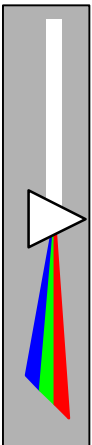
Soient S_0 et S les vecteurs unitaires suivant les rayons incident et diffusé, 2θ l'angle de diffusion, $h\nu'$ le photon diffusé, et v la vitesse de recul de l'électron après le choc; (Nous le supposons immobile avant le choc.)

En négligeant les effets de la relativité, on a :

conservation de l'énergie : $h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2$

conservation de la quantité de mouvement : $\left(\frac{h\nu}{c}\right) S_0 = \left(\frac{h\nu'}{c}\right) S + mv$

Si on admet que v' est très voisin de v et en posant $\lambda' = \lambda + d\lambda$, on déduit des deux relations précédentes :



$$d\lambda(\text{\AA}) = \frac{2h}{mc} \sin^2\theta = 0,048 \sin^2\theta$$

Le changement de longueur d'onde est indépendant de λ : il est relativement faible pour des longueurs d'ondes moyennes, mais non négligeable. La théorie quantique admet que pour l'électron libre, seule la diffusion de Compton intervient. La radiation diffusée n'ayant pas la même longueur d'onde que la radiation incidente, il n'existe pas entre elles de relation de phase bien définie : elles sont incohérentes i.e. que les ondes diffusées par effet Compton par les différents électrons n'interfèrent jamais : leurs intensités s'ajoutent simplement.

1.3.1.2.3.2. Diffusion par l'atome d'hydrogène ou hydrogénoïde

Considérons maintenant l'électron lié de la façon la plus simple, i.e. dans un atome à un électron. Cet électron, d'après la mécanique ondulatoire, se trouve dans un certain nombre d'états, correspondant d'une part à une suite d'énergies négatives discrètes (les orbites de la théorie de Bohr), d'autre part à une suite continue d'énergies positives.

Après le choc du photon incident, si l'électron se trouve dans le même, son énergie n'a pas varié, il en est de même par conséquent pour l'énergie du photon : celui-ci a été diffusé sans changement de longueur d'onde. Au contraire si l'électron est passé d'un état à un autre, l'énergie du photon est modifiée. Si la transition s'effectuait entre deux états quantifiés on prévoirait des valeurs discrètes pour les fréquences réémises, l'écart avec la fréquence primaire étant $\Delta E/h$. Des raies dans le rayonnement diffusé, analogues aux raies Raman de l'optique, n'ont jamais été observées pour les rayons X.

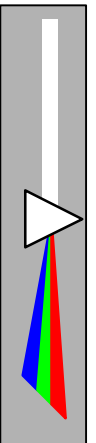
Quand il y a diffusion avec perte d'énergie, l'électron est expulsé de l'atome avec une énergie positive : c'est l'effet Compton pour l'électron lié, très similaire à l'effet décrit précédemment pour l'électron libre initialement immobile. Toutefois il existe une différence due au mouvement de l'électron diffuseur : pour un angle de diffusion donné, la longueur d'onde diffusée n'est pas rigoureusement égale à la valeur donnée par la formule mais elle est comprise dans une bande centrée sur cette valeur moyenne.

En conclusion, il y a la fois diffusion cohérente et diffusion de Compton.

- L'intensité diffusée totale par électron est donnée par la formule classique de Thomson.
- L'intensité de la diffusion cohérente se calcule de la façon suivante. On sait qu'en mécanique ondulatoire l'électron ponctuel de la théorie classique est remplacé par une répartition diffuse de charge électrique. En prenant comme unité la charge de l'électron, la densité de ce « nuage » $\rho(\mathbf{r})$ en un point autour du noyau défini par le vecteur \mathbf{r} est :

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

$\psi(\mathbf{r})$ étant la fonction d'onde vérifiant l'équation de Schrödinger.



On admet comme en théorie classique que le volume dv contenant la charge ρdv diffuse une onde dont l'amplitude est égale à celle diffusée par un électron multipliée par ρdv .

Les ondes élémentaire provenant de tout volume où est répartie la charge électronique, interfèrent entre elles, parce qu'elles sont cohérentes et qu'il existe entre elles des différences de phase dépendant de la position respective des sources. Si les amplitudes de toutes les ondes s'ajoutaient, on aurait une intensité totale I_e (donnée par la formule de Thomson). En réalité l'intensité observée est plus petite : elle est réduite par les interférences à :

$$I_{\text{coh}} = f^2 I_e$$

avec :

$$f = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r}) dv = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) dv$$

f est appelé facteur de diffusion de l'électron atomique.

L'intégrale doit être étendue à tout le volume de l'atome où la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est différente de zéro.

Si la fonction d'onde électronique a une symétrie sphérique, la densité $\rho(\mathbf{r})$ ne dépend que de la distance au centre r . Si $U(r)dr$ est la charge électrique (en électron) comprise entre les sphères de rayon r et $r + dr$, la formule précédente devient :

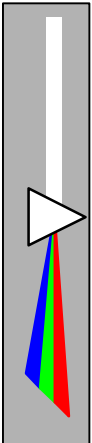
$$f = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin(4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} r)}{4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} r} dr$$

D'après ce qu'on a vu précédemment, l'intensité du rayonnement Compton est donnée par la formule :

$$I_{\text{inc}} = I_e - I_{\text{coh}} = I_e (1 - f^2)$$

Remarques :

- Le coefficient f ne dépend que de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Changer la longueur d'onde revient à changer l'échelle des angles de diffusion. Quand λ diminue, on retrouve les mêmes phénomènes de diffusion et de diffraction, en observant à un angle plus petit.



- f est toujours égal à 1 pour $\theta = 0$: il décroît quand θ augmente, d'autant plus rapidement que le nuage de point est plus étendu. Inversement, la diffusion de Compton est nulle pour $\theta = 0$ et augmente avec l'angle. La diffusion cohérente reste importante jusqu'à des angles de diffusion notables. Mais pour des électrons faiblement liés, la diffusion cohérente est concentrée au voisinage de la direction primaire, et pour les grands angles de diffusion, seule intervient la diffusion incohérente. A la limite, pour l'électron libre, il n'y a diffusion que par effet Compton.

1.3.1.2.3.3. Diffusion par un atome à plusieurs électrons

Une des méthodes d'approximation utilisée en mécanique ondulatoire pour traiter le cas de l'atome réel est de chercher des fonctions d'onde pour les électrons individuels et d'admettre que la densité électronique totale est la somme des densités correspondant aux différents électrons.

Dans ces conditions, pour la diffusion cohérente, l'amplitude des ondes diffusées par Z électrons s'ajoute et l'intensité totale est :

$$I_{\text{coh}} = f^2 I_e = \left(\sum_1^Z f_j \right)^2 I_e$$

avec

f_j : facteur de diffusion de l'électron j

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) dv$$

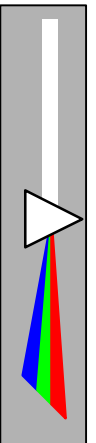
f s'appelle le facteur de diffusion de l'atome. On dit quelquefois aussi facteur de structure atomique, mais il est préférable de réserver le terme, facteur de structure, pour le coefficient que nous définirons plus loin.

Pour le rayonnement incohérent, il ne peut y avoir interférence entre les ondes diffusées par les électrons. L'intensité totale est la somme des intensités partielles :

$$I_e \cdot \sum_1^Z (1 - f_j^2)$$

En fait il faut retrancher le terme correctif qui est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, d'après lequel seules sont permises les transitions qui amènent l'électron, dans un état non occupé ou occupé par un électron du spin opposé. Ce terme:

$$f_{jk} = \int \psi_j^* \psi_k \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) dv$$



est en général peu important, finalement:

$$I_{inc} = I_e (Z - \sum_j f_j^2 - \sum_k f_{jk})$$

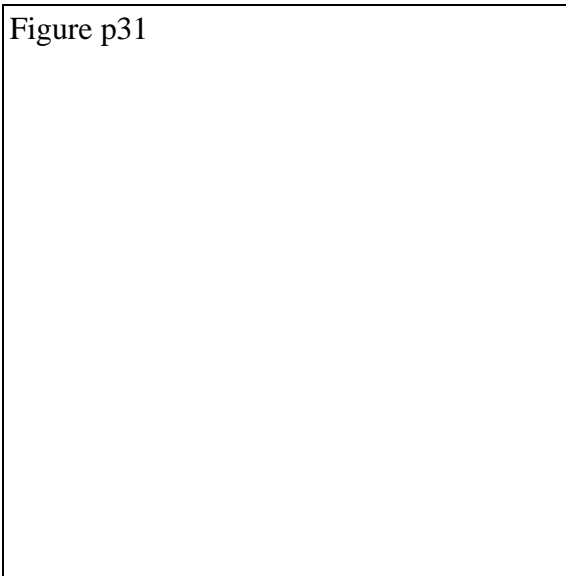
les sommations étant faites sur tous les Z électrons de l'atome.

1.3.1.2.3.4. Calcul théorique du facteur de diffusion atomique

Les fonctions donnant les facteurs de diffusion exigent la connaissance de fonctions d'onde électronique dans l'atome. Mais à partir de celles-ci une simple intégration numérique donne le facteur de diffusion.

Ces fonctions d'onde sont maintenant connues de façon plus ou moins approchée pour de nombreux atomes. Pour les atomes lourds, où les fonctions d'onde ne sont pas disponibles, on a employé une approximation moins bonne, celle de Thomas-Fermi : les différentes couches ne sont plus distinguées. On obtient simplement une densité électronique moyenne fonction de r dont l'allure est analogue pour tous les atomes.

Figure p31

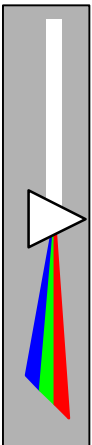


Il n'y a jamais interférence entre les ondes Compton diffusées par les atomes d'un diffuseur quelconque quelle que soit sa structure. Il suffit donc de pour calculer l'intensité du rayonnement Compton, d'ajouter simplement les intensités diffusées par tous les atomes.

Le facteur de diffusion n'est pas très sensible aux imprécisions de calcul de la densité électronique et les différentes théorie donnent des résultats assez semblables.

Les électrons qui interviennent le plus dans la diffusion cohérente sont les électrons des couches internes. Pour les autres, représentés par un nuage bien plus étendu, la diffusion cohérente est réduite à une valeur très faible, dès que $\sin \theta/\lambda$ est grand. C'est seulement aux très faibles valeurs de l'angle de diffusion que θ que leur influence se fait sentir.

Pour un atome, l'intensité du rayonnement Compton est notable en comparaison de celle de la diffusion cohérente. Mais s'il se trouve que dans un objet les ondes diffusées par N atomes soient en phase, l'intensité est N^2 fois plus grande que la radiation cohérente,



alors que pour la diffusion incohérente elle sera seulement N fois la valeur atomique. N étant pratiquement très grand, il s'en suit que dans les diffraction usuels, le rayonnement Compton est négligeable.

1.3.1.2.3.5. Anomalies du facteur de diffusion atomique : effet de dispersion

Les calculs décrits dans les paragraphes précédents ne sont valables que si le rayonnement incident a une fréquence grande vis-à-vis de la fréquence de discontinuité K de l'atome diffuseur. Si nous adoptons le modèle classique de l'atome, on prévoit que, quand la fréquence se rapproche de la fréquence critique, il se produit l'effet de résonance, et que, les vibrations excitées de l'atome par l'onde incidente étant modifiées, il en sera de même pour la radiation diffusée.

Or, les longueurs d'onde d'usage courant en cristallographie sont très voisines des discontinuités d'absorption de beaucoup d'éléments également courants : il s'en suit que cet effet dit de dispersion anormale doit être pris en considération.

Le facteur de diffusion atomique pour la diffusion cohérente est en réalité

$$f_1 = f + \Delta f$$

au lieu de f.

Remarques :

- Pour une longueur d'onde et un diffuseur donnés, Δf ne dépend pas de l'angle de diffusion. Si λ_K est la discontinuité d'absorption du diffuseur, Δf est fonction de λ/λ_K et dépend peu de la nature de l'atome diffuseur.

fig. 33

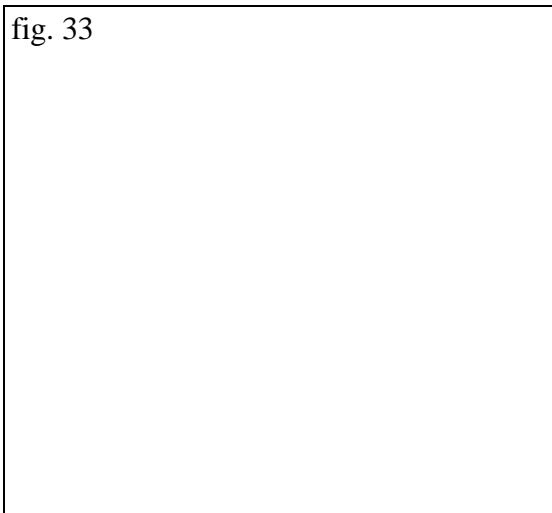
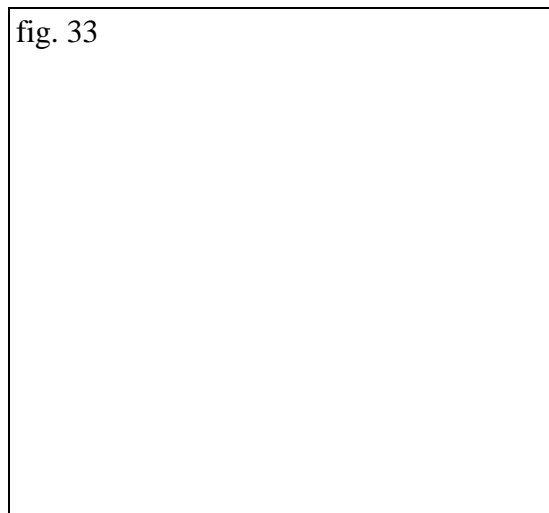
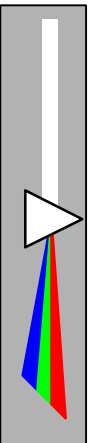


fig. 33



Les figures ci-dessus donnent le moyen



de faire le calcul de la correction pour trois éléments : Si, Fe, W ; pour les autres, il suffit de faire une interpolation.

- Pour $\lambda > \lambda_K$, Δf est simplement égal au terme a donné par la courbe a.
- Pour $\lambda < \lambda_K$, il faut ajouter un terme au terme a le terme supplémentaire $\frac{b}{f = a}$, b étant donné par la courbe b.

- Quand λ est grand vis-à-vis de λ_K , a tend vers une valeur qui est de l'ordre de -1 à -1.5 . Ce chiffre montre que la correction est importante et ne doit pas être négligée même quand on ne se trouve pas dans le domaine où f_1 est véritablement anormal.
- La discontinuité L correspond à une longueur d'onde grande, elle n'intervient pas du tout pour les longueurs d'onde courtes comme Mo $K\alpha$; elle pourrait intervenir avec Cu $K\alpha$ pour les éléments plus lourds que les terres rares.

Une application intéressante de l'anomalie du facteur de diffusion atomique est la suivante. Si l'on considère un cristal formé de deux éléments de nombres atomiques consécutifs, Cu et Zn par exemple, les facteurs de diffusion sont trop proches pour que les rayons X puissent distinguer l'un de l'autre ces atomes.

Ainsi pour une valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,3$ les tables donnent :

$$f_{Cu} = 17,8$$

$$f_{Zn} = 18,2$$

Mais si on utilise la radiation Cu $K\beta = 1,392 \text{ \AA}$, les rapports λ/λ_K pour le Cu et le Zn sont respectivement 1,0085 et 1,08. On trouve d'après les courbes a et b :

$$\Delta f_{Cu} = -5,2$$

$$\Delta f_{Zn} = -2,8$$

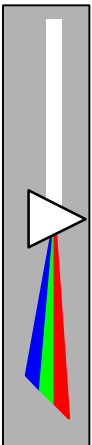
$$\text{d'où } f_{1Cu} = 12,6$$

$$f_{1Zn} = 15,4$$

Le contraste entre les deux sortes d'atomes est fortement augmenté.

- En général quand une onde est diffusée par un atome, il se produit un changement de phase de π mais comme il est constant pour tous les atomes, il n'entre pas en ligne de compte dans le calcul d'interférence.

Mais quand la longueur d'onde est proche de la discontinuité d'absorption par l'atome, le changement de phase est différent de π . si l'amplitude diffusée est toujours représentée par le produit de f et de l'amplitude incidente, le facteur de diffusion doit ici être un nombre complexe, dont le module est le rapport des amplitudes et l'argument la différence de phase.



1.3.1.2.4. Diffraction par un réseau cristallin. Théorie générale

Une famille de plans réticulaires est un ensemble de directions de réflexions sélectives. C'est la base de la théorie édifée par M. Von Laue et P. P. Ewald, cette théorie est fondée sur la notion purement géométrique de « réseau réciproque ». Cette notion est indispensable pour toutes les questions complexes.

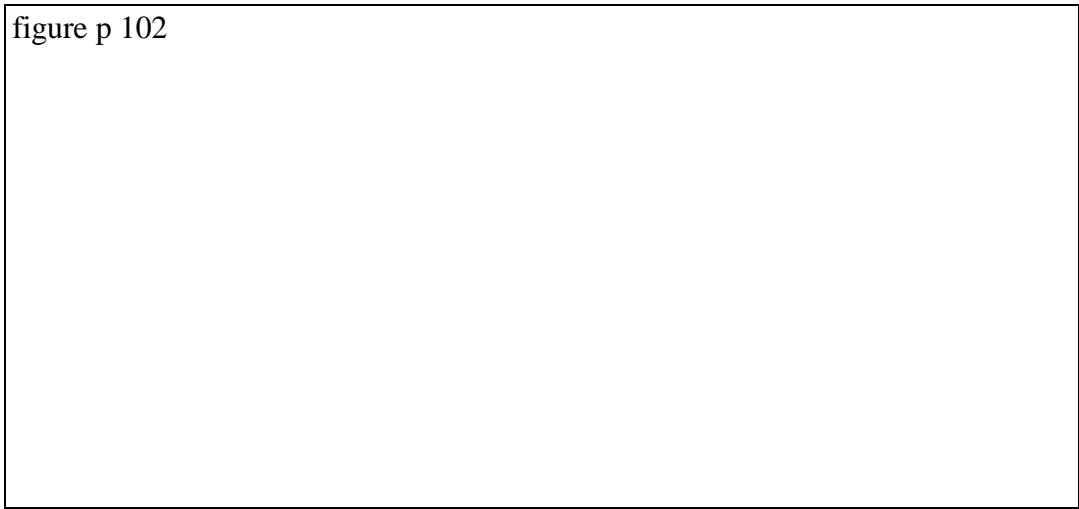
1.3.1.2.4.1. Le réseau réciproque

L'idée d'un réseau réciproque peut sembler au premier abord fantaisiste, même si l'on a bien compris que le réseau spatial n'est qu'une hypothèse. Néanmoins, la notion de réseau réciproque est très utile dans l'interprétation des spectres de diffraction car il nous permet d'étudier la distribution de la puissance qui est réfléchiée par le cristal.

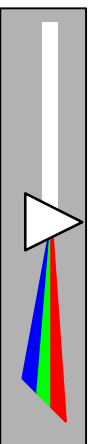
En effet, une tache isolée qui se trouve sur le spectre de diffraction représente une sorte de signature de tout un ensemble de plans parallèles car elle recueille un faisceau qui est diffracté dans une direction caractéristique et elle exprime le pouvoir de diffusion des atomes ou molécules situés dans ces plans. Ainsi, le spectre tout entier sur un film à deux dimensions est, en un certain sens, la représentation de plusieurs ensembles de plans dont les pentes et les pouvoirs de diffusion sont différents.

Au moyen de méthodes de diffraction ingénieuses, il est possible de faire correspondre ces taches aux noeuds d'un réseau. Et c'est là que réside l'intérêt du réseau réciproque. En effet, de part la façon dont on le construit, l'ensemble des taches du spectre de diffraction représente la photographie de ce réseau réciproque. Celui-ci permet donc, à partir d'une représentation en deux dimensions, de remonter à une représentation en trois dimensions.

figure p 102



Soit un réseau simple dont la maille élémentaire est définie par les trois axes quelconques **a**, **b**, **c**. Si l'on considère un centre diffractant particulier dans ce réseau, tous les centres diffractants homologues s'en déduisent par une relation de type: $r = au + bv + cw$



Soit, par ailleurs, une onde ψ de vecteur d'onde k_0 : $\psi = \psi \exp(-2i\pi k_0 \cdot r)$ incidente en chaque point de vecteur de position r du cristal. Chaque centre diffracte cette onde dans toutes les directions de l'espace et réemet donc une onde sphérique. Si on se place suffisamment loin pour pouvoir assimiler cette onde à une onde plane, il y a accord de phase pour les ondes diffractées dans une direction donnée par deux centres différents si la différence de marche d est égale n avec n entier, soit:

$$r \cdot Dk = n \quad (*)$$

Dans le cas général, le repère a, b, c lié au cristal n'est pas orthonormé. Une solution de la condition (*) est que le vecteur Dk soit un vecteur période du réseau construit sur les vecteurs a^*, b^*, c^* tels que:

$$a^* \cdot a = 1 \quad a^* \cdot b = 0 \quad a^* \cdot c = 0$$

fig 11

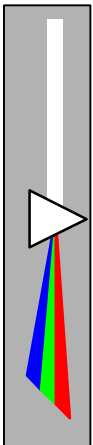
$$\begin{array}{lll} b^* \cdot b = 1 & b^* \cdot a = 0 & b^* \cdot c = 0 \\ c^* \cdot c = 1 & c^* \cdot b = 0 & c^* \cdot a = 0 \end{array}$$

fig 10

on a $Dk = ha^* + kb^* + lc^*$, avec h, k, l entiers, il vient: $r \cdot Dk = hu + kv + lw$. Le terme de droite est alors bien un entier et la condition de diffraction (*) est vérifiée. Le réseau de points bâti sur ces trois vecteurs sera le réseau réciproque d'un réseau donné.

Il convient de remarquer qu'à partir de la définition du réseau réciproque, on déduit que le réseau réciproque d'un réseau réciproque est le réseau initial. Une définition équivalente du réseau réciproque est la suivante:

$$\begin{array}{l} a^* = (b \wedge c) / (a, b, c) \\ b^* = (c \wedge a) / (a, b, c) \\ c^* = (a \wedge b) / (a, b, c) \end{array}$$



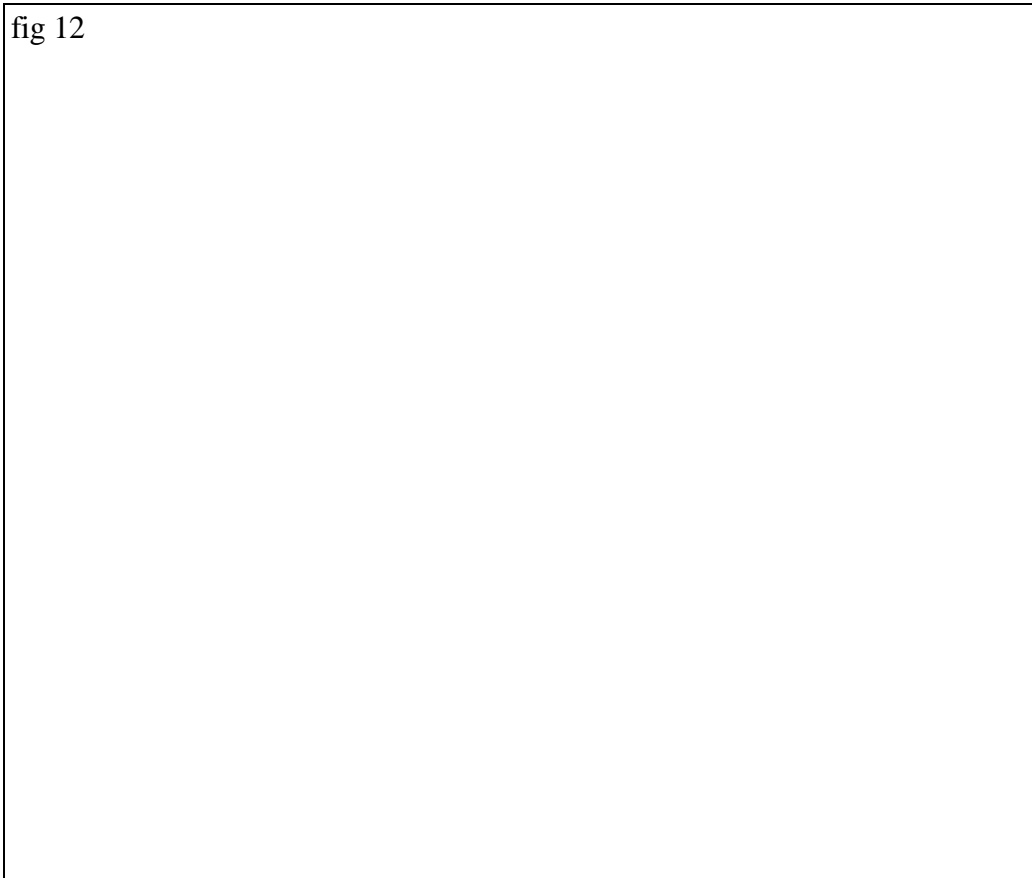
On remarquera que le vecteur c^* est perpendiculaire à la famille des plans réticulaires du réseau direct parallèle à a et b et que son module est égal à l'inverse de l'équidistance des plans de cette famille (idem pour b^* et a^*).

Propriété fondamentale du réseau réciproque

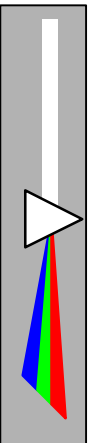
Soit P_1 un noeud du réseau réciproque de coordonnées h_1, k_1, l_1 premières entre elles (P_1 étant le premier noeud sur la rangée OP_1): $OP_1 = h_1 a^* + k_1 b^* + l_1 c^*$ et soit M un point de l'espace direct de coordonnées x, y, z : $OM = xa + yb + zc$

Le lieu des points M tels que le produit scalaire $OP_1 \cdot OM$ soit constant est un plan d'équation: $OP_1 \cdot OM = hx + ky + lz = cte$ (**) perpendiculaire à OP_1 . Si ce point M est un noeud du réseau direct, de coordonnées entières, u, v, w , l'équation du plan s'écrit: $h_1 u + k_1 v + l_1 w = C$ et la constante est un nombre entier. C 'est l'équation d'une famille de plans parallèles équidistants. Si H_c est l'intersection de OP_1 avec le plan C (H_1 pour $C = 1$), le produit scalaire s'écrit: $OP_1 \cdot OM = OP_1 \cdot OH_c = C$, et l'équidistance des plans est: $OH_1 = 1/OP_1$. En posant $OP_1 = p_{h_1 k_1 l_1}^*$ et $OH_1 = d_{h_1 k_1 l_1}$, la relation s'écrit: $d_{h_1 k_1 l_1} \cdot p_{h_1 k_1 l_1}^* = 1$.

C'est **la relation fondamentale du réseau réciproque**. Elle montre qu'au premier noeud de toute rangée du réseau réciproque on peut associer une famille de plans du réseau direct. La réciproque se démontre sans difficulté.



indices de Miller



On peut caractériser complètement une famille de plans par les indices du vecteur du réseau réciproque associé que l'on écrit simplement (hkl) . Ce sont les indices de Miller.

On peut donner une interprétation simple des indices de Miller en considérant les intersections Q, R, S d'un plan de la famille avec les trois axes de coordonnées de vecteurs de base a, b, c . L'équation (***) appliquée aux points Q, R, S montre que: $OQ = aC/h$ (idem pour OR et OS).

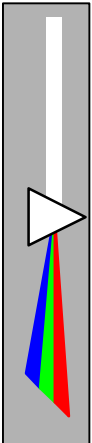
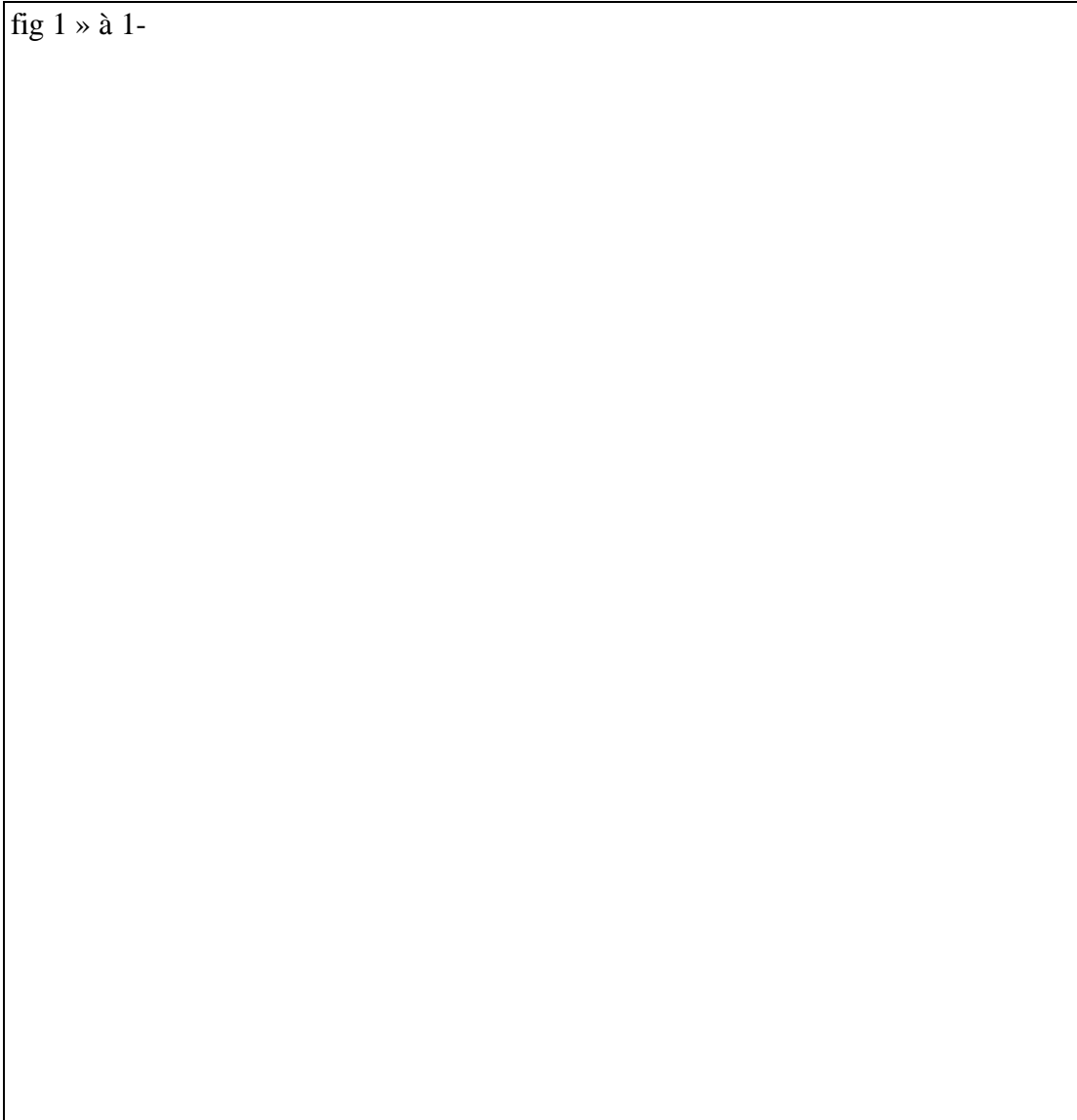


fig 1 » à 1-



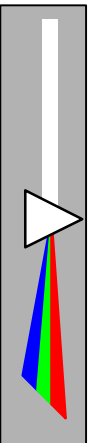
1.3.1.2.4.2. Démonstration de la formule de Bragg avec un réseau réciproque

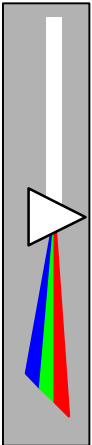
On considère ici un réseau simple dont les noeuds seuls soient occupés par les atomes. Le faisceau incident a une longueur d'onde λ et sa direction est définie par le vecteur k . Le faisceau diffracté est caractérisé par le vecteur k' . Un vecteur G du réseau réciproque s'écrit:

$$G = h \cdot A + k \cdot B + l \cdot C \quad (h, k, l \text{ entiers})$$

Condition de diffraction:

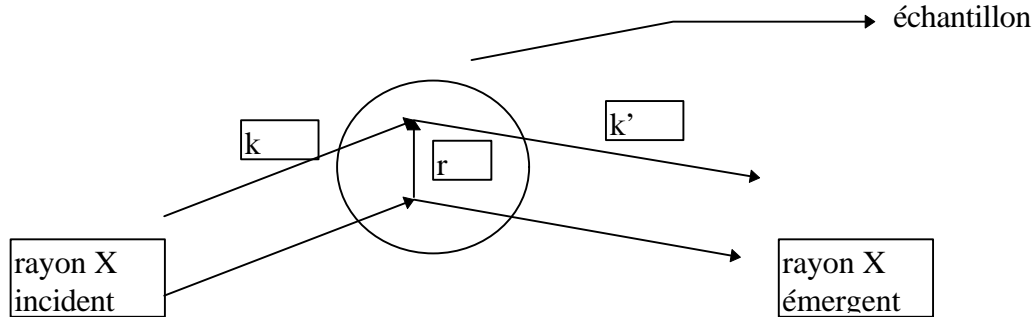
L'ensemble des vecteurs G du réseau réciproque détermine les réflexions de rayons X possibles. On peut voir sur la figure ci-dessous que la différence de facteurs de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situés à l'origine et en r est égale à $\exp(i \cdot (k - k') \cdot r)$. On note :





$$\Delta k = k' - k$$

Δk mesure ici la variation du vecteur d'onde lors de la diffusion et est appelé vecteur de diffusion . Nous ajoutons Δk à k pour obtenir le vecteur de l'onde diffusée k' .



Dans la diffusion de Bragg par un réseau périodique tout vecteur Δk permis doit être égal à un vecteur du réseau réciproque, donc :

$$G = \Delta k \text{ (condition de diffraction)}$$

Lors d'une diffusion élastique , l'énergie d'un photon hw est conservée et la fréquence $w' = c \cdot k'$ du rayon émergent est donc égale à la fréquence $w = c \cdot k$ du rayon incident .D'où k et k' ont des amplitudes égales et $k'^2 = k^2$. De notre condition de diffraction nous pouvons donc obtenir $k + G = k'$ ou encore $(k + G)^2 = (k')^2$.

D'où le résultat suivant :

$$2k \cdot G + G^2 = 0$$

En notant que si G est un vecteur du réciproque alors $-G$ est également un vecteur de ce réseau il vient:

$$2k \cdot G = G^2$$

Démonstration de la relation $|G| = 1/d(hkl)$:

(Remarque: la notation ON représente un vecteur)

Soit ON tel que N appartienne au réseau réciproque.

par définition : $ON = ha^* + kb^* + lc^* = r^*$

Montrons que ON doit être perpendiculaire au plan ABC et que $|ON| = 1/d(hkl)$

1) montrons que ON est perpendiculaire à 2 vecteurs non colinéaires de ABC .

$$ON \cdot AC = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (OC - OA)$$

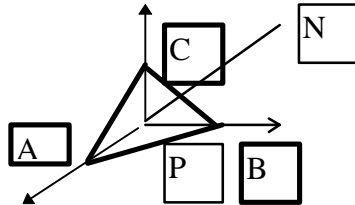
$$OC = c/l$$

$$OA = a/h$$

en utilisant les relations définissant le réseau réciproque ($a \cdot a^* = 1 \dots$) nous obtenons :

$$\text{ON.AC} = 1 \cdot 1 - h \cdot 1/h$$

De même, $\text{ON.BC} = 0$ donc ON est perpendiculaire au plan ABC .



2) $|OP|$ est la projection de OA sur $r^* = \text{ON}$.

$$\begin{aligned} \text{d'où } r^* \cdot \text{OA} &= r^* \cdot |OP| = r^* \cdot d(hkl) \\ \text{or } r^* \cdot \text{OA} &= (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (a/h) \\ &= 1 \end{aligned}$$

ainsi, $r^* = 1/d(hkl)$ ce qu'il fallait démontrer .

Le résultat $2k \cdot G = G^2$ peut donc s'écrire :

$$2/\lambda \cdot \sin(\theta) = 1/d(hkl)$$

ou encore :

$$2 \cdot d(hkl) \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

θ est ici l'angle entre le faisceau incident et le plan . Les entiers hkl qui définissent G ne sont pas nécessairement les indices d'un plan cristallin réel . Les entiers qui définissent G peuvent avoir un facteur commun n alors que dans les indices le facteur commun n est éliminé . Nous obtenons le résultat suivant :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

avec :

d distance entre deux plans adjacents d'indices $h/n, k/n, l/n$.

1.3.1.2.4.3. Construction d'Ewald

La construction d'Ewald est l'application des résultats précédents au problème fondamental suivant : étant donné un faisceau de longueur d'onde tombant sur un cristal d'orientation donnée, y a-t-il des faisceaux diffractés et quelles en sont la direction?

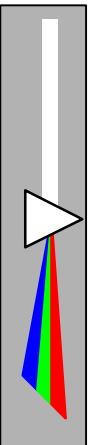


Fig. 3 24 p 107

A partir du point O, on trace $\frac{\mathbf{S}_0}{\lambda}$ de longueur $\frac{1}{\lambda}$ parallèle au rayon incident. L'extrémité de $\frac{\mathbf{S}}{\lambda}$ parallèle à un rayon diffracté quelconque issu de O et de longueur $\frac{1}{\lambda}$ est située sur la sphère de centre O et de rayon $\frac{1}{\lambda}$. C'est la sphère de réflexion ou sphère d'Ewald.

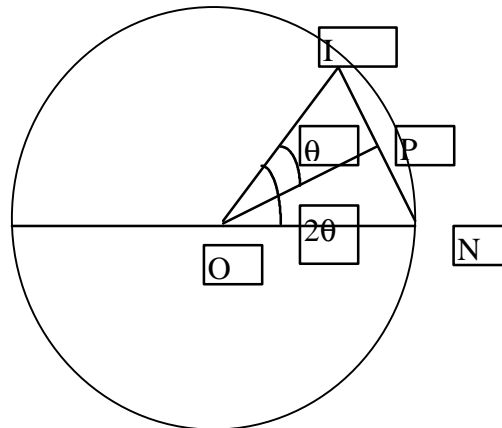
On prend l'extrémité de $\frac{\mathbf{S}_0}{\lambda}$, \mathbf{S}_0 , comme origine du réseau réciproque.

Soit S un point de la sphère : $\mathbf{S}_0\mathbf{S} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}$. Pour qu'il y ait un rayon diffracté, il faut que S (extrémité du vecteur \mathbf{S}) coïncide avec un noeud du réseau réciproque. Les rayons diffractés correspondent aux noeuds du réseau réciproque situés sur la sphère de réflexion. Leur direction est celle de la droite joignant ces points au centre de la sphère.

C'est une méthode générale pour faire le calcul de la figure de diffraction. On introduit ainsi l'idée d'espace réciproque correspondant à un objet diffractant. La figure de diffraction simple correspond alors à une « coupe » de l'espace réciproque par la sphère d'Ewald.

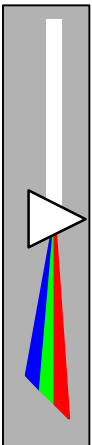
Démonstration de la formule de Bragg avec la sphère d'Ewald:

On considère une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée en l'origine du vecteur d'onde incident \mathbf{k} . Ce vecteur pointe sur un noeud du réseau réciproque N et le rayon est diffracté dans la direction 2θ (noeud I).



Par construction, $IP = IN/2 = |G|/2$

par ailleurs, $IP = 1/\lambda \cdot \sin(\theta)$ et $|G| = 1/d(hkl)$ où $d(hkl)$ représente la distance interréticulaire.



$$d'où \frac{1}{2d(hkl)} = \frac{1}{\lambda} \sin(\theta) \text{ soit la relation de Bragg } \lambda = 2d \sin(\theta).$$

1.3.1.2.4.4. Cas d'un cristal avec plusieurs atomes dans la maille élémentaire. Facteur de structure d'un plan réticulaire

Quand la maille contient plusieurs atomes formant la base du cristal, les directions de réflexion sélective restent inchangées. En effet, le réseau réciproque est totalement indépendant de la nature de la base et on peut remarquer que seule l'intensité dépend de la base. Il suffit donc de compléter l'espace réciproque de façon à ce que la construction d'Ewald donne la position et l'intensité des rayons diffractés.

Pour cela on cote les noeuds du réseau : à chaque famille de plans réticulaires sera attaché un nombre proportionnel à l'amplitude du faisceau diffracté. Ce nombre s'appelle le facteur de structure.

Soit un cristal dont la maille comprend n atomes A_1, A_2, \dots, A_n . La position de l'atome A_r est définie dans le système de coordonnées a, b, c par le triplet (x_r, y_r, z_r) . (x_r, y_r, z_r sont des nombres compris entre 0 et 1).

Soit un rayon incident S_0 et un rayon diffracté S tels que la réflexion sélective d'ordre hkl se produise i.e. $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

Soient f_1, f_2, \dots, f_n les facteurs de diffusion des différents atomes pour l'angle 2θ entre S et S_0 , et pour la longueur d'onde λ .

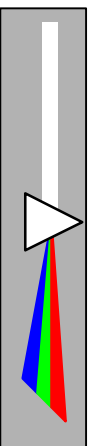
Avec ces hypothèses, l'amplitude de l'onde diffusée par l'atome A_r est : $f_r a_e$; a_e est l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre.

Puisque les ondes diffusées par les atomes identiques à A_r sont en phase, l'onde résultante aura pour amplitude $N f_r a_e$, si N est le nombre de maille contenu dans la parcelle de cristal considéré. L'onde diffractée par le réseau sera donc la résultante des ondes correspondant à chaque atome. Mais il existe entre elles des différences de phases. Rapportons la phase de chaque onde à celle de l'onde qui serait diffusée par un atome placé à l'origine du réseau.

$$\varphi_r = -2\pi (hx_r + ky_r + lz_r)$$

Méthode analytique de composition des ondes

Chaque onde est représentée par un nombre complexe : $A \exp(i\varphi)$; A est l'amplitude de l'onde et φ sa phase.



L'onde résultante a pour respectivement comme amplitude et phase, le module et l'argument de la somme, $\sum A \exp(i\varphi)$.

L'onde diffractée par l'atome A_r et ses N homologues est :

$$N f_r a_e [\exp(-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r))]$$

L'onde diffractée par le cristal sera la somme des ondes correspondant aux n atomes A_1, A_2, \dots, A_n . Donc :

$$A = N a_e \sum_1^n f_r \exp(-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)) = N a_e F_{hkl}$$

F_{hkl} s'appelle le facteur de structure pour la réflexion sur le plan d'indices (hkl) . Il est donné par l'équation de définition :

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_r \exp(-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r))$$

Si l'on introduit le vecteur $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}$ et le vecteur \mathbf{x}_r joignant l'atome r à l'origine de la maille, l'équation devient :

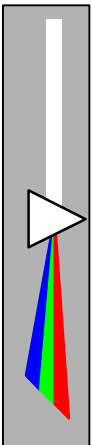
$$F_{hkl} = \sum_1^n f_r \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{x}_r)$$

L'intensité du rayon diffracté est proportionnelle au carré de l'amplitude i.e. proportionnelle au carré du facteur de structure.

Le facteur de structure dépend de l'origine choisie pour la maille du réseau mais pas son module. Seules interviennent dans $|F_{hkl}|^2$ les distances mutuelles entre atomes du motif. On vérifie donc que l'intensité du rayon diffracté ne dépend pas du choix de l'origine du réseau.

On associe donc à chaque noeud du réseau le nombre F_{hkl} . Pour un réseau simple on remarque que le facteur de structure est égal au facteur de diffusion de l'atome pour tout réseau réciproque.

Au centre du réseau réciproque (noeud 000) correspond un facteur de structure donné par la relation $F_{000} = \sum f_r$. Le rayon diffracté d'ordre 000 est confondu avec le rayon



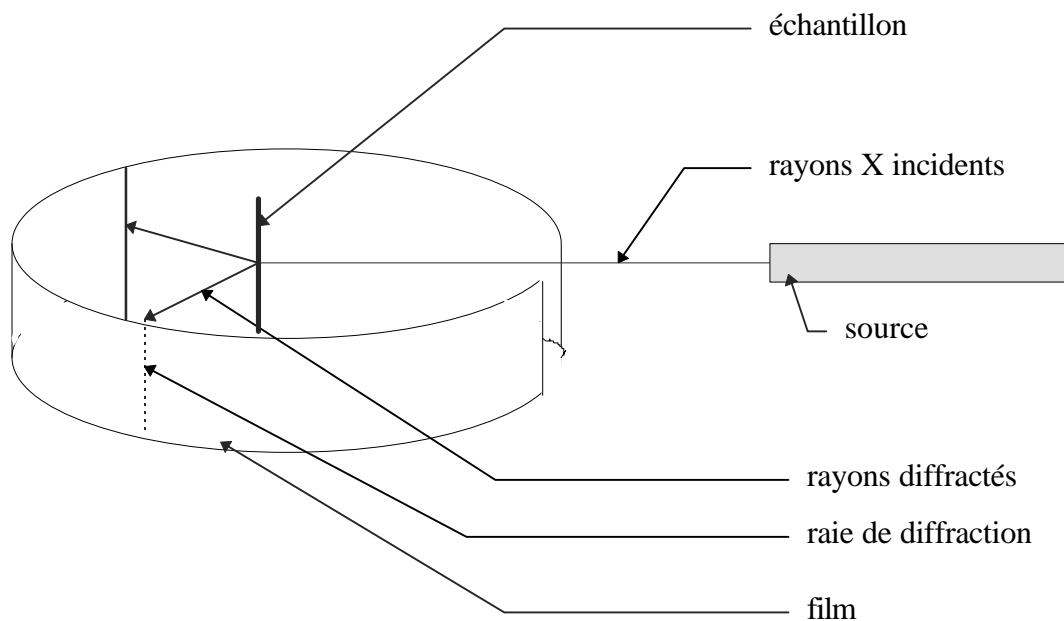
incident. Pour un angle nul, le re facteur de diffusion est égal au nombre d'électrons de l'atome. Par conséquent on peut dire que F_{000} correspond au nombre d'électrons contenu dans la maille considérée.

Seuls les noeuds près du centre du réseau ont un coefficient notable car les facteurs de diffusion diminuent avec l'angle.

1.3.2. MISE EN OEUVRE

1.3.2.1. Les techniques

1.3.2.1.1. La chambre cylindrique



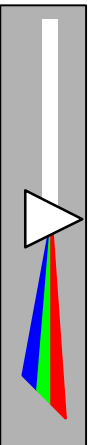
Dispositif expérimental de Debye-Scherrer (1916)

Dans ce cas présent on utilise une bande cylindrique entourant l'échantillon, ce qui permet d'obtenir une gamme complète de $\theta \approx 0^\circ$ à $\theta \approx 90^\circ$. Les raies, intersections du cône de diffraction et du cylindre sont des arcs de courbes.

1.3.2.1.1.1. Expérimentation

L'échantillon

Un cylindre de 0,3 à 0,5 mm de diamètre en verre de Lindemann (borate de Lithium ou de Béryllium) [on le préfère au Pyrex qui donne lui même un spectre] est rempli de poudre agglomérée avec du baume de Canada ou une gomme peu diffusante. Les poudres doivent être de l'ordre du μm^3 , ce qui est difficile à obtenir par broyage. La rotation de l'échantillon pendant l'irradiation atténue les erreurs dues à la taille des grains. Cette rotation permet aussi de répartir uniformément le fond continu dû au rayonnement blanc.



La chambre

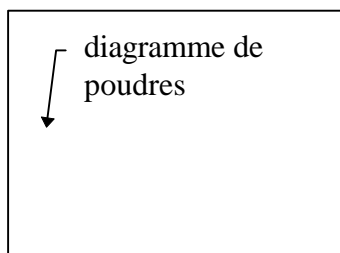
C'est un cylindre plat de diamètre compris entre 6 et 12 cm, sur la surface duquel on enroule un film photographique. Certaines chambres spéciales permettent des conditions d'expérimentation variées: chambre à courant d'air chauffé, chambre four, à atmosphère inerte,....

Un piège est placé en face du collimateur pour réduire l'impact des rayons X qui traversent directement l'échantillon. Un collimateur avec une ouverture cylindrique donne un cliché plus net, mais on perd en intensité. Le diamètre optimal semble être de 1/50 du diamètre de la chambre.

La manipulation est effectuée dans une chambre noire. Il faut ensuite développer le film.

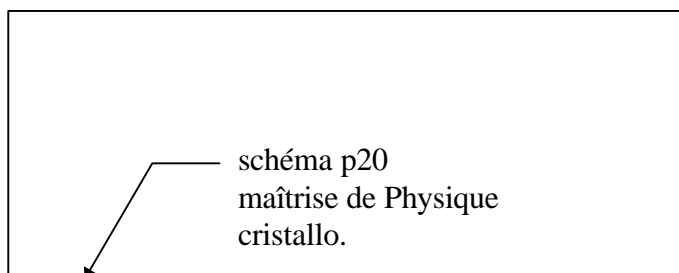
Cette expérience est globalement très longue: le temps de pose varie de 2 à 10 heures, il faut ensuite ajouter le développement.

Le diagramme

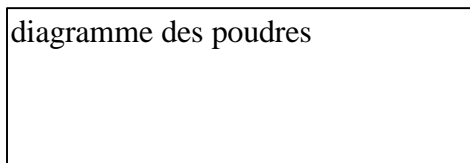


Le faisceau

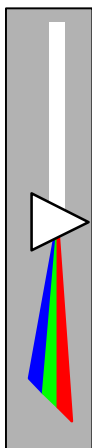
Il est généré par un tube de Coolidge. Il est monochromatique, et doit être fin. Pour limiter l'échauffement de l'anticathode on procède au montage suivant:



1.3.2.1.1.2. Analyse des résultats



Les mesures des distances entre les raies et l'intensité des raies (mesurée à l'aide d'un densimètre) caractérise la poudre:



On mesure L entre les 2 traces opposées d'un même cône de diffraction et on a θ :

$$\theta = \frac{L}{4R}$$

avec :

R le rayon de la chambre.

A partir de ces mesures on peut indexer les raies. L'interprétation des résultats se fait suivant ces deux cas:

- si la cellule unitaire est connue :
 - * on calcul les $\sin^2\theta$ à partir des données du cliché
 - * on calcule les angles de Bragg et leur sinus² pour toutes les combinaisons des indices h, k, l
 - * on compare les résultats
- si la cellule unitaire est inconnue
 - il faut faire une recherche systématique en essayant successivement les réseaux par ordre de complexité croissante: cubique, quadratique,...

On peut aussi examiner la « noirceur » (« darkness ») des différentes raies. En effet, celle ci traduit l'intensité reçue par le film. On utilise le plus souvent l'intensité relative, la paire d'arcs la plus sombre étant affectée de l'intensité arbitraire 100, les autres arcs ayant leur intensité mesurée relativement. Pour les valeurs les plus importantes, cela se fait « à l'oeil », un oeil entraîné distinguant les intensités relatives à $\pm 5\%$. Il existe sinon des densimètres.

Pour plus de précision il faut tenir compte:

- de la déformation du film au développement.
- des différentes erreurs systématiques (erreur d'excentricité (déplacement de l'échantillon), erreur d'absorption de l'échantillon, erreur due à la divergence du faisceau (sensible pour les petits angles), dédoublement des raies).

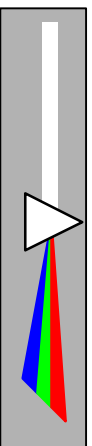
1.3.2.1.1.3.Applications

1 *Caractérisation d'un élément obtenu en très petite quantité à l'état pulvérulent.*

Le spectre de raies obtenu permet l'identification par comparaison avec des clichés de corps connus

2 *Dosage de proportions d'un mélange*

Si l'on connaît les constituants, la mesure des intensités de raies, permet avec quelques précautions de déterminer les proportions du mélange



3 Calcul de paramètres

Pour des systèmes symétriques dont on connaît approximativement les paramètres, on peut les déterminer de façon très précise.

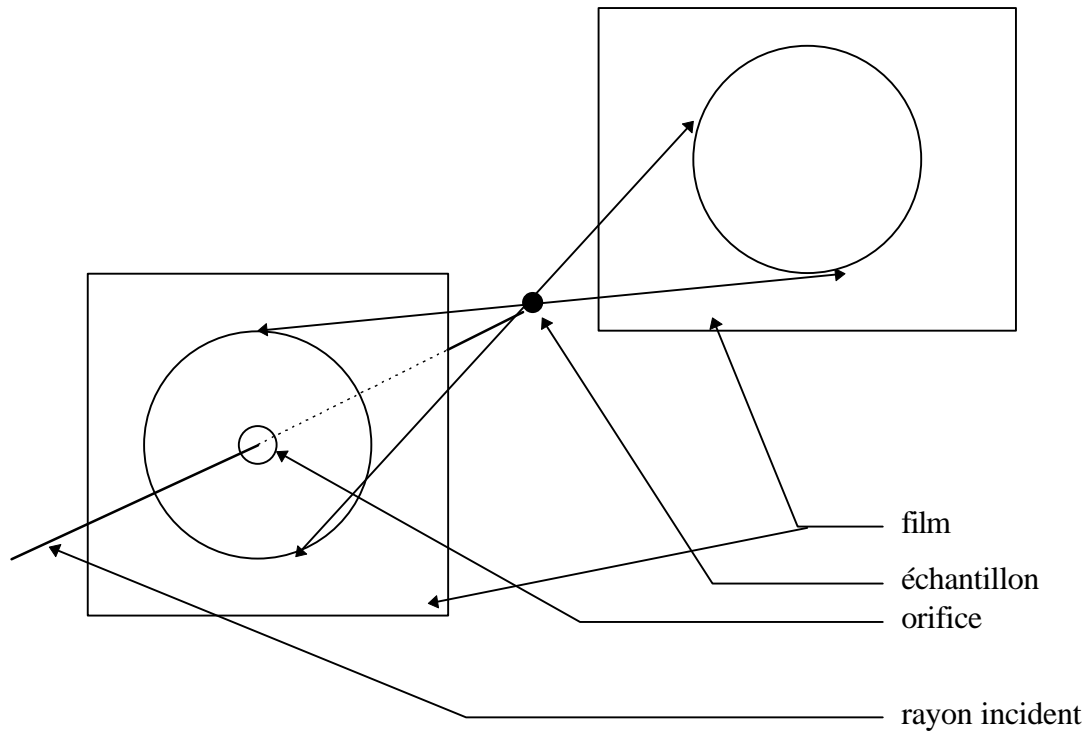
4_Calcul d'arête de maille et spécification du réseau pour les systèmes cubiques

5_Détermination de structures

6_Evaluation de la finesse du grain cristallin et de l'état des tensions internes.

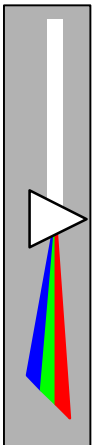
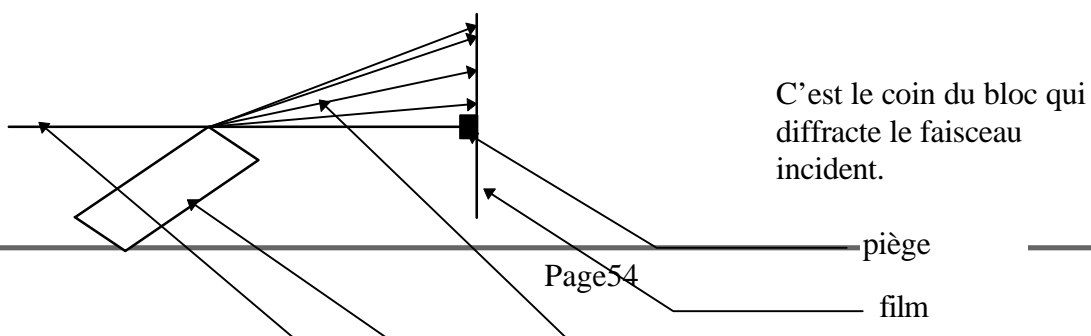
Cependant la méthode des poudres est actuellement un cas d'école, et n'est utilisé que dans certains cas très pointus de cristallographie. On ne l'utilise plus dans l'industrie.

1.3.2.1.2.La chambre plane



Dans cette méthode, on place un film perpendiculairement au faisceau de rayon X incident. On obtient alors sur le film une série de traces circulaires concentriques.

1.3.2.1.2.1.Expérimentation



L'échantillon

Il peut être sous forme de poudre, mais aussi sous forme solide. En particulier, le métal peut être étudié en « bloc » ou en feuille grâce au montage suivant:

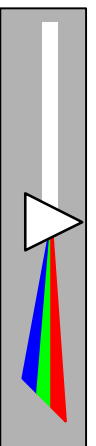
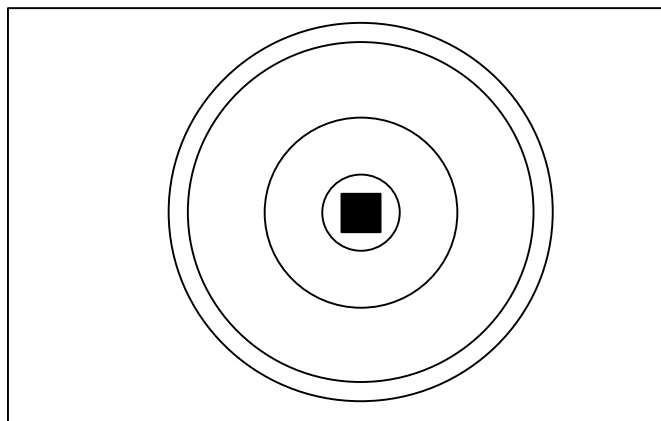
Le faisceau

Le même que pour une chambre plane

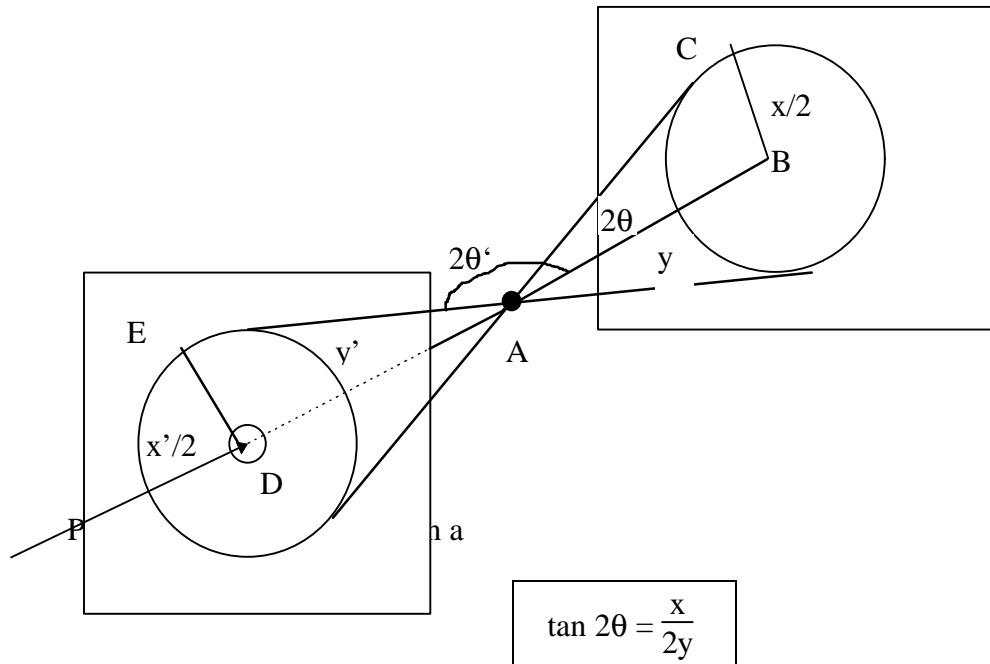
La chambre

Elle est aménagée de telle sorte que l'on puisse régler les différentes distances entre les films et l'échantillon. Un piège est placé en face du collimateur pour réduire l'impact des rayons X qui traversent directement l'échantillon.

Le diagramme



1.3.2.1.2.2. Analyse des résultats



et pour la réfraction en retour:

$$\tan(180-2\theta') = -\frac{x'}{2y'}$$

On a ainsi les angles de Bragg.

Toutefois les mesures ne sont pas précises, en effet les mesures des différentes distances sont assez difficiles, surtout lorsqu'il s'agit d'échantillons massifs dont le centre est difficile à placer.

La possibilité de régler les distances permet d'examiner des échantillons caractérisés par angle très élevé ou peu élevé.

Cette méthode a surtout l'avantage de permettre l'études des anneaux plutôt que des arcs.

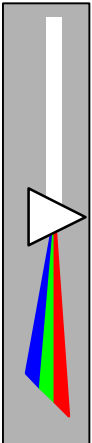
1.3.2.1.2.3. Applications

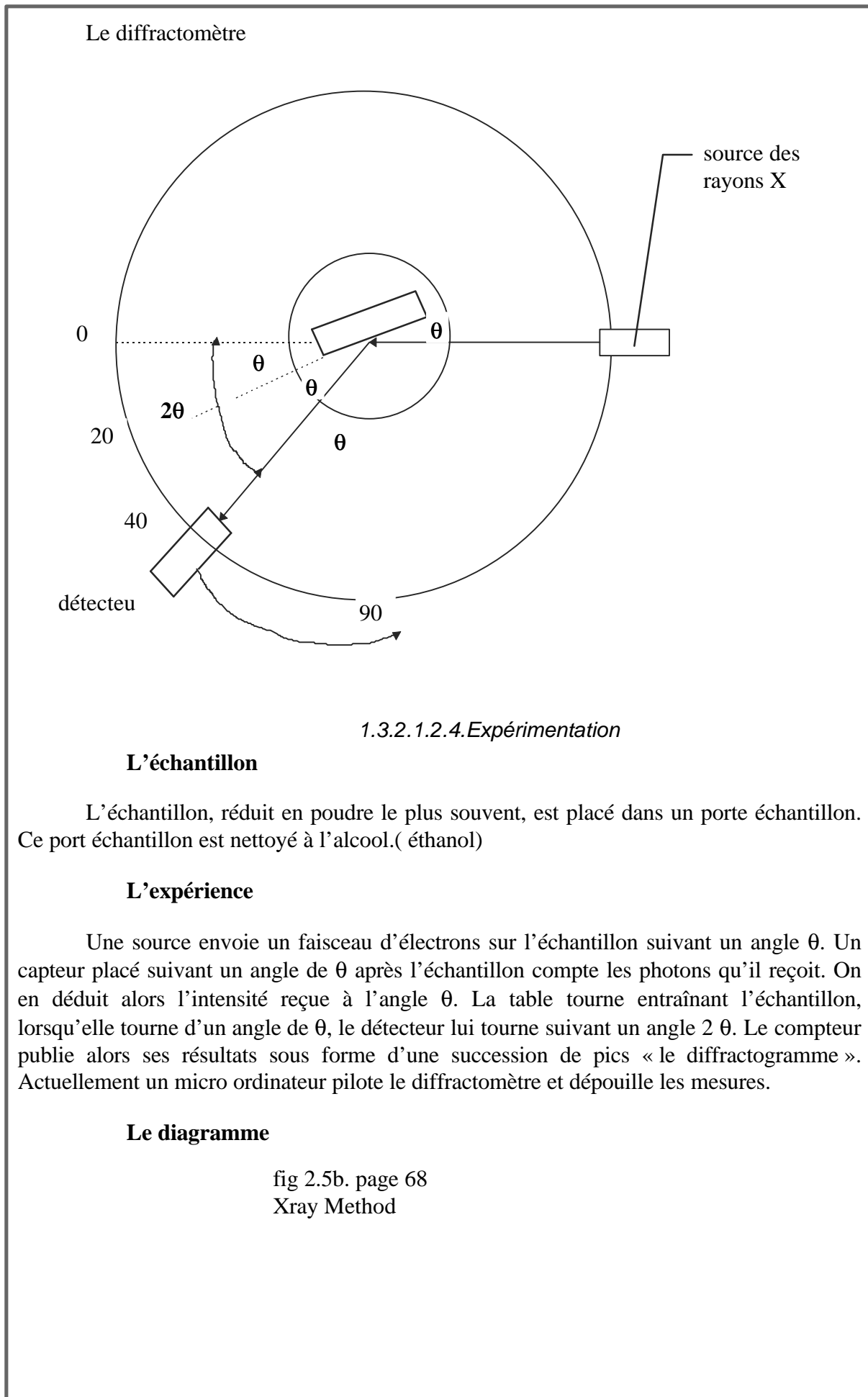
1 Détermination de la taille de grains

Les anneaux complets permettent d'évaluer la taille

2 Contrôle non destructif

Des échantillons solides et donc entiers peuvent être examinés ce qui est un grand avantage pour les objets d'arts ou historiques.





1.3.2.1.2.5. Analyse des résultats

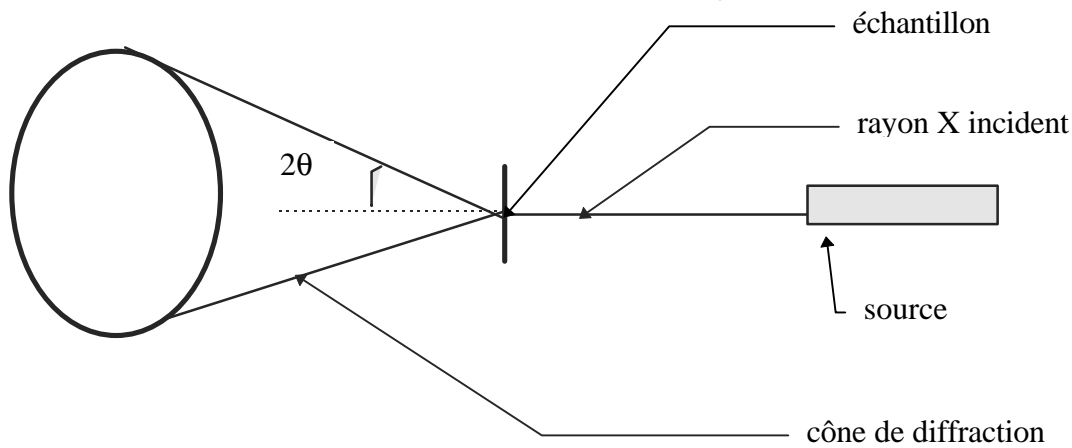
La présence de pic caractérise les phases en présence. Actuellement les logiciels permettent d'analyser le diffractogramme et de détecter quelles sont les phases présentes dans l'échantillon, en affichant une certaine probabilité de présence. Il existe une banque de donnée qui comporte les diffractogrammes de plusieurs centaines d'espèces pures. Il faut noter que la hauteur des pics caractérisent la structure.

1.3.2.1.2.6. Applications

En plus de la reconnaissance de phases, une autre méthode qui utilise un faisceau à incidence rasante permet d'étudier les premières couches d'une surface.

1.3.2.2. Les méthodes

1.3.2.2.1. La méthode des poudres

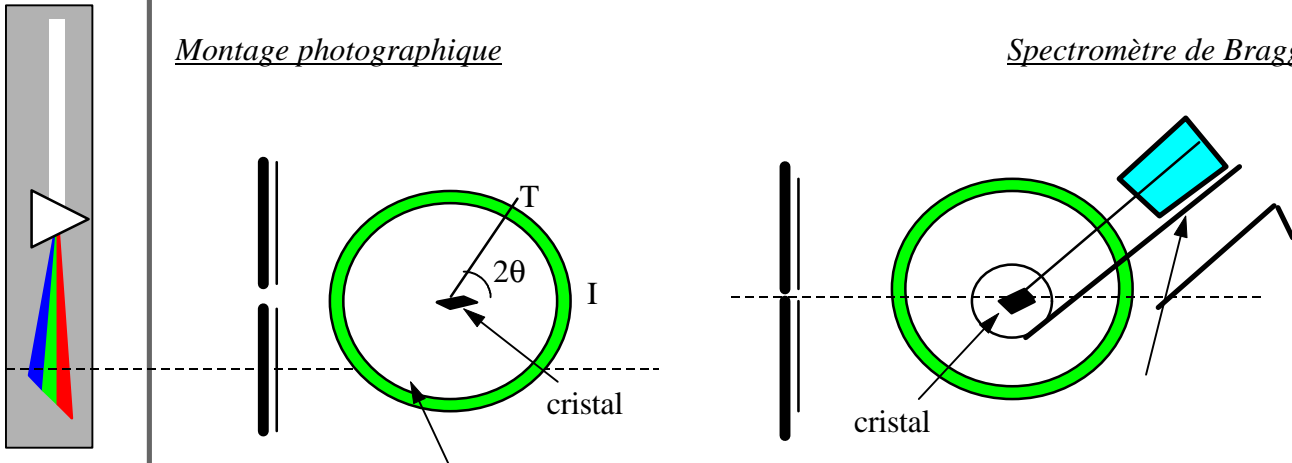


Lorsqu'un faisceau étroit et monochromatique de rayons X traverse l'échantillon cristallin il existe un certain nombre de pinceaux réfléchis sur les plans réticulaires. A un plan réticulaire donné correspond l'angle de Bragg θ . Mais comme chaque petit cristal est orienté au hasard autour de l'axe du faisceau incident, les rayons réfléchis se trouvent sur un cône de demi angle au sommet égal à 2θ .

1.3.2.2.2. La méthode du cristal tournant

Montage photographique

Spectromètre de Bragg



Le monocristal à étudier est placé au centre d'une chambre cylindrique, son axe de rotation coïncidant avec celui de la chambre.

Dans la plupart des cas, on se contente de mesures photographiques. On se sert de chambres identiques à celles utilisées pour la méthode de DEBYE-SCHERRER. Ici, on place le cristal collé au bout d'une tige de verre, sur l'axe de la chambre. Le support est alors actionné par un petit moteur qui permet de le faire tourner à une vitesse constante, environ égale à 1 tour par minute.

Le faisceau de rayons X arrive par un collimateur, tombe sur le cristal, puis la majeure partie de ce faisceau quitte la chambre par un orifice I. On regarde alors sur la pellicule photographique placée sur le pourtour de la chambre quels ont été les rayons diffractés.

Chaque fois qu'au cours de la rotation, le faisceau de rayons X rencontre un plan réticulaire (h,k,l), et que l'angle d'incidence est tel que la relation de BRAGG est vérifiée, alors les rayons X se réfléchissent et viennent donner une tache T sur la pellicule.

En mesurant la position du centre de la tache sur le film par rapport à I, on détermine la position du rayon diffracté, donc 2θ , donc $e(h,k,l)$.

La valeur des intensités se détermine par la mesure du noircissement de la pellicule à l'aide d'un microphotomètre.

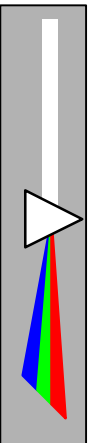
On peut également remplacer l'enregistrement photographique par un enregistrement à la **chambre d'ionisation**, ou au **compteur Geiger**. Il suffit de tailler le cristal rigoureusement selon la face (h,k,l) à étudier, et on fait passer cette face par l'axe de rotation. La chambre d'ionisation tourne autour de l'axe d'un angle double de la rotation du cristal. On trace alors la courbe du courant d'ionisation en fonction de la position du cristal.

Les mesures de positions des taches peuvent être très précises. Les mesures d'intensités sont précises mais leur interprétation nécessite des corrections difficiles. La méthode du cristal tournant constitue le premier stade d'une étude de structure.

Etudions plus précisément la distribution des raies.

Si l'axe de rotation du cristal a une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin, les taches sont réparties sur le film de façon très compliquée. Par contre, si l'axe de rotation est parallèle à une rangée cristallographique importante, les taches se répartissent sur le film en strates horizontales.

Supposons que les plans réticulaires (h,k,l) soient perpendiculaires à l'axe de rotation. Alors, au cours de la rotation du cristal, ces plans restent confondus à eux-mêmes.



Les rayons diffractés sont donc toujours les mêmes, quel que soit l'angle θ de rotation du cristal. Quand le film est développé sur un plan, les taches de diffraction apparaissent donc sur une série de lignes parallèles. On appelle ligne équatoriale, celle qui passe par la trace du faisceau direct.

On montre que les lignes sont équidistantes les unes des autres, et d'intervalle $R\lambda e(h,k,l)$, où R est le diamètre de la chambre sur laquelle était enroulé le film.

La mesure de la distance d'une ligne de taches à la ligne équatoriale permet de déduire immédiatement du diagramme la valeur du paramètre de la rangée cristallographique parallèle à l'axe de rotation.

1.3.2.2.3. La méthode LAUE

On se sert du même support cristal que dans la méthode du cristal tournant. Ici, le cristal est fixe. Il est analysé par un faisceau polychromatique. Le tube à rayons X doit fournir un spectre continu, le plus intense possible. On prend généralement un tube à anticathode de tungstène, fonctionnant sous une tension élevée. L'enregistrement du diagramme se fait généralement, non sur film cylindrique, mais sur film plan normal au faisceau incident.

Considérons un plan réticulaire (p,q,r) du cristal, d'équidistance $e(p,q,r)$, et faisant l'angle $\theta(p,q,r)$ avec le faisceau incident.

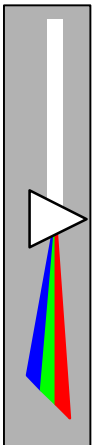
Il existe dans le faisceau incident, s'il couvre un intervalle de longueurs d'onde suffisamment large, une radiation λ , telle que la relation de Bragg soit vérifiée.

Sur une plaque photographique perpendiculaire au faisceau et située en arrière du cristal, cette radiation donnera une tache de diffraction. Les harmoniques de λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$...si elles sont comprises dans le spectre incident contribueront à la formation de la même tache.

Le champ d'application de la méthode est limité car on peut connaître la disposition relative des différents plans réticulaires, mais non les distances interréticulaires. Ainsi, des cristaux de structure identique mais de paramètres proportionnels donnent les mêmes diagrammes de Laue. Il est impossible de déterminer le facteur de structure du plan réticulaire correspondant à une tache à partir de l'intensité de celle-ci. Les évaluations des facteurs de structure dans le Laue ne peuvent donc être que qualitatives. La méthode de Laue permet entre autre de déterminer les éléments de symétrie d'un cristal. De même, dans le cas d'un cristal connu, il est possible de déterminer l'orientation du cristal. Enfin il est possible d'étudier les textures cristallines (déformations réticulaires...).

1.3.2.3. APPLICATIONS DE LA DIFFRACTION X

1.3.2.3.1. Détermination des structures cristallines



L'analyse cristalline aux rayons X permet, grâce à des procédés plus ou moins appropriés à chaque cas, de déterminer la structure de façon satisfaisante .

L'étude cristallographique générale permet de déterminer, avant toute étude aux rayons X, sa symétrie et la maille simple du réseau, à un facteur de proportionnalité près.

Parfois, l'étude morphologique ne permet pas de déterminer la symétrie réelle de l'espèce, et il faudra faire appel à un diagramme de Laue.

L'étude des directions de diffraction sur des plans réticulaires judicieusement choisis, donnant les équidistances absolues de ces plans, permet de déterminer en grandeur la maille simple du réseau.

1.3.2.3.2. Détermination de l'état de cristallisation d'une substance.

L'examen d'un diagramme X en rayonnement monochromatique permet de distinguer si une substance déterminée est cristalline, amorphe, ou imparfaitement cristalline.

Substance cristallisée: le diagramme est composé de raies ou de taches nombreuses et nettes.

Corps smectiques: ils donnent une seule série de raies correspondant aux réflexions des divers ordres sur une seule direction de plans.

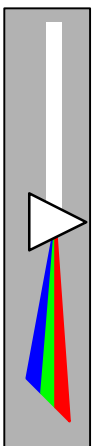
Substance amorphe: on obtient un diagramme composé de quelques anneaux très diffus et localisés dans la région des petits angles de diffraction.

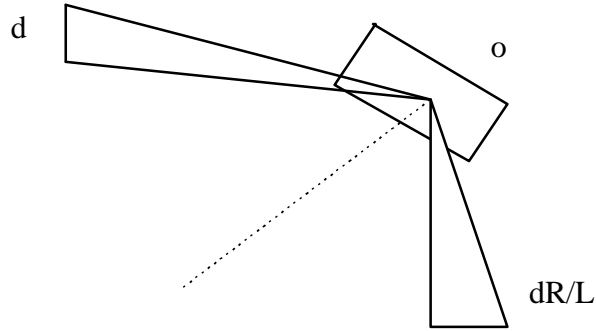
Substances mal cristallisées: elles donnent des diagrammes composés de quelques anneaux peu nets, visibles seulement vers les petits angles de diffraction. C'est le cas de nombreux composants organiques d'importance industrielle primordiale: caoutchouc, protéines...

1.3.2.3.3. Dimension des cristallites élémentaires:

Un solide cristallisé est un agrégat de cristallites élémentaires. Le diagramme de rayons X du solide permet de déterminer l'ordre de grandeur des dimensions de ces cristaux élémentaires.

Considérons le diagramme d'un échantillon polycristallin quelconque.





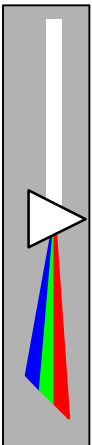
Soit un cristallite élémentaire de dimensions ϵ dans tous les sens, et tel que son orientation permette au faisceau incident de se réfléchir sur un système donné de plans réticulaires. Il se produit alors une tache correspondant à ce plan. Il est possible d'évaluer la surface de cette tache. Soit d le diamètre apparent de la source X située à la distance l de l'échantillon. Si R est le rayon de la chambre, si la source est considérée comme ponctuelle, les rayons réfléchis tracent sur le film une tache de largeur nulle et de longueur Rd/l . Or le cristallite a des dimensions ϵ . La longueur de la tache est donc augmentée de ϵ , ce qui est négligeable devant Rd/l , et la largeur devient ϵ . La surface est donc $\epsilon dR/l$. Si V est le volume de l'échantillon, le nombre de cristallites qu'il contient est proportionnel à V/ϵ^3 . La surface totale des taches élémentaires qui forment un anneau donné varie comme $V/\epsilon \cdot dR/l$ c'est à dire comme $1/\epsilon^2$.

Il y a donc une valeur ϵ_0 de la taille des cristallites au dessous de laquelle la surface totale des taches est supérieure à la surface de l'anneau: les taches individuelles se recouvrent et l'anneau a un noircissement uniforme. Si les cristallites sont plus grands que ϵ_0 , les taches individuelles sont séparées et la raie a un aspect ponctué, et plus les cristallins sont volumineux, plus cet aspect s'accuse. Le simple aspect du diagramme de rayons X du solide donne des informations qualitatives sur la texture de l'échantillon. La comparaison de leurs diagrammes permet de ranger plusieurs échantillons par ordre de grains cristallins croissants.

1.3.2.3.4. Diagramme de Laue d'un monocristal déformé

Lorsqu'un cristal subit une déformation mécanique, les différents plans subissent une déformation plastique. Le diagramme de Laue prend alors un aspect particulier: les taches sont remplacées par des traînées de longueur variable dirigées vers le centre du diagramme. On parle d'astérisme.

Cela permet de déceler l'existence de distorsions dans les métaux à cristallisation grossière...



1.3.2.3.5. Détermination du mode de répartition des cristaux élémentaires d'un échantillon

Les axes des cristallites élémentaires peuvent ne pas être uniformément répartis dans l'espace, mais plus ou moins groupés autour de certaines directions privilégiées. La détermination des orientations privilégiées est un problème essentiel à résoudre.

Les clichés Debye Scherer obtenus sans rotation de l'échantillon permettent de déterminer ces orientations. Prenons le cas où tous les cristaux de l'échantillon ont un axe parallèle à une direction commune. Si l'échantillon est disposé normalement au faisceau monochromatique incident, le diagramme obtenu avec l'échantillon immobile est identique à un diagramme de Bragg, obtenu avec un cristal unique tournant autour de cet axe: il se compose de taches réparties sur la ligne équatoriale et sur des lignes parallèles.

Cela permet par exemple de savoir si dans certaines fibres naturelles les cristaux ont leurs axes à peu près parallèles.

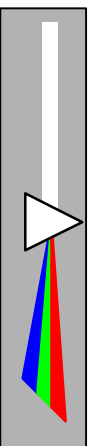
1.3.2.3.6. La réflectométrie : mesure de l'épaisseur d'un dépôt.

1.3.2.3.6.1. incidence rasante.

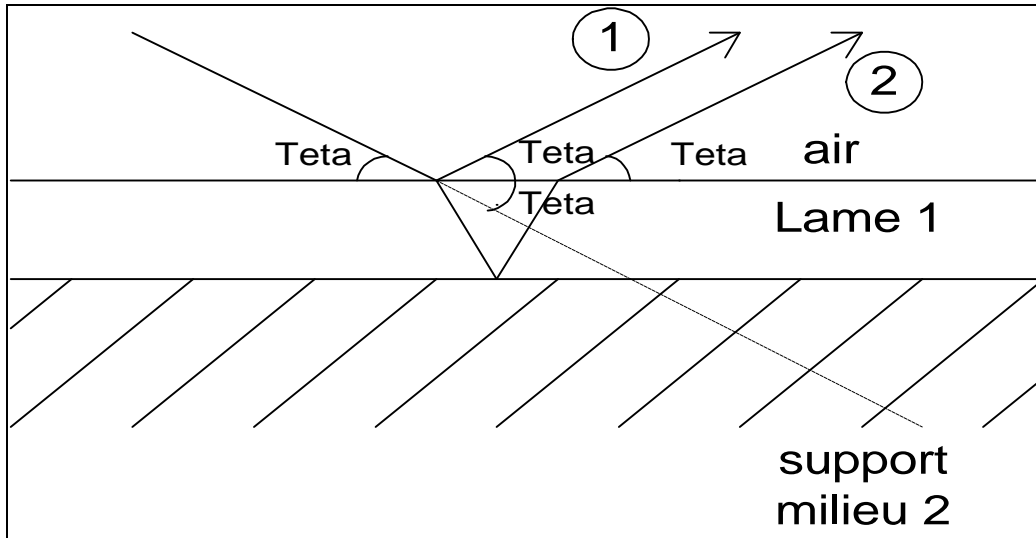
La diffraction des rayons X possède ses limites. On admet qu'au-delà d'une dizaine de micromètres, tout le rayonnement est absorbé et donc qu'aucun diffractogramme n'est visible.

Dans les conditions habituelles et pour un échantillon multi-couches constitué d'un substrat et d'un dépôt de faible épaisseur ($< 0,2 \mu\text{m}$), le diffractogramme du dépôt ne sera pas visible au contraire de celui du substrat. Dans notre cas présent, c'est justement le contraire qui est requis.

Afin de mieux caractériser le dépôt, l'idée est d'augmenter le temps de traversée du dépôt par les rayons X. La tactique de l'incidence rasante est donc la plus logique. Ainsi il sera compris entre $0,4^\circ$ (si inférieur à cette valeur il y a réflexion totale compte tenu de la longueur d'onde des rayons et des indices des couches) et $1,5^\circ$.



1.3.2.3.6.2.principe de l'application.



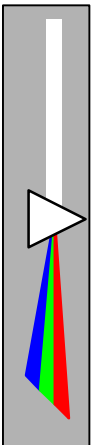
La valeur de l'épaisseur du milieu 1 s'obtient à partir de l'étude des franges d'interférence entre les rayons 1 réfléchis par le dioptre air/milieu1 et les rayons 2 réfléchis par le dioptre milieu1/milieu2.

La condition d'observation des maxima d'intensité dans la direction 2θ par rapport au faisceau incident implique le fait que la différence de marche entre le rayon réfléchi 1 et le rayon réfracté, réfléchi et réfracté 2 soit égale à n fois la longueur d'onde λ plus une demi longueur d'onde.

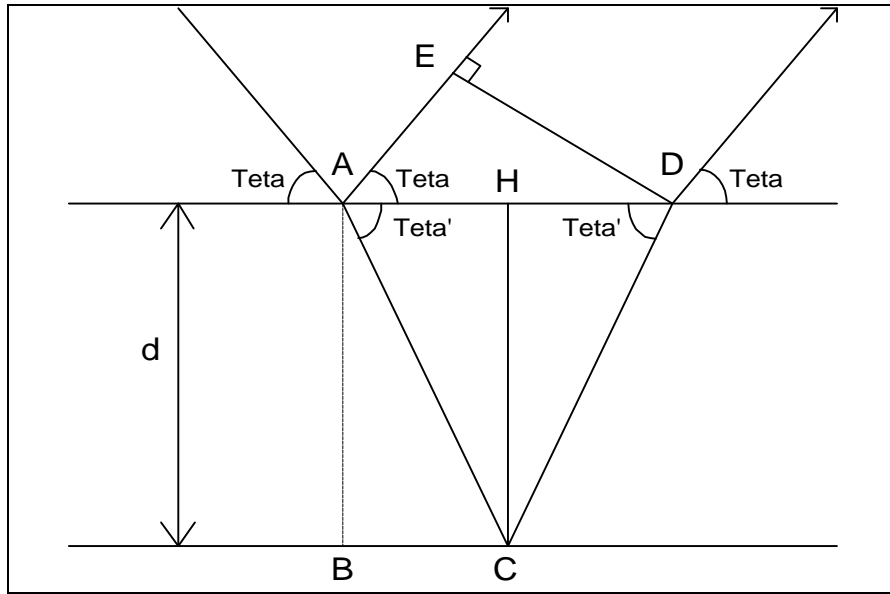
$$\delta = n \cdot \lambda + \lambda/2.$$

Cette relation aboutit à la fameuse formule de Kiessig (cf. paragraphe suivant) :

Les franges des diffractogrammes présentent des crêtes successives et périodiques. Elles sont obtenues pour certaines valeurs de θ_n . Le seul problème réside dans le fait que nous ne savons pas l'ordre de la première crête. Nous devons donc supposer la valeur de cet ordre, puis calculer les différentes valeurs de d grâce aux ordres suivants. Si la valeur de d reste stationnaire, nous avons choisi le bon ordre de départ, sinon nous augmentons cet ordre de 1 et recommençons les calculs jusqu'à ce que d soit stationnaire.



1.3.2.3.6.3.formule de Kiessig.



En premier lieu, il faut remarquer que l'indice du milieu 1 est très proche de 1. Nous en déduisons que $\theta = \theta'$.

Ainsi :

$$\delta = AC + CD - AE = 2 AC - AE.$$

Or $AE = \cos \theta \cdot AD = 2 AH \cos \theta = 2 AC \cos^2 \theta$.

Donc $\delta = 2 AC (1 - \cos^2 \theta) = 2 AC \sin^2 \theta$.

De même :

$$d = AC \sin \theta. \Rightarrow \delta = 2 d \sin \theta.$$

Du paragraphe précédent, on déduit que :

$$2 d \sin \theta_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda.$$

Donc :

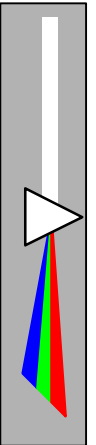
$$\sin \theta_{n+1} = \frac{\lambda}{2d} \left(n + \frac{3}{2}\right) = \sin \theta_n + \frac{\lambda}{2d}.$$

Soit :

$$\sin^2 \theta_{n+1} - \sin^2 \theta_n = \frac{\lambda^2}{4d^2} + \frac{\lambda}{d} \sin \theta_n = \frac{\lambda^2}{4d^2} + \frac{\lambda}{d} \left(\frac{\lambda}{2d} \left(n + \frac{1}{2}\right)\right).$$

$$\sin^2 \theta_{n+1} - \sin^2 \theta_n = \frac{\lambda^2}{4d^2} \left(1 + 2 \left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{\lambda^2}{4d^2} (2n+2).$$

On obtient donc la formule de Kiessig :



$$d = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{2n+2}{\sin^2 q_{n+1} - \sin^2 q_n}}$$

1.3.2.3.6.4.appareillage.

Pour une telle étude, il est nécessaire d'utiliser des appareils complexes dans leurs réalisations, non pas dans leur utilisation.

Ces appareils calculent l'énergie des interférences des rayons X réfléchis ou réfractés par les différentes couches en fonction de l'angle d'incidence de ces rayons. Leur précision permet de donner de très fines valeurs aux angles d'incidence.

Les appareils se composent :

- d'un filtre qui ne laisse passer que les rayons ayant une direction voulue.
- d'un monochromateur généralement en graphite qui réfléchit les rayons sortant du filtre vers le compteur. Cette opération a pour but de diminuer l'amplitude des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ et de supprimer les raies de $K\beta$ du compteur, permettant une meilleure définition des phénomènes sur le diffractogramme mais malheureusement diminuant les valeurs de l'intensité.
- d'un compteur recueillant les rayons X diffractés et calculant l'intensité d'interférence.

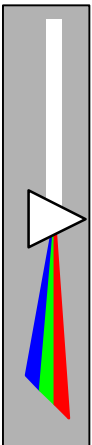
Ces trois accessoires sont dépendants les uns des autres et bougent de manière liée. Pendant les prises de mesures, l'ensemble se déplace sur un intervalle de 0 à 2°.

Selon les fabricants, une combinaison θ - 2θ découplée ou une combinaison 2θ seule est préférée.

1.3.2.3.6.5.limites de l'application.

Ce principe de calcul d'épaisseur possède ses limites. Il est parfait pour des dépôts monocouches. Sa performance est totale. Le problème se pose pour les monocouches car au-delà de 2 couches, les diffractogrammes ne sont utilisables si et seulement si les valeurs des différentes épaisseurs sont très éloignées les unes des autres, mais même avec cette condition les spécialistes restent sceptiques quant à la performance de la diffraction aux rayons X.

Pour un dépôt avec deux couches, le diffractogramme présente deux courbes dont l'une est inscrite dans la suivante. La première va présenter de façon périodique des maxima dont la période sera assez élevée : ce phénomène est dû aux interférences des rayons X réfléchis par la première couche. Pendant une période, cette même courbe va présenter un deuxième phénomène périodique : celui-ci est dû aux interférences des rayons réfléchis par



la deuxième couche. On a donc deux périodes qui vont nous permettre de calculer les épaisseurs des deux couches. Une condition sine qua none est une réelle et importante différence de valeurs des épaisseurs car sinon les deux phénomènes ne seront pas visibles sur le diffractogramme.

1.3.3. OFFRE COMMERCIALE

1.3.3.1. Bancs de solidarisation

C.G.R.

- Banc de solidarisation S.T.M.G. :

utilisation: solidarisation du tube à rayons X, du monochromateur et du goniomètre, afin de leur donner la rigidité du montage Bragg-Brentano

1.3.3.2. Chambres photographiques

C.G.R.

- Chambre à focalisation SB 3

utilisation: adaptée à l'emploi du monochromateur pour les études par transmission et par réflexion

- Chambre de Weissenberg

utilisation: prise des diagrammes de cristal tournant et oscillant, de Weissenberg avec ou sans intégration

- Chambre DS 4

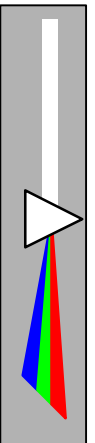
utilisation: enregistrement sur films de diagrammes de diffraction X d'échantillons solides, en poudre ou micro-cristallisés

- Chambre plane

utilisation: permet d'obtenir des diagrammes de Lauë par transmission et en retour des clichés de cristal tournant et oscillant sur film plan standard et Polaroid

Enraf Nonius Delft

- Chambre de précession intégrante
- Chambre à oscillation Arndt-Wonacott FR 557



utilisation: cristallographie des grosses molécules

- Système de chambres à usage général FR 554

utilisation: éducation, analyses classiques dans l'industrie et les laboratoires universitaires

chambres:

- Chambres à poudre (Debye-Scherrer)
- Chambre cylindrique à monocristal (Debye-Scherrer)
- Chambre plane (Lauë)
- Chambre Guinier FR 552
- Chambre quadruple à focalisation Guinier

utilisation: obtention de diagrammes de poudres dont la résolution est telle que les moindres détails peuvent être observés

caractéristiques: géométrie à focalisation utilisant la technique Seeman-Bohlin

- Chambre Guinier-Lenne FR 503 G

caractéristiques: haute (20°/1250°C) et basse (-180°/200°C) température

Marconi Elliott Avionics

- Chambre Bristol Lang

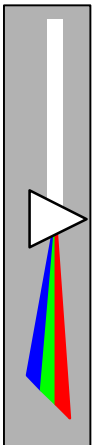
utilisation: transmission ou réflexion

- Chambre G.E.C.

utilisation: texture des surfaces minces

Philips

- Chambres à poudre de Debye-Scherrer PW 1024 et PW 1026
- Chambre plane universelle PW 1030
- Chambre Guinier à haute précision XDC-700
- Chambre à petits angles de Kratky



Seifert

- Chambres Debye-Scherrer
- DS I

caractéristiques: \varnothing 57,3 mm avec support simple

- DS II

caractéristiques: \varnothing 57,3 mm avec support de tête goniométrique

- DS III

caractéristiques: \varnothing 114,6 mm avec support de tête goniométrique

Chambres de Guinier:

- Guinier chambre à poudres 621

utilisation: analyse simultanée de 5 échantillons de poudres sur films adhésifs, plaquettes ou capillaires en transmission ou réflexion

Guinier chambre à monocristal 631

utilisation: analyse de monocristaux suivant la méthode de Dachs et Knorr

- Guinier chambre haute température 631/632

utilisation: analyse d'échantillons monocristaux ou poudres jusqu'à 1000°C

- Guinier avec compteur 641

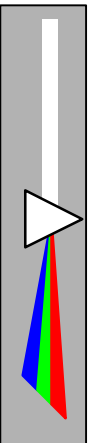
utilisation: réalisation de diffractogrammes par la méthode de focalisation de Seemann-Bohlin

- Guinier chambre pour couches minces 651

utilisation: mesure sous vide et température élevée

Chambres à monocristal:

- Chambre de Lauë



utilisation: possibilités de réflexion et transmission sur films plan ou Polaroid de monocristaux, fils, fibres et plaques

- Chambre de Weissenberg 100

utilisation: détermination du réseau réciproque du monocristal à température ambiante et à basses températures

- Chambre de Buerger précession 200

utilisation: détermination de l'image non distordue du réseau réciproque du monocristal

Chambres à petits angles:

- Chambre de Kratky

utilisation: analyse de substances macromoléculaires avec film ou compteur

- Chambre à petits angles "701"

utilisation: analyse de substances (oligomères, membranes, chloroplastes)

- Chambre de Kiessig

utilisation: analyse de substances macromoléculaires

Siemens

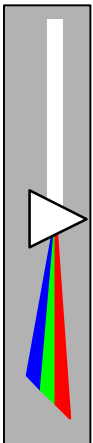
L'équipement de base 7KP2017 est nécessaire pour utiliser les chambres photographiques décrites. Cet équipement de base comprend:

- une console
- 1 générateur de rayons X KRISTALLOFLEX K710H
- appareils de mesure électroniques
- 1 chronomètre de fermeture
- 1 tube à rayons X de type FK 60-04 CU
- 1 tube de type D

- Chambre cylindrique:

utilisation: identification de substances inconnues, détermination très précise des distances réticulaires

- Chambre plane:



utilisation: diffraction X des métaux, des textiles et des plastiques . Chambre adaptée aux échantillons grands, préparation rapide des expériences

- Chambre à poudre de Guinier:

utilisation: étude de 1 à 5 poudres en haute résolution à rayons X

- Chambre de précession de Buerger:

utilisation: obtention de photographies sans distorsion du réseau réciproque d'un monocristal, analyse des structures cristallines compliquées

- Chambre de Weissenberg:

utilisation: analyse radiographique de la structure suivant les méthodes de l'équi-inclination, du cône plat ou du faisceau normal

- Chambre pour étude aux petits angles selon Kratky:

utilisation: étude des systèmes macromoléculaires et colloïdaux

- Chambre de Pinhole:

utilisation: étude des fibres, des poudres et des substances amorphes avec un petit ou un grand angle

1.3.3.3. Diffractographes

C.G.R.

- Diffractographe de Lang

utilisation: étude par la méthode topographique des rayons X de défauts dans les cristaux (défauts d'empilement, dislocations, etc.)

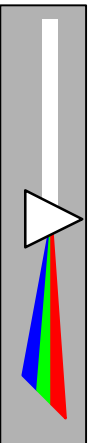
1.3.3.4. Diffractomètres

Enraf Nonius Delft

- Diffractomètre CAD 4 Kappa

caractéristiques:

- un minimum d'interférences
- larges mouvements angulaires



- grande accessibilité du cristal
- refroidissement au nitrogène ou à l'hélium
- unité centrale portable

Seifert

- Diffractomètre automatique de poudres

utilisation: analyse de tensions et textures

Philips

- Diffractomètre automatique PW 1710

utilisation: étude rapide des mélanges cristallisés

- Diffractomètre automatique PW 1700

utilisation: identification automatique des phases en présence, affinement des paramètres, étude de la taille des cristallites, visualisation des structures

Siemens

- Diffractomètre D 500

utilisation: diffractomètre à poudres

- Diffractomètre D 500 TT

utilisation: diffractomètre à liquides, solides et poudres

- Diffractomètre automatique à monocristal ADE 2

utilisation: analyse de la structure des solides cristallins

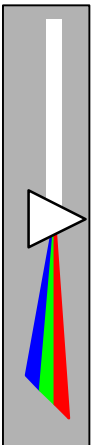
1.3.3.5. Fours

C.G.R.

- Four haute température

utilisation: étude à haute température d'échantillons massifs ou en poudre frittée

1.3.3.6. Goniomètres



C.G.R.

- Goniomètre G 2000

utilisation: montage de type Bragg-Brentano, montage avec monochromateur avant

caractéristiques: goniomètre de grande précision, grande facilité d'emploi et de réglage

- Goniomètre GS 2000

utilisation: travaux de routine et de recherche fondamentale

caractéristiques: ensemble goniométrique de très haute précision télécommandable, programmable

Enraf Nonius Delft

- Goniomètre eucentrique
- Goniomètre à translation X-Y-Z

Marconi Elliott Avionics

- Goniomètre APEX

utilisation: étude des paramètres de la maille, détermination angulaire, travail avec 2 cristaux, travail sur les poudres

caractéristiques: goniomètre à 4 cercles

Philips

- Goniomètre PW 3050/20:

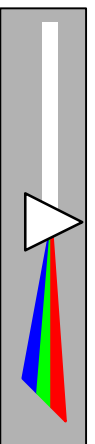
utilisation: permet des petits pas pour les applications haute résolution avec une grande précision et des vitesses de déplacement plus élevées

caractéristiques: goniomètre horizontal muni d'un système de positionnement à codage optique avec 2 disques pour les axes ω et 2θ

- Goniomètre 3.11.1

caractéristiques: modèle intégrateur

- Goniomètre 3.12.1



caractéristiques: modèle non intégrateur

- Goniomètre horizontal PW 1380

utilisation: études de diffraction X

- Goniomètre vertical PW 1020/25

utilisation: diffractométrie standard des poudres

- Goniomètre vertical PW 1050/70

utilisation: diffractométrie sur poudres ou échantillons massifs

Seifert

- Goniomètre de poudres MZ III

caractéristiques: goniomètre à 2 cercles avec moteurs synchrones à très haute sensibilité

- Goniomètre de poudres MZ IV

caractéristiques: goniomètre à 2 cercles avec moteurs pas à pas

- Goniomètre θ - θ type GSD

utilisation: analyse de structure de liquides et de substances solides

1.3.3.7. Passeurs d'échantillons

C.G.R.

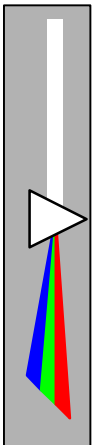
- Passeur d'échantillons PA 10

utilisation: enregistrement automatique des diagrammes de diffraction d'un grand nombre d'échantillons sans intervention manuelle pour échantillons massifs, en poudre déposée ou compactée (n'est pas programmable par ordinateur)

Philips

- Passeur d'échantillons automatique PW 1170

utilisation: analyse automatique de la diffraction X jusqu'à 35 échantillons



1.3.3.8.Racks

C.G.R.

- Rack d'automatisation spectrométrique

utilisation: programmation totale et illimitée des spectromètres de la gamme C.G.R.

caractéristiques: un capteur optique, un rack d'automatisation

Inel

- Rack de commande moteurs pas à pas SM 200

utilisation: piloté par microprocesseur, permet de commander 2 moteurs pas à pas

1.3.3.9.Spectromètres

C.G.R.

- Spectromètre Alpha 10

utilisation: détection du fluor à l'uranium

caractéristiques: Il s'agit d'un spectromètre indépendant complémentaire de tout générateur de rayons X

- Spectromètre Alpha 2020

utilisation: détection du bore à l'uranium sans aucun changement de tube

caractéristiques: spectromètre indépendant semi-automatique directement et complètement automatisable

Philips

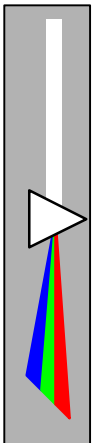
- Spectrophotomètre PU 8600

utilisation: spectrophotomètre UV/visible orienté vers la biologie

caractéristiques: couvre complètement le spectre 195-900 nm

- Spectrophotomètre PU 8610

utilisation: version cinétique du modèle PU 8600



- Spectrophotomètres PU 8650 et PU 8660

utilisation: spectrophotomètre visible

caractéristiques: couvrent le domaine 325-900 nm

Siemens

- Spectromètres séquentiels SRS 300 et SRS 300 AS

utilisation: analyse qualitative et quantitative rapide des solides, des poudres et des liquides

- Spectromètre multi-canaux MRS 400 VMP

utilisation: opérations sous vide ou avec air

1.4. LA DETECTION DES RAYONS X

1.4.1. THÉORIE

1.4.1.1.1. Ecrans fluorescents

Les rayons X peuvent être transformés en radiations visibles : en effet ils ont la propriété de rendre fluorescents certaines substances comme peut le faire les radiations ultraviolettes. Les substances utilisées sont le platine, le cyanure de Baryum, la willémitte, le sulfure de zinc ...

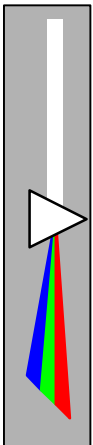
Un écran recouvert d'une telle substance émet sous l'action d'un faisceau de rayons X une lumière d'autant plus intense que l'intensité incidente est grande. C'est le principe même de la radioscopie. Les meilleurs écrans sont recouverts de sulfure de zinc.

Sur les écrans les plus lumineux, les images ont un certain temps de persistance. Pour les grandes longueurs d'onde (au-dessus de $1,5\text{Å}$), la sensibilité de l'écran diminue. On doit donc les employer non plus par transparence mais par réflexion car la couche fluorescente est trop absorbante.

En radiocristallographie, les écrans fluorescents sont utilisés principalement pour le réglage des appareils et pour suivre la marche du faisceau direct issu du tube. En général, les faisceaux diffractés sont trop faibles pour être perceptibles.

1.4.1.2. Action photographique des rayons X

La plaque photographique est un instrument fondamental pour la détermination précise des raies ou taches dans les diagrammes de diffraction.



1.4.1.2.1. Emulsion pour les rayons X

Les rayons X impressionnent toutes les émulsion photographiques ordinaires. La couche sensible d'une plaque ordinaire absorbe une faible fraction du faisceau des rayons X surtout pour les plus courtes longueurs d'onde.

Pour augmenter la sensibilité, on a augmenté la couche de bromure de d'argent mais le révélateur ne peut pas agir sur une couche trop épaisse. On émulsionne alors les deux faces d'un film mince très transparent aux rayons X. On double ainsi l'épaisseur de la couche utile sans changer les conditions de développement.

D'autre part, on utilise des émulsions à gros grains : la sensibilité aux rayons X augmente avec la taille du grain.

On vient de parler des émulsions normales pour rayons X : ce sont des émulsions sans écran renforçateur. Pour avoir une image nette avec la double émulsion, il faut que les deux images se superposent : le faisceau doit donc être perpendiculaire aux plaques. Ce n'est que très rarement le cas :

- une raie très fine sera figurée par un doublet
- une raie moins fine sera élargie

Dans beaucoup de cas, les films émulsionnés sur une seule face donnent des résultats plus clairs et plus précis sans une perte de sensibilité pour une longueur d'onde supérieure à 1,5Å.

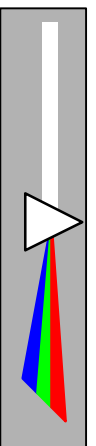
Un autre moyen d'augmenter la sensibilité est d'utiliser des écrans renforçateurs. Il faut faire agir sur la pellicule les rayons X et des rayons lumineux issus d'un écran fluorescent placé au contact même de l'émulsion. Ce système est vraiment avantageux pour des longueurs d'onde plus courtes que celles utilisées en cristallographie.

Le développement s'effectue comme pour une plaque ordinaire :

- il faut utiliser un révélateur assez lent (avec du bromure de potassium) pour que la couche soit totalement imprégnée avec la révélation.
- il faut agiter dans le bain de révélation pour éviter toute irrégularité.
- un fixage assez long est nécessaire.

1.4.1.2.2. Caractéristiques des émulsions pour rayons X

On définit une densité photographique comme étant le noircissement du film :



$$D = \log \frac{I}{I_0}$$

avec

I : intensité transmise par le film dans une partie exposée

I_0 : intensité transmise dans une partie non exposée

Une faible intensité des rayons X correspond donc à un faible noircissement faible du film. La densité photographique est donc proportionnelle à l'exposition (produit de l'énergie reçue par unité de surface). Cette loi est valable jusqu'à des densités de l'ordre de 1.

Figure 1.15 p38

Figure 1.16 p38

Des faisceaux d'énergies égales mais de longueurs d'onde différentes impressionnant une même émulsion photographique pendant le même temps ne produisent pas le même noircissement. Le facteur le plus important est la fraction d'énergie absorbée dans l'émulsion.

En particulier, la sensibilité du film augmente brusquement pour les deux discontinuités d'absorption du brome et de l'argent à $0,092\text{\AA}$ et $0,486\text{\AA}$.

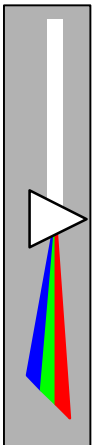
Pour une même quantité d'énergie absorbée, le noircissement varie légèrement avec la longueur d'onde : les grandes longueurs d'onde sont plus efficaces que les plus courtes. Ces variations dépendent du type de pellicules.

1.4.1.2.3. Mesure de la position des raies sur le film

Les raies des diagrammes de diffraction ne sont pratiquement jamais très fines (au moins $0,1\text{mm}$ de largeur) : il est pas utile en général de mesurer leur distance à l'aide du microscope ou d'une machine à mesurer. Au contraire quand on examine le cliché avec un grossissement supérieure à 6, le grain de l'émulsion apparaît et les raies faibles ne sont plus visibles. Il est donc plus commode de se servir d'une règle en verre graduée au dixième de millimètre posée sur le cliché éclairé par transparence et de faire les lectures en s'aidant d'une bonne loupe. On peut aussi se servir de la projection agrandie du film à l'aide d'appareils courants dans les laboratoires.

Pour les mesures de précision, il faut tenir compte des variations de dimension du film (au cours du développement et ensuite suivant l'état hygrométrique), les variations pouvant atteindre 0,5%.

Pour palier à ce problème, on reproduit sur le film avant l'exposition aux rayons X, l'image d'une échelle graduée précise et la position des raies est repérée par rapport à une division de cette règle.



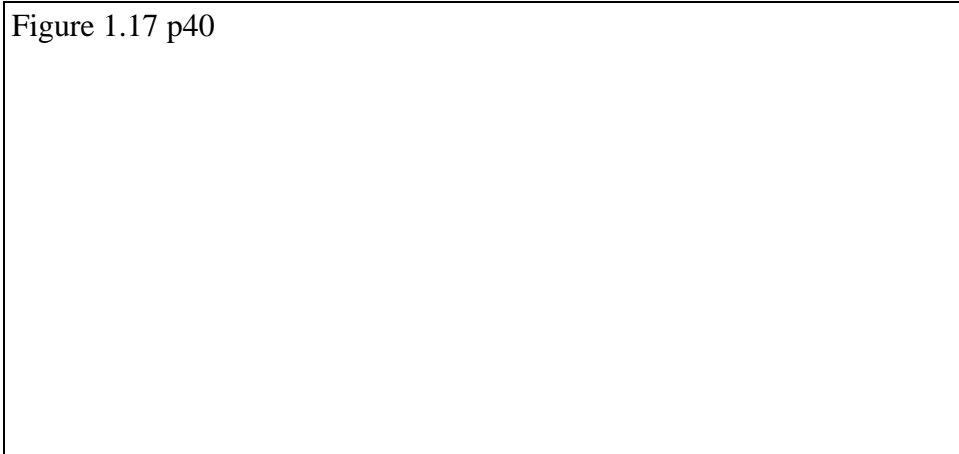
1.4.1.2.4. Photométrie des clichés

Il existe une proportionnalité entre l'intensité et la densité photographique d'un film. Mesurer l'intensité revient donc à mesurer la densité du film. Pour cela on utilise des microdensitomètres ou des microphotomètres.

La précision de ces appareils est limitée par la granulation grossière des films : les densitogrammes sont souvent très accidentés.

1.4.1.3. Chambre d'ionisation

Figure 1.17 p40



Un faisceau de rayons X traversant un gaz y crée des ions par le mécanisme suivant : quand un des photons incidents est absorbé par un atome du gaz, celui-ci est ionisé et un photoélectron est éjecté. Ce dernier ionise à son tour les atomes qu'il rencontre et perd ainsi toute son énergie en créant des paires d'ions. Mais l'atome que le photon primaire a excité retombe dans son état normal en émettant une radiation fluorescente, laquelle est partiellement absorbée dans le gaz de la chambre et donne ainsi naissance à de nouveaux photoélectrons et à d'autres paires d'ions (ion positif et électron).

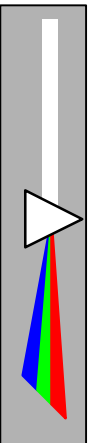
La majeure partie de l'énergie du faisceau est utilisée à la création d'ions.

Description de la chambre

C'est une chambre close remplie d'un gaz, dans laquelle se trouvent deux électrodes reliées à une source de potentiel continu :

- une fine tige centrale
- les parois de la chambre

Les rayons X pénètrent par une fenêtre mince peu absorbante. en l'absence de rayonnement, aucun courant ne passe entre les électrodes de la chambre. Quand le faisceau produit des ions, les particules positives et négatives sont attirées respectivement par



chacune des électrodes. Si le champ est assez élevé, les ions atteignent ces électrodes sans avoir eu le temps de se recombier. C'est le phénomène de saturation : le courant de saturation, indépendant de la tension entre les électrodes est proportionnel à l'énergie du faisceau X absorbée par le gaz. Pour une chambre donnée, le courant est proportionnel à l'énergie reçue par seconde par la fenêtre de la chambre. La tension nécessaire à la saturation dépend de l'intensité du rayonnement.

La sensibilité de la chambre en fonction de la longueur d'onde varie comme l'absorption dans la chambre. La sensibilité de la chambre sera d'autant plus grande que la fraction de rayonnement sera absorbée sera plus grande. On emploie donc un gaz lourd parfois sous pression : l'argon. (Une chambre de 20cm de longueur remplie d'argon à la pression atmosphérique absorbe à peu près totalement un faisceau de longueur d'onde 1,54Å (Cu K α). Pour la raie Mo K α (0,71Å) l'absorption n'est que 44%, il faudrait plutôt utiliser du krypton)).

Remarques

- On doit éviter que les électrodes ne soient à moins d'un centimètre du faisceau de façon à ce que les photons accomplissent tout leur parcours sans rencontrer les électrodes.
- Il faut soigner l'isolement de l'électrode collectrice.
- La tension appliquée est fournie par des batteries en plomb très stables.

Les courants d'ionisation que l'on a à mesurer dans les expériences de diffraction sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} A. L'appareil de mesure utilisé est l'électromètre de Lindeman sensible et robuste.

Une aiguille de quartz dorée, fixée sur un fil également de quartz doré faisant office de fil de torsion est située entre deux paires de quadrants portés à des potentiels fixes. Quand l'aiguille se charge, son déplacement est proportionnel à son potentiel, on le visualise au microscope. Cet appareil a une précision au 1/100 de volts (Il est essentiel de relier l'aiguille à l'électrode collectrice pour une connexion courte parfaitement isolée et bien blindée).

L'électromètre est utilisée comme appareil zéro. Quand les rayons X traversent la chambre, l'électrode centrale et l'aiguille de l'électromètre se chargent progressivement, on neutralise cette charge en développant sur l'électrode une charge égale et de signe contraire par influence.

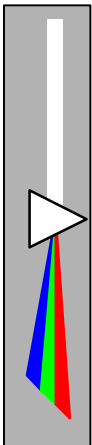
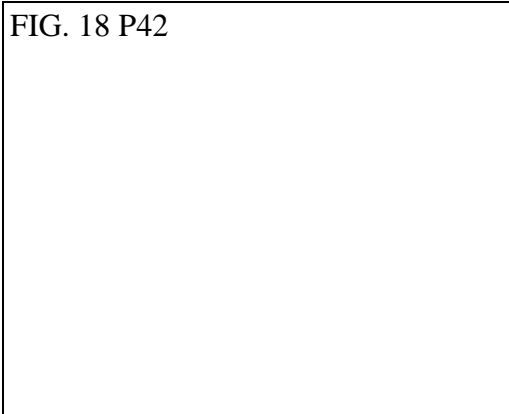


FIG. 18 P42



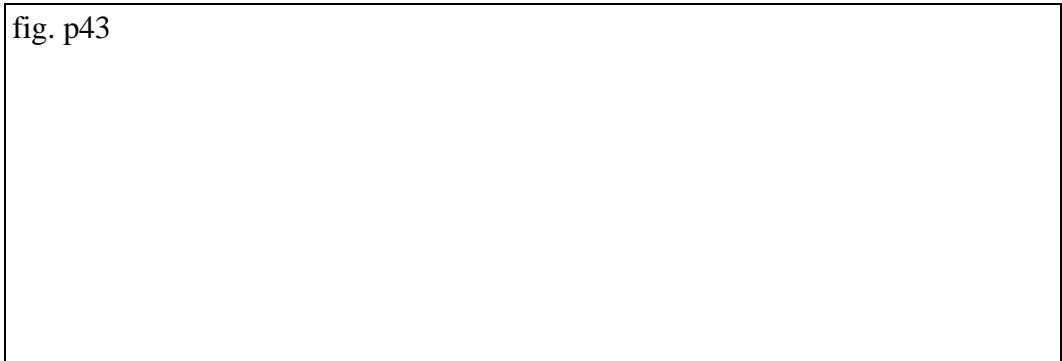
A cet effet, on ajoute à la tension appliquée une tension supplémentaire progressivement croissante par les manoeuvre d'un potentiomètre P; on maintient l'aiguille à sa position d'équilibre. Si on fait augmenter le potentiel V dans le temps t, la charge influencée est γV , γ est la capacité de la chambre. Le courant d'ionisation est alors donnée par la formule : $\frac{\gamma V}{t}$.

La mesure consiste donc à mesurer le temps nécessaire pour augmenter le potentiel d'une quantité V fixe (fém d'une pile par ex.) tout en maintenant l'aiguille de l'électromètre immobile. La limite extrême de sensibilité de ce montage est de l'ordre de 10^{-16} A, ce qui correspond à 600 ions/s, soit pour une chambre à argon et une longueur d'onde CuK α 3 photons/s.

Avantages

On mesure avec précision le rapport de l'intensité de deux faisceaux. Quand ce rapport est très grand (10^6 par exemple) c'est la meilleure méthode.

Le compteur Geiger-Muller



Comme la chambre d'ionisation, le compteur est constitué par une enceinte gazeuse comprise entre deux électrodes qui ont ici une forme particulière :

- cylindrique pour l'électrode négative
- fil fin tendu suivant l'axe pour la positive

Le champ électrique au voisinage du fil est très élevé. Quand un photon X est absorbé par le gaz, les électrons libérés par ionisation sont attirés par le fil et suffisamment accélérés par le champ pour libérer d'autres électrons par collision avec les molécules. Si les électrons secondaires sont ionisants, le phénomène s'accélère et une décharge est amorcée



entre les électrodes. Un photon unique déclenche un phénomène électrique d'intensité considérable : le compteur a une sensibilité considérable.

Quand le gaz du compteur a une composition convenable, cette décharge s'éteint d'elle-même rapidement : c'est le self-quenching.

Le tube est suivi de circuits électroniques destinés à compter le nombre des décharges i.e. le nombre de photons absorbés pendant un temps donné : c'est une mesure de l'énergie reçue par le compteur. Une des conditions essentielles de fonctionnement est que la fenêtre du tube doit être très transparente et le gaz très absorbant. L'efficacité est de 80% pour des longueurs d'onde moyennes.

Principe de fonctionnement

Il faut une tension continue entre les électrodes du compteur.

Pour un compteur donné, il existe un « seuil de tension » au-dessous duquel il ne fonctionne pas. Ce seuil est de l'ordre de 1000V.

.fig. 1.20

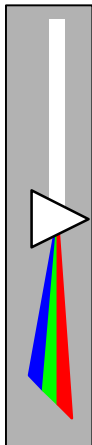
Ensuite il y a ce qu'on appelle le « plateau » : dans cette région pour une intensité donnée, le nombre de décharges enregistrées par seconde est à peu près indépendant de la tension.

Pour des tensions plus élevées, il se produit des décharges spontanées et le compteur peut être détruit. On doit donc le régler de façon à se placer sur le plateau, de plus, on prend la précaution de stabiliser l'alimentation.

Les impulsions ou coups sont comptés par un numérateur mécanique. Mais celui-ci ne pourrait pas suivre des fréquences trop rapides. On intercale donc un circuit dont chaque étage laisse passer un coup sur deux. S'il y a n étages, le numérateur donne le nombre 2^n coups.

L'intensité est représentée par le nombre de coups par unité de temps. On peut ou mesurer le nombre de coups dans un temps fixé donné ou mesurer le temps nécessaire pour que le nombre de coups atteigne une valeur donnée.

Pour la mesure des grandes intensités, on se contente de mesurer seulement le nombre moyen de coups par seconde grâce à un circuit intégrateur. Chaque coup provoque le passage d'une quantité d'électricité constante dans un circuit et le courant moyen de ce circuit est mesuré, la moyenne étant prise sur des temps de l'ordre d'une fraction de secondes à quelques secondes suivant les constantes de temps des circuits.



Avec un ampèremètre enregistreur, on peut tracer la courbe de l'intensité reçue par le compteur en fonction du temps.

Supposons le compteur soumis à un rayonnement constant. Les photons qu'il reçoit sont répartis dans le temps au hasard. Dans un temps donné, le nombre N de coups enregistrés subit donc des fluctuations. L'écart moyen est \sqrt{N} et la précision relative $\frac{\sqrt{N}}{N}$. Une bonne mesure nécessite donc un grand nombre de coups.

Pour déterminer des intensités variables avec une précision donnée, il faut faire des mesures à nombre de coups constant et non à temps constant.

En l'absence de tout rayonnement le compteur donne quelques coups. C'est le roulement propre et il est de l'ordre de 40 coups par minute. La limite de sensibilité de la méthode est que le nombre de photons soit très supérieure au nombre de coups parasites.

Quand le nombre de photons reçus par unité de temps augmente, le nombre de coups enregistrés cesse de lui être égal. Après une décharge, il y a un certain temps durant lequel le compteur ne peut pas enregistrer l'absorption d'un nouveau photon : c'est le temps mort qui est de l'ordre de 10^{-4} secondes. Si l'intervalle entre deux photons, $1/N$, n'est pas grand vis-à-vis du temps mort, il y aura un nombre notable de photons perdus.

Pendant le temps t , la probabilité qu'un photon arrive est Nt ; Sur les N coups, il y aura donc N^2t coups perdus en moyenne. Le nombre de coups enregistrés est donc :

$$N_1 = N(1 - Nt) \quad \text{ou} \quad N \approx \frac{N_1}{1 - N_1t}$$

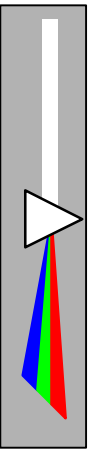
La courbe de réponse du compteur (nombre de coups en fonction de l'intensité incidente) n'est linéaire que jusqu'à un nombre de coups limite de l'ordre de 200 par seconde. On peut utiliser ensuite la formule de correction si le temps mort est bien défini.

1.4.1.4. Autres compteurs de rayons X

1.4.1.4.1. Compteur proportionnel

Si on réduit la tension aux bornes d'un compteur, il y a un domaine où il fonctionne de façon différente du compteur Geiger-Muller.

Les électrons primaires sont attirés par le fil mais l'ionisation qu'il produisent est moins intense si bien que chaque électron, au lieu de provoquer une décharge brutale d'intensité énorme, libère un nombre fini bien déterminé d'électrons que le fil recueille. La charge reçue à la suite de l'absorption d'un photon est alors le produit du nombre d'ions par une constante.



Le nombre d'ions primaires est donc proportionnel à l'énergie du photon : l'impulsion enregistrée sera proportionnelle à cette énergie.

Grâce à un « sélecteur » d'impulsion, on peut admettre dans le numérateur uniquement des coups d'une certaine intensité : la sensibilité spectrale est donc ajustable à volonté. Il est possible de détecter un rayonnement plus faible qu'avec un compteur plus faible.

En réalité, l'impulsion correspondant à un photon d'une énergie donnée subit des fluctuations autour de la valeur moyenne. Le compteur ne peut donc constituer un filtre parfait pour une bande spectrale étroite. (Pas de séparation de $\text{CuK}\alpha$ et $\text{NiK}\alpha$ mais de $\text{CuK}\alpha$ et $\text{FeK}\alpha$.)

Le temps mort de ces compteurs est pratiquement nul.

Leur durée de vie est plus longue qu'un compteur Geiger-Muller.

Le bruit de fond est fortement réduit par le sélecteur d'impulsions

Ils sont utilisables pour les rayons X mous si la fenêtre d'entrée est une mince feuille de « Nylon ».

1.4.1.4.2. Le compteur à scintillations

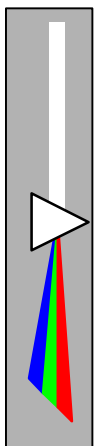
Un photon absorbé dans certains cristaux comme le chlorure de sodium convenablement activé provoque l'émission d'une lueur qui peut être transformée dans une cellule à multiplicateur d'électron en une impulsion électrique. Celle-ci est comptée par les dispositifs usuels. L'efficacité du cristal pour les courtes longueurs d'onde peut être très grande et le nombre de coups parasites faibles.

1.4.2. MISE EN OEUVRE

Enregistrement des rayons diffractés

1.4.2.1. Enregistrement photographique

Les mesures d'intensité sur les clichés se font au microphotomètre enregistreur.



1.4.2.2.chambre d'ionisation

1.4.2.3.compteurs Geiger-Muller

1.4.2.4.cellules multiplicatrices

1.4.2.5.Détection d'un rayon X

- écrans fluorescents (radioscopie)
- action photographique des rayons X
- chambre d'ionisation
- compteur Geiger-Muller
- Autres compteurs: proportionnel, à scintillation,...
- chambres Debye-Scherrer?
- diffractomètre à compteur GM?

1.4.3. OFFRE COMMERCIALE

1.4.3.1.Détecteurs

C.G.R.

- Détecteur à localisation linéaire

utilisation: localisation linéaire de tous phénomènes ionisants et visualisation immédiate des spectres de position du rayonnement détecté

Inel

- Détecteur linéaire LPS 50

utilisation: études de contraintes, diffraction X, diffusion aux petits angles

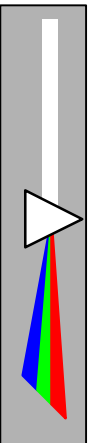
- Détecteur courbe CPS 120 pour la diffraction X

utilisation: poudres, amorphes, textures, études cinétiques, monocristaux, contraintes

Philips

- Détecteur à localisation spatiale pour rayons X PF 1386

utilisation: toutes les applications de la diffractométrie X (analyse qualitative et quantitative, mesure de contraintes, étude de la diffusion centrale...)



Siemens

- Détecteur proportionnel de type E

utilisation: détection des rayons X de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 0,3 nm

- Détecteur sensible à position

utilisation: détection des réflexions dans une plage angulaire

1.4.3.2. Microdensitomètres

Enraf Nonius Delft

- Microdensitomètre modèles I et II

utilisation: mesure de la densité et des distances sur films et plateaux

1.4.3.3. Monochromateurs

C.G.R.

- Monochromateur 20

caractéristiques: montable avec chambre ou goniomètre; presse de cintrage avec un cristal de quartz convenablement adapté à l'anticathode et au montage choisi

Philips

- Monochromateur focal PW 1152

Seifert

- Monochromateur secondaire de quartz

utilisation: séparation de $K\alpha_2$ et $K\alpha_1$

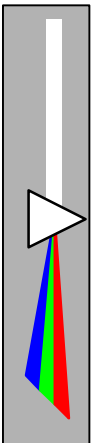
- Monochromateur secondaire de graphite

Siemens

- Monochromateur avant

Le monochromateur avant délivre un faisceau de rayons X monochromatique et focalisé. De la sorte, au moyen de la raie intense $K\alpha$ on obtient des diagrammes de diffraction avec une grande résolution.

Les techniques par réflexion et par transmission sont utilisées.



1.4.3.4. Visionneuses

Enraf Nonius Delft

- Visionneuse « Nonius »

utilisation: détermination exacte de la distance entre les lignes de diffraction tant pour les films obtenus avec des chambres à focalisation du type Guinier, que pour les films obtenus par la méthode Debeye-Scherrer

1.5. CARCTERISATION DES SURFACES ET DES MATERIAUX STRATIFIES PAR RAYONS X

1.5.1. Introduction : Intérêt

Dans différents types d'application, on souhaite caractériser la surface d'un matériau ou une certaine épaisseur proche de la surface. Suivant les applications envisagées, l'épaisseur à considérer peut être très différentes. Dans certaines de ces applications, la couche superficielle à laquelle on s'intéresse sera la première couche atomique et quelques-unes plus profondes, ce qui correspond à des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Parfois les épaisseurs à étudier sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres voire même quelques micromètres. Dans tous les cas, les rayons X permettent d'apporter ces informations.

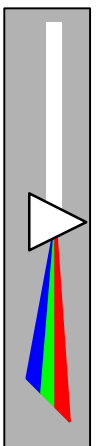
La description de la topographie d'une surface, souvent appelée **rugosité**, peut intéresser un grand nombre d'ingénieurs de branches différentes : l'hydraulicien pour les imperfections d'une coque, le mécanicien pour celles d'un piston ou l'opticien pour celles d'une lentille.

En fait dans nombre d'applications, on souhaite non seulement décrire la topographie de la surface mais aussi connaître l'épaisseur d'une couche déposée, sa nature chimique et celle de l'interface entre la couche de surface et son substrat. La micro-électronique est sans doute l'activité faisant le plus appel aux matériaux en couche mince (pour les composants, on a souvent des motifs de largeur submicronique).

La plupart des méthodes de caractérisation sont basées sur l'excitation d'une surface par une particule ou un photon. De nombreuses méthodes sont disponibles mettant en jeu les électrons, les infrarouges ou les UV. Nous nous limiterons ici à montrer les possibilités des analyses à l'aide de rayons X.

1.5.2. Conditions d'emploi des rayons X pour l'étude des surfaces

Nous considérerons le cas d'une surface homogène parfaitement plane. Ce cas peu réaliste permet de montrer le principe des méthodes d'analyse et de calcul employées, et d'indiquer les paramètres ou les ordres de grandeur des variables considérées.



1.5.2.1. Indice optique

L'indice optique d'un corps est une grandeur décrivant de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière.

Par exemple, connaissant l'indice d'un matériau, on peut calculer sa réflectivité grâce aux relations de Fresnel et la déviation au passage entre deux milieux avec celles de Descartes.

On se rappellera que, pour le domaine X, la convention est de compter les angles à partir de la surface et non, comme en visible, à partir de la normale à cette surface.

$$\text{En général : } \tilde{n} = n - i\beta.$$

La partie réelle n indique le sens et l'importance de **la réfraction de l'onde**, c'est-à-dire sa déviation au passage entre deux milieux.

La partie imaginaire $i\beta$ renseigne sur son **absorption**, c'est-à-dire l'atténuation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu considéré.

Dans le domaine visible, on trouve des matériaux d'indices très variés, c'est à dire de réfringence et d'absorption très différentes. Au contraire dans le domaine X, l'indice de tous les matériaux est toujours très légèrement inférieur à celui du vide (ce dernier étant pris par définition égal à l'unité). Etant donné le faible écart à l'unité dans le domaine X, on écrit :

$$\tilde{n} = n - \delta - i\beta$$

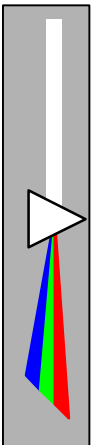
avec δ positif de l'ordre de 10^{-6} .

La valeur de β , indiquant l'adsorption, est directement liée au coefficient d'adsorption linéaire μ par la relation :

$$b = \frac{m\lambda}{2p}$$

avec : λ longueur d'onde du rayonnement.

Pendant sa propagation dans le matériau, le rayonnement est atténué exponentiellement (loi de Beer-Lambert). Une grandeur commode pour apprécier le pouvoir de pénétration du rayonnement ou l'adsorption d'un milieu est la longueur dite " profondeur de pénétration " notée $L_{1/e}$. Cette grandeur caractéristique correspond à une atténuation de $1/e$. Etant donnée la loi exponentielle d'atténuation, cette longueur vaut $1/\mu$. Elle est de quelques micromètres pour les matériaux courants dans le domaine X.



La partie réelle traduit la réfraction du corps. Pour les rayons X, on l'écrit sous la forme

$$n = 1 - \delta.$$

Dans le domaine X, le terme correctif à l'unité δ est proportionnel à la densité du matériau et au carré de la longueur d'onde :

$$d = 1.3 \times 10^{-6} r l^2$$

avec :

λ exprimée en angström

r étant la masse volumique du matériau en g/cm^3

A l'aide de cette approximation, on remarque que l'indice tend vers l'unité par valeurs inférieures lorsque λ diminue. Au passage vide-matériau, l'onde n'est donc que légèrement réfractée et vers l'interface. Remarquons que c'est l'inverse dans le domaine visible.

Ainsi, pour les rayons X, lorsque les angles deviennent de plus en plus rasants, l'onde se propage de plus en plus parallèlement à l'interface. Le cas limite θ_c , appelé angle critique, correspond à l'angle pour lequel la direction de l'onde réfractée est exactement parallèle à l'interface. La relation de Descartes donne :

$$\sin(\theta_c) = n = 1 - \delta$$

1.5.2.2. Importance de l'angle critique, incidence rasante

Pour les rayons X, cet angle critique θ_c est petit, de 1 à 30 milliradians soit quelques dixièmes de degré.

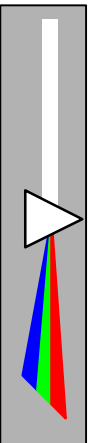
Une bonne approximation de l'angle critique est :

$$q_c = \sqrt{2d}.$$

En remplaçant δ , on obtient :

$$q_c = 1.6 \times 10^{-3} \sqrt{r l^2}$$

Pour l'angle critique θ_c , il se produit un changement de réaction du milieu vis-à-vis de l'onde. Lorsque l'angle d'attaque θ est supérieur à θ_c , l'onde est faiblement réfléchi et très peu déviée. La profondeur de pénétration dépend du coefficient d'adsorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale. Au contraire lorsque θ est inférieur à θ_c , l'onde est fortement réfléchi. La déviation est alors supérieure à celle du cas précédent et l'onde se déplace dans le matériau pratiquement parallèlement à l'interface, en restant localisée dans une épaisseur de quelques nanomètres. Une telle onde est appelée évanescente.



Pour illustrer ce phénomène, on réalise une expérience avec du cuivre avec différentes longueurs d'onde

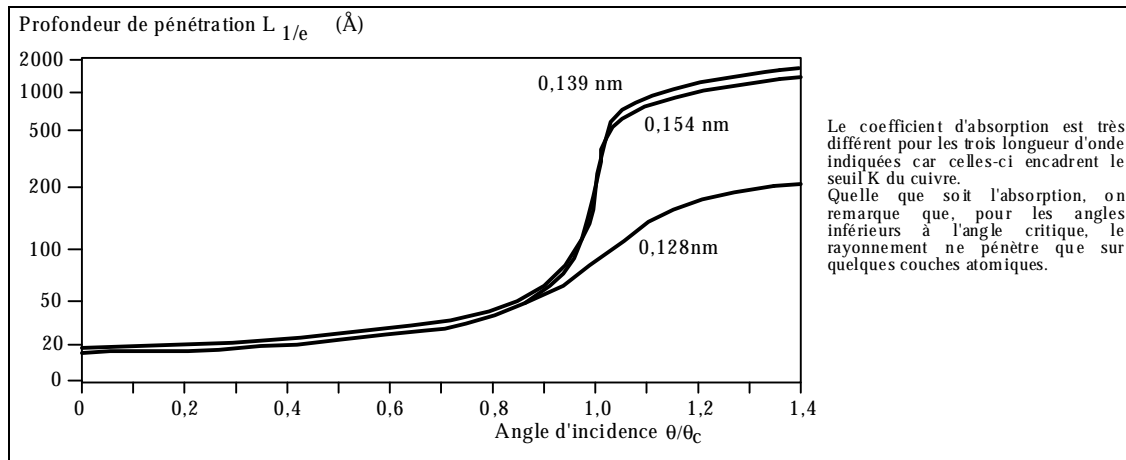


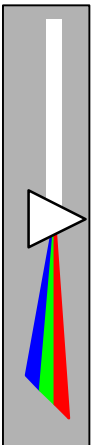
Figure 1 : Profondeur de pénétration $L_{1/e}$ du rayonnement (de 0,128; 0,139 et 0,154 nm) dans le cuivre en fonction de l'incidence.

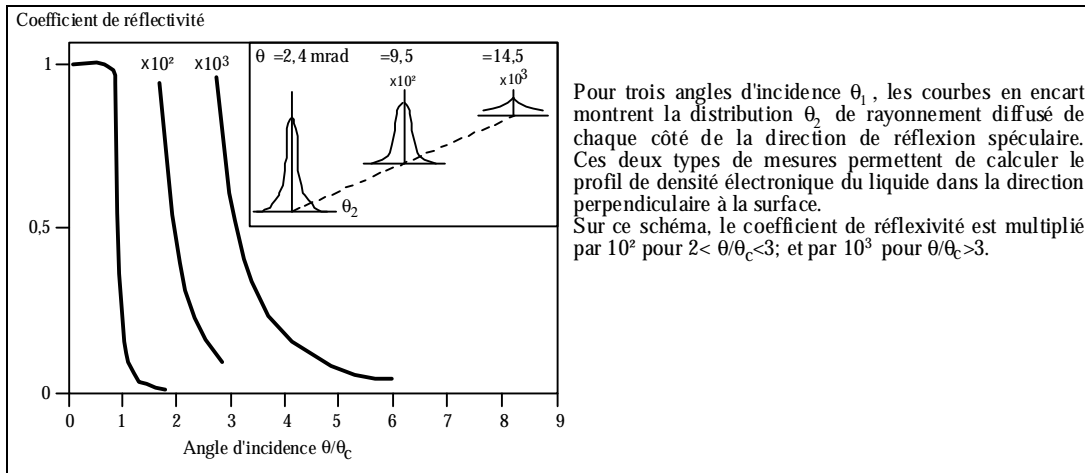
Pour montrer le rôle de l'absorption et avoir des longueurs d'atténuation très différentes, on a choisies les longueurs d'onde autour du seuil K du matériau testé. On observe ce que l'on avait prévu : tant que l'on est en dessous de l'angle critique, l'onde reste canalisée dans une couche d'une vingtaine d'angströms quel que soit le coefficient d'absorption. Au dessus de l'angle critique, la profondeur de pénétration augmente régulièrement et dépend alors du coefficient d'absorption à la longueur d'onde considérée.

Utilisation : On peut faire varier la profondeur sondée entre quelques nanomètres et quelques micromètres en ajustant l'angle d'attaque autour de l'angle critique, surtout par valeurs supérieures. Ainsi le matériau est excité préférentiellement sur l'épaisseur désirée. Ainsi, avec un matériau multicouche, on peut sonder une à une les couches. En effet, l'onde traverse la couche à étudier durant un laps de temps plus important que pour les autres couches. Ainsi, les informations relatives à la couche intéressante ressortent par rapport à celles des autres couches (voir pour plus de détails la partie concernant l'analyse chimique et l'étude texturale des couches).

1.5.2.3. Etude de la rugosité

Pour illustrer en quoi une surface réelle s'écarte de la notion de plan parfait, on montre sur la figure suivante la variation de réflectivité d'une surface liquide, ici le glycérol.





Courbes de réflectivité du glycérol liquide obtenues à 0,154 nm

Dans le cas du glycérol, les vibrations thermiques de la surface sont modélisables par une rugosité, et une forme en tangente hyperbolique pour la variation de la densité électronique perpendiculaire à la surface permet de rendre compte des résultats expérimentaux.

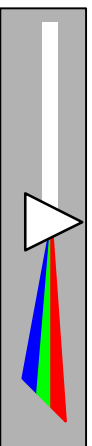
Détection des rugosités : Pour différents angles d'attaques, les courbes indiquées en encart dans la partie supérieure de la figure ci-dessus montrent les variations de flux enregistrées autour de chaque direction de réflexion spéculaire. L'intensité enregistrée dans les ailes de la courbe ne peut être calculée à l'aide des formules de Fresnel car il s'agit de **diffusion par des inhomogénéités de la couche de surface** : atomes, molécules, microrugosités ...

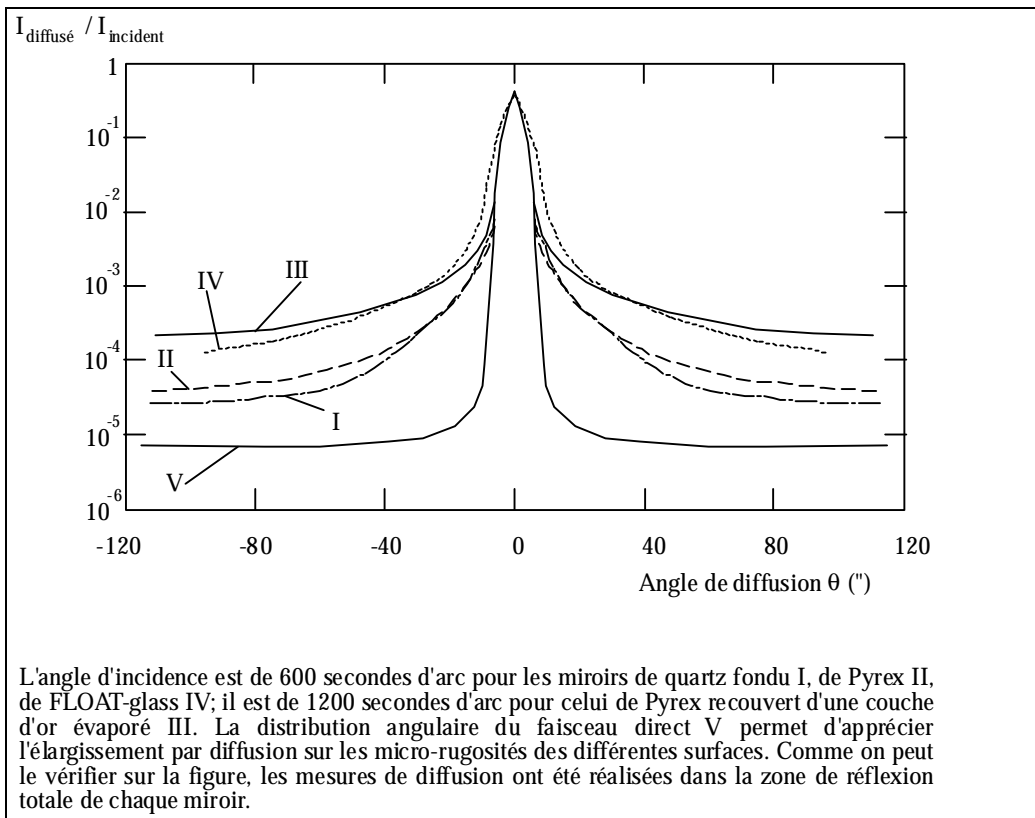
Mais en comparant les largeurs angulaires obtenues à celle de la fonction d'appareil mesurée dans le faisceau direct, on sait calculer la rugosité moyenne simulant de tels effets de diffusion.

Les expériences de diffusion doivent être réalisées à l'aide d'un faisceau étroit et de faible divergence. L'incidence du faisceau doit dépasser θ_c . Les variations de flux doivent être mesurées à partir de la direction de réflexion spéculaire et le plus loin possible dans les ailes.

La figure suivante montre une mesure de diffusion pour tester la rugosité de substrats et de couches déposées.

Puisque la réflectivité est faible au-delà de l'angle critique, les signaux recueillis sont proches du niveau de bruit des détecteurs. Pour de telles mesures, il est avantageux d'enregistrer simultanément toute la distribution angulaire des photons diffusés autour de la direction de réflexion spéculaire. C'est à présent possible grâce aux détecteurs linéaires.





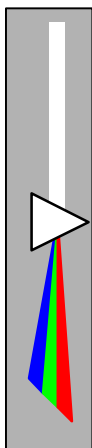
Variation angulaire de la diffusion à 0,154 nm de trois miroirs différents.

L'objet de ce chapitre est d'étudier la nature chimique et la microcristallinité des couches souvent appelée texture. La plupart des méthodes d'analyse sous rayons X classiquement employées pour les solides massifs peuvent être adaptées au cas des couches de surface. On favorise l'excitation des couches de surfaces et on ajuste l'épaisseur concernée en employant des incidences rasantes. Des appareils commerciaux sont particulièrement adaptés aux études de surface en proposant des détecteurs à localisation permettant l'enregistrement simultané des photons X émis dans un large domaine de angulaire.

1.5.3. Emploi de la diffraction

1.5.3.1. Couches amorphes et microcristallines.

Les études de textures sont employées depuis de longues années. Par exemple, dans les tôles laminées on souhaite étudier le degré de cristallinité des couches proches de la surface ainsi que l'orientation préférentielle des microcristaux et leurs contraintes. Le principe de ces méthodes dérive de la théorie de Debye-Scherrer, initialement appliquée aux poudres. Ici, l'incidence rasante permet de n'étudier que les couches les plus superficielles. Comme pour les poudres, on obtient des anneaux plus ou moins continus, dont le diamètre renseigne sur la nature et les phases des constituants. La continuité et la largeur des raies donne des indications en matière de taille des cristallites ou encore la structure amorphe de chaque constituant des couches sondées.



On doit noter que la structure cristalline des couches minces peut être sensiblement différente de celles des solides massifs ou des poudres. Par exemple, les intensités relatives des raies peuvent être modifiées par l'orientation préférentielle induite des par la croissance en couche. De plus, la croissance de couches alternées de deux matériaux peut introduire des contraintes et déplacer notablement la position angulaire des pics. Des logiciels adaptés permettent de tenir compte de ces différences par rapport aux matériaux habituels.

A titre d'exemple, considérons un échantillon de silicium qui, à partir du substrat a été recouvert successivement de couches de différents matériaux (Ta, TiN et Al). Comparons alors présent les spectres de diffraction enregistrés pour des angles de rasance de 0.5 et 1.5 degrés. L'angle le plus faible, proche de l'angle critique, ne donne que les pics de diffraction de la couche d'aluminium déposée en surface. Avec une incidence de 1.5 degré, le rayonnement pénètre plus profondément; on peut alors observer les pics de diffraction des trois matériaux et ceux du support de silicium. Le compteurs à localisation linéaire employé dans une telle étude permet la détection simultanée de plusieurs pics diffractés dans différentes directions et d'enregistrer le spectre environ cent fois plus vite qu'avec une fente à balayage.

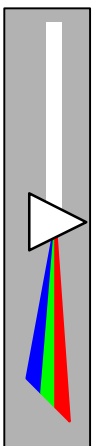
De telle méthode d'analyse sont également utilisées lors de l'étude de recuits de couches minces alternées de deux matériaux. En effet, des études cinétiques sous incidence rasante permettent de suivre la formation de composés particuliers. Par exemple, ce type de technologie est important dans les semi-conducteurs CMOS (complementary metal oxide semiconductor) pour lesquels TaSi₂ possède des propriétés conductrices intéressantes. A partir d'un dépôt constitué de couches alternées de Ta et Si, on peut optimiser et vérifier la formation de TaSi₂ par rapport à TaSi. Ainsi, on choisit le cycle de température nécessaire à la formation du composé désiré. Les modifications obtenues en fonction de la température de recuit peuvent être suivies si l'on enregistre :

- d'une part, sous incidence rasante, les franges d'interférences pour vérifier l'évolution des interfaces entre les bicouches des deux constituants initiaux,
- d'autre part, l'apparition des raies de diffraction des composés.

De la même manière, on peut également étudier l'interdiffusion entre deux couches minces pour peu que l'on ait préparé des échantillons périodiques des deux matériaux. Par exemple, on peut s'intéresser à la diffusion à l'interface de deux solides amorphes. On suit alors l'évolution des différents ordres des pics de Bragg de l'empilement, la période à prendre en compte dans la formule de Bragg étant celle choisie pour la suite de bicouches des deux matériaux déposés.

1.5.3.2. Couches cristallines et épitaxiées.

L'étude de la surface, des interfaces et des couches minces cristallines font l'objet d'un autre type d'études. Les mesures visent alors à déterminer la qualité des arrangements atomiques à la surface d'un cristal, celle des couches plus profondes ou l'ordre atomique à l'interface entre deux couches cristallines épitaxiées. Lorsque la période de deux matériaux cristallins est très proche, on sait quelquefois réaliser des multicouches épitaxiées, par exemple avec certains semi-conducteurs. Dans ce cas, le matériau obtenu est appelé super-



réseau; l'empilement possède deux périodicités à des échelles différentes : celle commune aux deux cristaux constituant se superposant à celle de l'empilement périodique des couches.

Pour étudier l'ordre atomique des premières couches de surface, on doit se placer sous une incidence proche ou inférieure à l'angle critique du matériau pour la longueur d'onde X choisie. Mais la théorie de la diffraction classique ne s'applique pas à de telles incidences pour lesquelles l'interaction entre le rayonnement et la matière est très forte. Dans la diffraction de surface, outre l'emploi de l'incidence très rasante, on doit enregistrer à la fois l'intensité et la forme des taches. Pour l'étude des couches elles-mêmes, ou des interfaces entre couches, les incidences doivent être moins rasantes afin d'assurer la profondeur de pénétration nécessaire. Deux méthodes sont principalement employées.

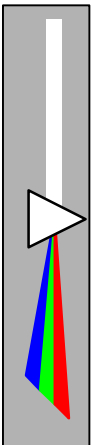
La première méthode, propre aux couches épitaxiées, est basée sur l'étude des pics de diffraction dus à la double périodicité présente dans ces matériaux. En fait, la maille cristalline est déformée aux interfaces à cause de la légère différence des paramètres de maille des deux matériaux épitaxiés. La connaissance des contraintes sur les mailles atomiques est importante car elles sont ajustées lors des dépôts afin d'obtenir des propriétés physiques particulières aux super-réseaux. Ces études par diffraction sont possibles avec un tube X classique, mais nécessitent un faisceau monochromatique et très parallèle. Cela est obtenu à l'aide de réflexions successives sur plusieurs cristaux parfaits.

La deuxième méthode est basée sur la topographie par réflexion (méthode dite de Berg-Barrett). Avec une résolution spatiale de quelques micromètres, elle permet de détecter et de localiser des défauts tels que des dislocations ou des zones de contraintes. Comme toutes les méthodes de topographie, elle ne s'applique qu'aux réseaux quasi parfaits et ne convient donc qu'aux couches de bonne qualité cristallographique ou aux interfaces entre deux couches épitaxiées. Cette méthode, très importante pour la micro-électronique, se développe surtout avec les sources synchrotron car les flux importants permettent de travailler avec des ondes quasi planes qui facilitent les interprétations.

L'échantillon est éclairé sur toute la surface à tester et il est orienté pour obtenir sous incidence assez rasante une réflexion de Bragg sur des plans cristallins du matériau à étudier. Une plaque photo enregistre l'intensité réfléchie. A chaque point de la plaque correspond un point de la surface de l'échantillon. Un échantillon parfait donnerait une tache de noircissement uniforme puisqu'avec un cristal parfait l'intensité d'une onde plane incidente serait uniformément réfléchie. Par contre, chaque défaut déforme localement le réseau cristallin et provoque une variation de l'intensité réfléchie, ce qui apparaît comme un changement local de noircissement de la plaque photo. Parmi les méthodes de caractérisation employant des rayons X, la topographie est l'une des seules à donner des informations locales avec une bonne résolution.

1.5.4. Conclusion.

Nous venons de voir que l'emploi des rayons X sous incidence rasante permet de caractériser des surfaces, des interfaces et des épaisseurs de couches ou de multicouches. Les méthodes indiquées sont applicables à des matériaux très variés, qu'ils soient amorphes



ou cristallins. En outre, avec le même type d'appareils, on peut étudier le degré de cristallisation et la composition chimique des différentes phases présentes. Dans son principe, l'appareil de base est semblable aux spectrogoniomètres à tubes à rayons X classiques, mais le système doit être parfaitement adapté au travail sous incidence rasante ce qui suppose des possibilités de rotation, d'orientation et d'alignement soignés. Pour la détection, il est avantageux d'employer un détecteur à localisation linéaire. Il évite de balayer le spectre puisqu'il peut recueillir simultanément tous les photons diffractés, diffusés ou émis par fluorescence. Cela permet un gain de temps considérable et améliore la statistique. Par ailleurs, on minimise aussi les effets des variations de flux dues aux instabilités d'émission de la source de rayons X.

Le travail sous incidence rasante est indispensable pour favoriser la collection des informations venant des premières couches de surface. La variation d'incidence permet de faire varier l'épaisseur sondée. Lorsque l'incidence est de l'ordre de 0.1 degré, on ne sonde que les toutes premières couches atomiques de la surface, mais on peut sonder jusqu'à plusieurs micromètres lorsque l'incidence devient de moins en moins rasante. Les tests sont non destructifs et le plus souvent peuvent être réalisés à l'air. Ils ne nécessitent pas de préparation d'échantillons ultraminces et transparents comme en microscopie ou en diffraction d'électrons par transmission. En revanche, les surfaces à tester doivent être d'autant plus longues et planes que l'incidence doit être rasante. Une longueur supérieure à 10 mm est le plus souvent souhaitable.

Pour caractériser des interfaces et mesurer des épaisseurs de couches à l'aide de rayons X sous incidence rasante, on doit comparer les mesures de réflectivité et de diffusion à des courbes théoriques calculées à l'aide de modèles.

Enfin, pour la caractérisation des rugosités, les tests de réflectivité permettent de déduire une valeur moyenne supposant une distribution gaussienne des tailles des défauts. Les méthodes mécaniques par stylet et les interféromètres modernes dits profilomètres donnent des informations plus complètes (distribution des fréquences spatiales, des pentes, distances d'autocorrélation...), mais les mesures sont très locales et limitées à la seule étude des surfaces. L'avantage incontestable des rayons X est leur possibilité d'explorer une large gamme d'épaisseurs.

