

CHAPITRE 3

DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES SOLIDES

Pr. A. Belayachi
Université Mohammed V - Agdal Faculté
des Sciences Rabat
Département de Physique - L.P.M
belayach@fsr.ac.ma

1. Etude de la diffraction cristalline

1.1 Condition de diffraction par les réseaux

• Les distances interatomiques d_i typiques dans un solide sont de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Pour sonder la structure microscopique d'un solide à l'aide d'une **onde électromagnétique**, il faut que sa longueur d'onde soit du même ordre de grandeur, ce qui correspond à une énergie:

$$\mathcal{E} = \hbar\omega = \frac{hc}{d_i} \approx 12,3 \text{ keV}$$

De telles valeurs sont caractéristiques des énergies des rayons X.

● **La diffraction des rayons X par un réseau rigide et périodique d'atomes ou d'ions révèle leurs positions à l'intérieur de la structure. Il existe deux méthodes qui permettent d'étudier la diffraction des rayons X par une structure périodique. Elles sont dues à Bragg et à von Laue.**

● **L'approche de Bragg (1890-1971) est d'usage courant chez les cristallographes spécialistes des rayons X mais celle de von Laue (1879-1960) qui exploite le réseau réciproque est plus proche de la théorie moderne de la physique de l'état solide. On montrera que les deux façons sont parfaitement équivalentes.**

1.2 Le faisceau incident

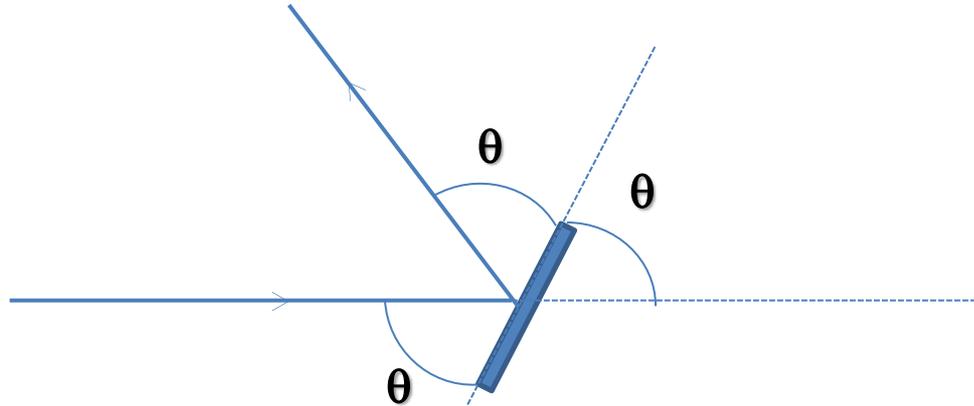
D'autres rayonnements que les rayons X peuvent être utilisés pour étudier les structures cristallines comme les **neutrons** et les **électrons**. Le contrôle de l'énergie d'un faisceau de neutrons ou d'électrons permet de déterminer la **longueur d'onde**. Si on appelle M_n la masse d'un neutron et m_e la masse de l'électron on peut écrire:

$$\mathcal{E}_n = \frac{h^2 \lambda_n^2}{2M_n} \iff \lambda_n (\text{\AA}) \approx \frac{0,28}{\sqrt{\mathcal{E}_n (\text{eV})}}$$

$$\mathcal{E}_e = \frac{h^2 \lambda_e^2}{2m_e} \iff \lambda_e (\text{\AA}) \approx \frac{12}{\sqrt{\mathcal{E}_e (\text{eV})}}$$

Dans ce qui suit on se limitera à la diffraction des rayons X, des exemples simples sur la diffraction des neutrons et des électrons sont donnés dans la série de travaux dirigés.

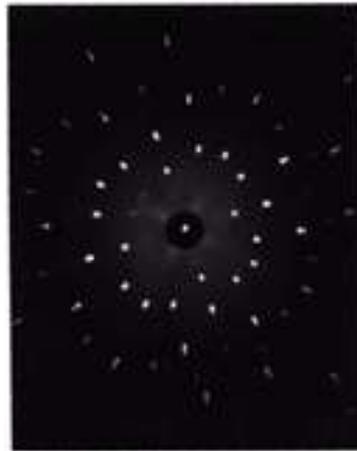
1.3 Observation de la diffraction des rayons X par un réseau



Lorsqu'on éclaire un cristal avec un faisceau incident de rayons X la lumière n'est diffractée que pour des angles θ bien définis. Le diagramme des raies de diffraction dépend de la technique expérimentale utilisée (TP cours 3).

1.3.1 Méthode de Laue

Un monocristal est maintenu immobile dans un faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal diffracte seulement les ondes pour lesquelles la loi de Bragg est vérifiée (**TP cours 3**).

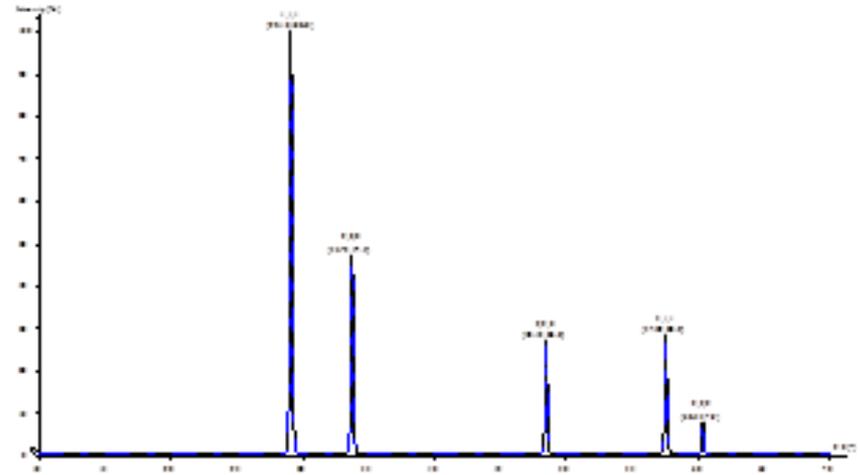
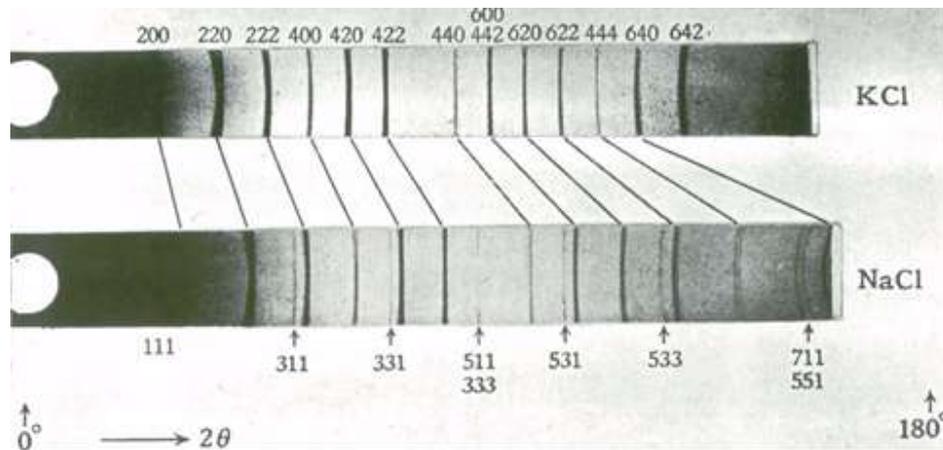


1.3.2 Méthode du cristal tournant

On fait tourner un monocristal autour d'un axe situé sur le trajet d'un faisceau monochromatique de rayons X ou de neutrons (**TP cours 3**).

1.3.3 Méthode des poudres

Le rayonnement utilisé est un faisceau monochromatique des rayons X. L'échantillon est constitué de grains fins déposés sur une lame de verre ou dans un tube capillaire. La méthode des poudres comprend deux variantes: la chambre de **Debye-Sherrer** et le **diffractomètre à poudre (TP cours 3)**.

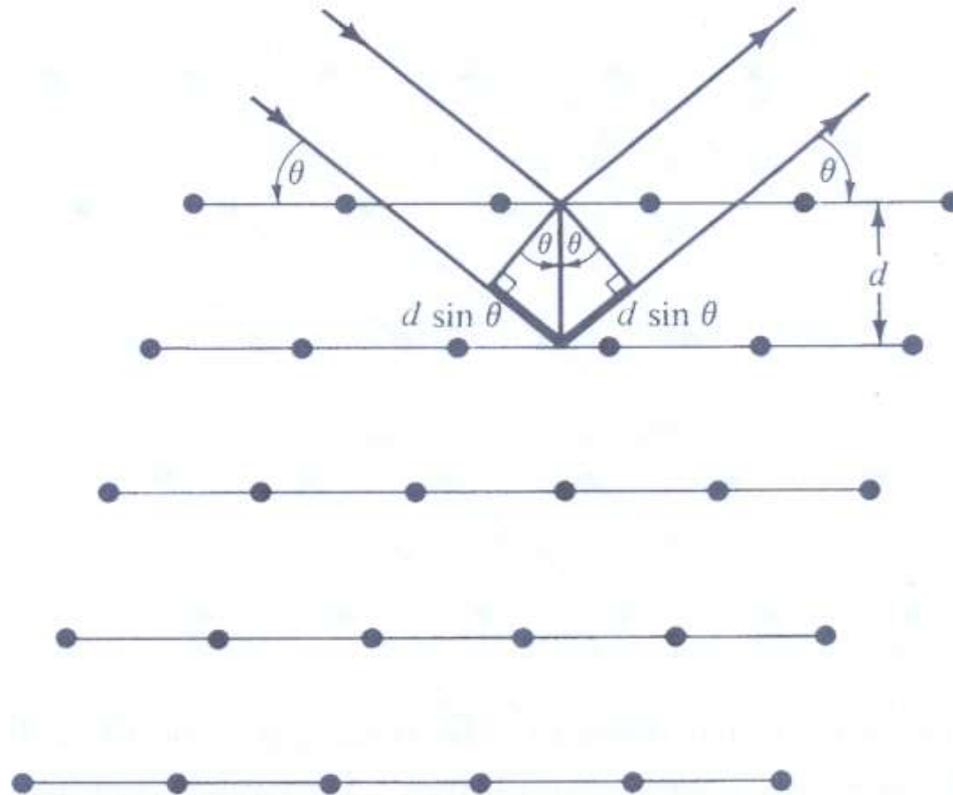


Comment est produit un diagramme de diffraction de poudre (TP cours 3)?

2. Formulation de Bragg de la diffraction des rayons X

W. L. Bragg expliqua la diffraction des rayons X en considérant un cristal comme composé de plans réticulaires parallèles **semi-réfléchissant** caractérisés par leurs indices de Miller et séparés d'une distance $d(h,k,l)$. Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient que:

- ① les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan;
- ② les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive.



Réflexion de Bragg à partir d'une famille particulière de plans réticulaires séparés par une distance d . Les rayons incidents et diffractés sont représentés pour les deux plans voisins.

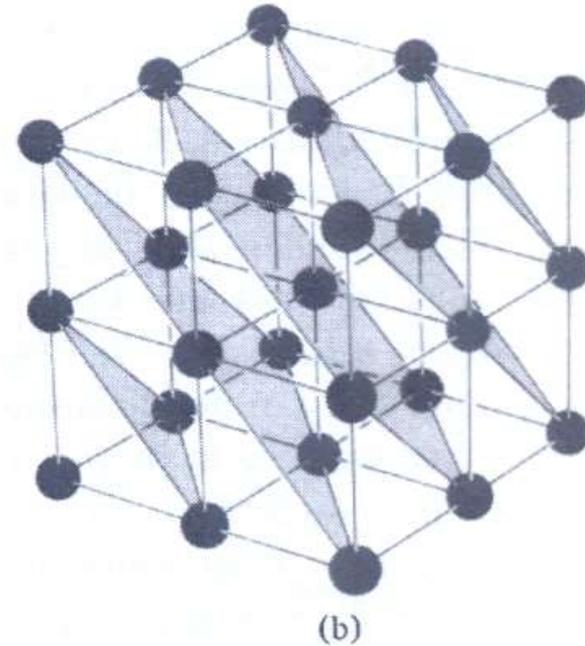
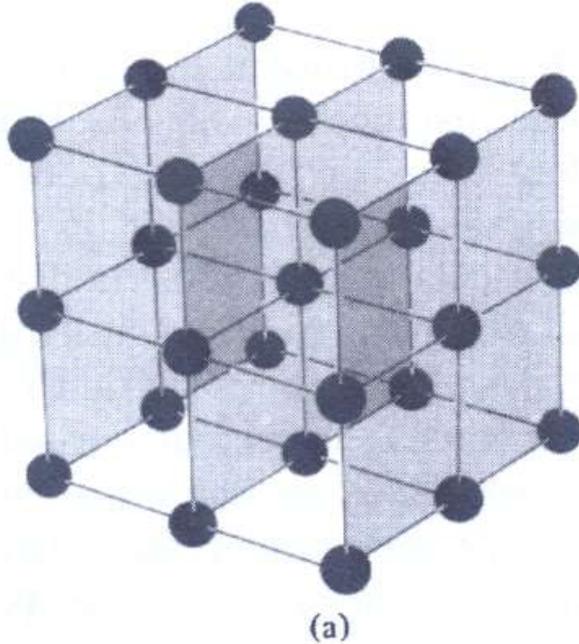
La différence de marche entre deux rayons est égale à $2d\sin\theta$ où θ est l'angle d'incidence mesuré de manière conventionnelle, à partir du plan de réflexion plutôt qu'à partir de la normale à ce plan comme c'est le cas en optique classique.

Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être un multiple de la longueur d'onde:

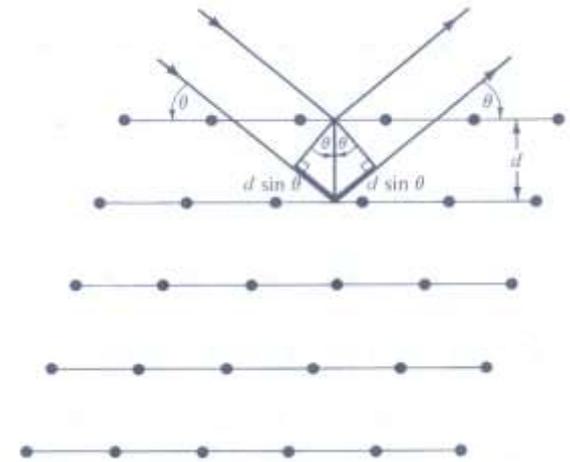
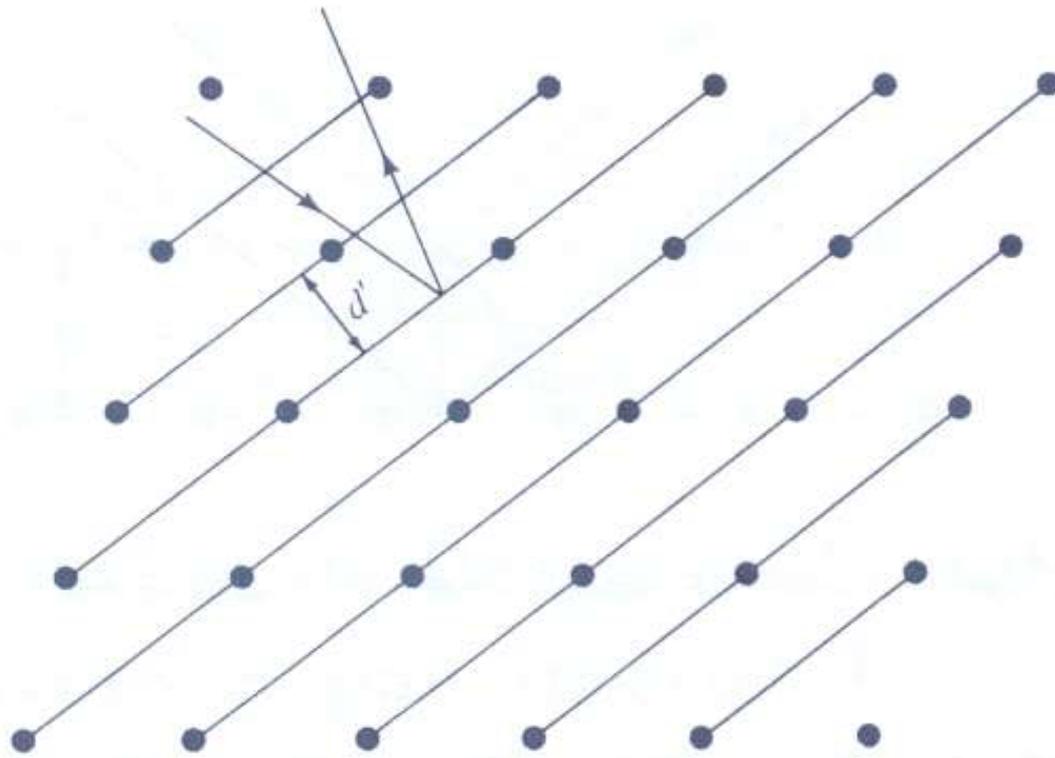
$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

L'entier n est appelé ordre de la réflexion correspondante.

Pour un faisceau donné on peut non seulement observer des réflexions d'ordre plus élevé à partir d'un ensemble donné de plans, mais il faut savoir qu'il existe de nombreuses façons de décomposer le cristal en plans chacune d'elles produisant de nouvelles réflexions.



Quelques plans (ambrés) d'un réseau de Bravais cubique simple; (a) et (b) montrent deux manières différentes de représenter le réseau en tant que famille de plans réticulaires.



La même portion du réseau de Bravais sur les deux figures avec une décomposition différente en plans réticulaires. Le rayon incident est le même mais les directions des rayons diffractés sont différentes. Des réflexions sont possibles, en général, quelle que soit la manière de décomposer le réseau en plans.

3. Formulation de von Laue de la diffraction des rayons X

Dans cette formulation on considère le cristal comme composé d'objets microscopiques identiques placés sur les sites \vec{R} d'un réseau de Bravais chacun pouvant réémettre le rayonnement incident dans toutes les directions. Des pics aigus sont observés seulement dans des directions et pour des longueurs d'ondes pour lesquelles les rayons diffusés par tous les points du réseau interfèrent de manière constructive.

Comment évaluer la différence de marche?

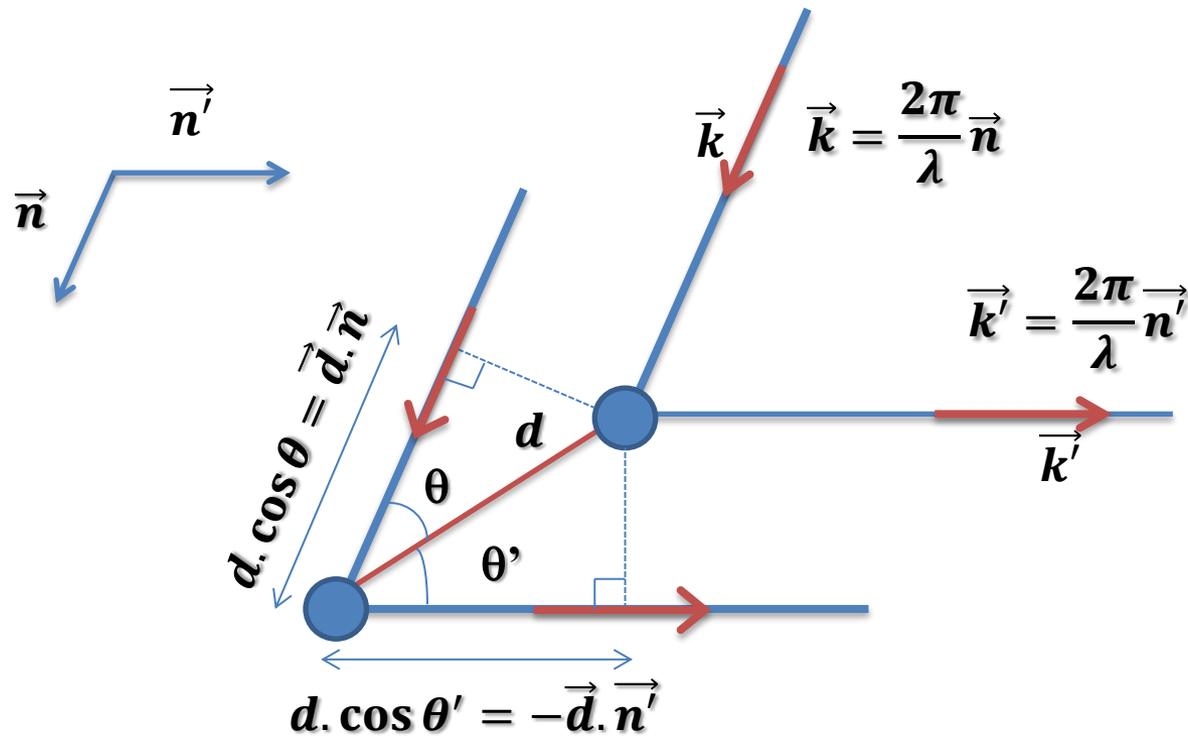


Illustration de la différence de marche entre deux rayons diffusés par deux points séparés par une distance d .

D'après la figure précédente, la différence de marche totale entre les deux rayons est:

$$\delta = d \cdot \cos\theta + d \cdot \cos\theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')$$

La condition d'interférence constructive est que d soit un multiple entier de la longueur d'onde, il existe un entier naturel $m \in \mathbb{N}$ tel que:

$$\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') = m \cdot \lambda$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

La condition doit être valable pour tous les vecteurs \vec{d} , c'est-à-dire pour les nœuds du réseau de Bravais, donc pour tout vecteur de translation \vec{R} du réseau, d'où:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1$$

Donc le vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ est un vecteur du réseau réciproque.

Il existe un vecteur \vec{G}' du réseau réciproque tel que:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}'$$

$$\vec{k}' - \vec{k} = -\vec{G}'$$

On pose $-\vec{G}' = \vec{G}$, ce qui donne:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

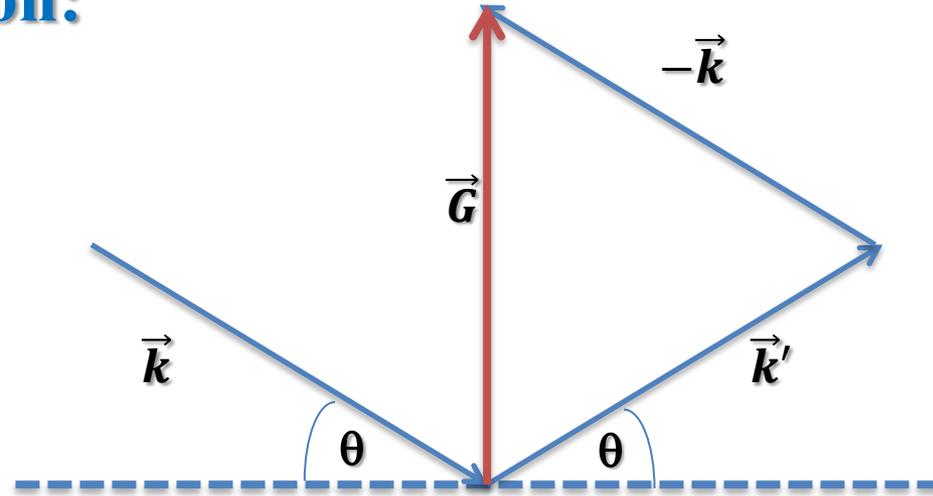
Dans une telle réflexion l'échantillon cristallin recule avec une quantité de mouvement $-\hbar\vec{G}$, ce qui permet à la quantité de mouvement totale $\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{G}$ du système (cristal + photon) de rester égale à $\hbar\vec{k}$ du système dans l'état initial avec le cristal au repos.

4. Equivalence des formulations de Bragg et von Laue

L'équivalence de deux critères d'obtention d'une interférence constructive de rayons X par un cristal découle de la relation entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles des plans du réseau direct. Supposons que les vecteurs d'onde incident et diffusé, \vec{k} et \vec{k}' , satisfont à la condition de Laue:

- $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}(h, k, l)$
- $\vec{G}(h, k, l)$ est **perpendiculaire** au plan (h, k, l) ;
- $k' = k = \frac{2\pi}{\lambda}$;
- les vecteurs d'onde \vec{k}' et \vec{k} font le même angle θ avec le plan (h, k, l) .

D'où la construction:



De plus:

$$G = \frac{2\pi n}{d}$$

$$G = 2 \cdot k \cdot \sin\theta$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

On en déduit:

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

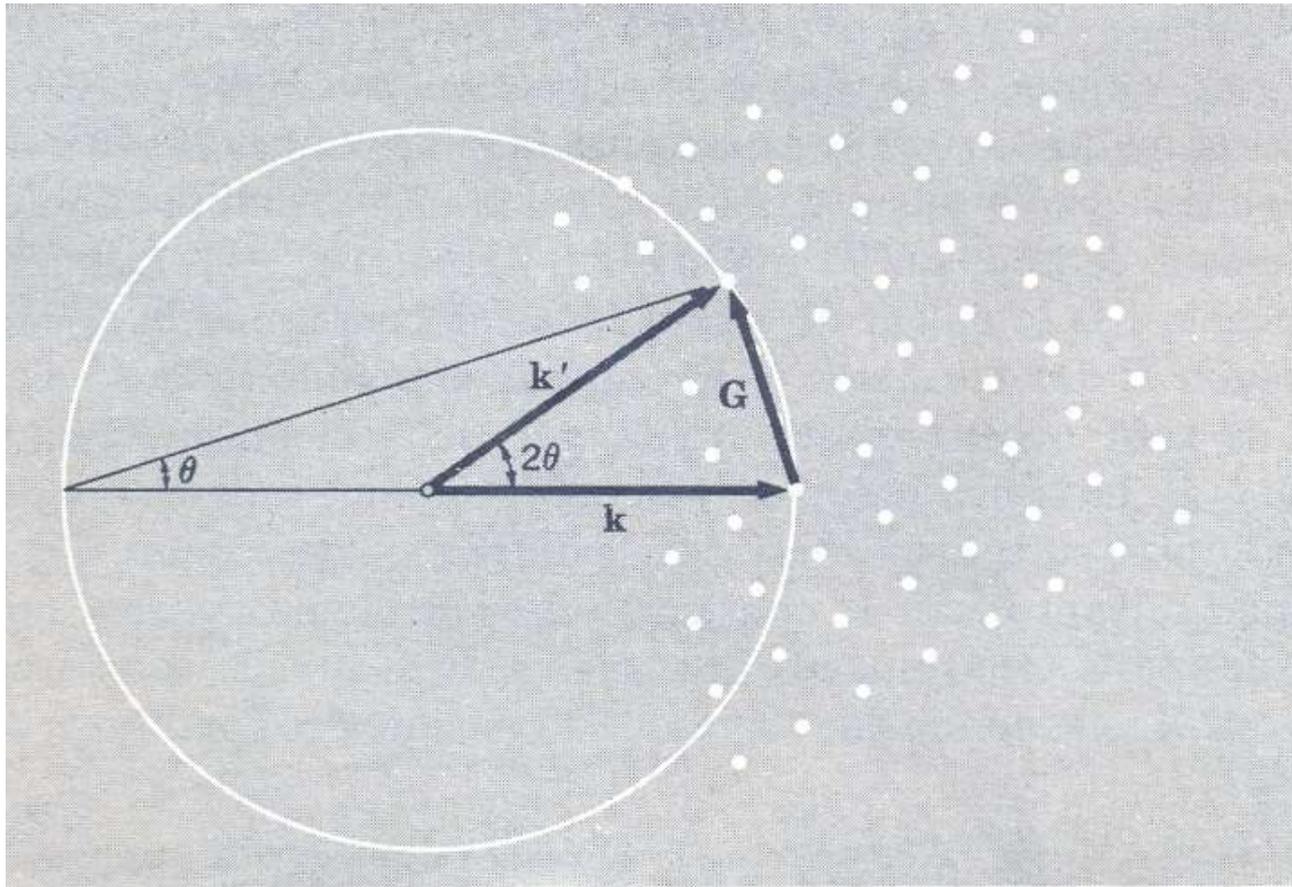
Qui est la condition de Bragg.

5. Construction d'Ewald

Dans l'espace de Fourier des vecteurs d'onde, les deux règles suivantes:

- ◆ $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}(h, k, l)$
- ◆ $k' = k$

peuvent se présenter géométriquement. Etant donné un vecteur d'onde incident \vec{k} , on trace une sphère autour du vecteur \vec{k} centrée sur l'origine de \vec{k} comme le montre la figure ci-dessous.



Des pics de diffraction correspondants à des vecteurs de réseau réciproques \vec{G} seront observés si et seulement si \vec{G} donne un point du réseau réciproque situé à la surface de la sphère. Un tel vecteur est indiqué sur la figure, ainsi que le vecteur d'onde \vec{k}' du rayon de Bragg réfléchi.

Reprenons la condition de diffraction:

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

$$\vec{k}' = \vec{G} + \vec{k}$$

On élève la relation au carré, on obtient alors:

$$k'^2 = G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2$$

Puisque $k' = k$, on obtient:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

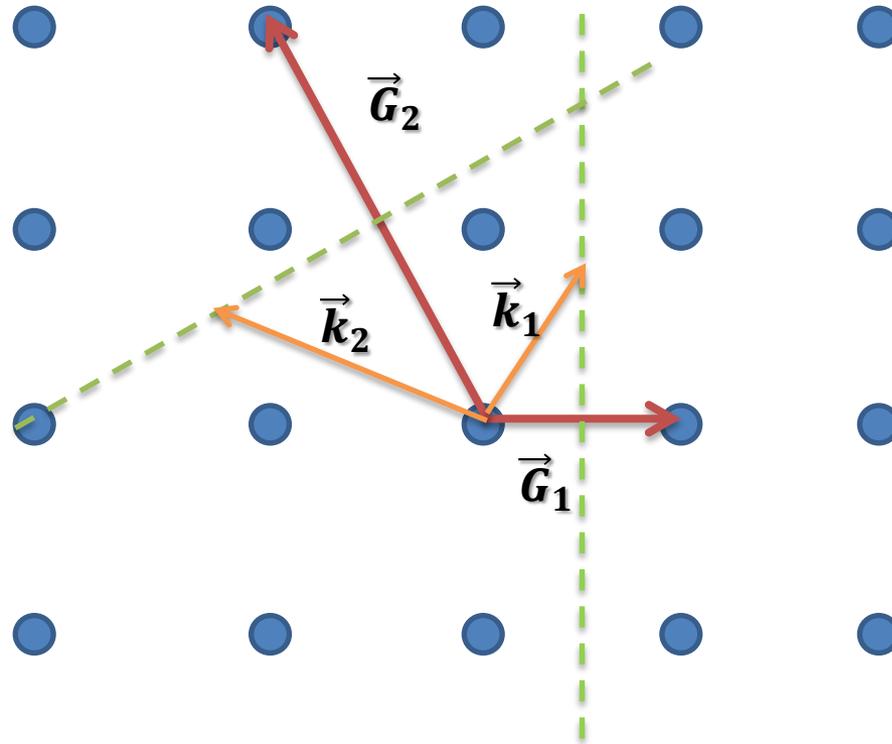
On remplace le vecteur \vec{G} par $-\vec{G}$ (si \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque $-\vec{G}$ l'est aussi), la relation précédente s'écrit alors:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Qu'on peut écrire sous la forme:

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G} \right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G} \right)^2$$

Si on construit le plan perpendiculaire au vecteur \vec{G} en son milieu, tout vecteur \vec{k} amené de l'origine à ce plan satisfera à la condition de diffraction de Bragg. Le plan ainsi décrit forme une partie de la frontière d'une zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine.



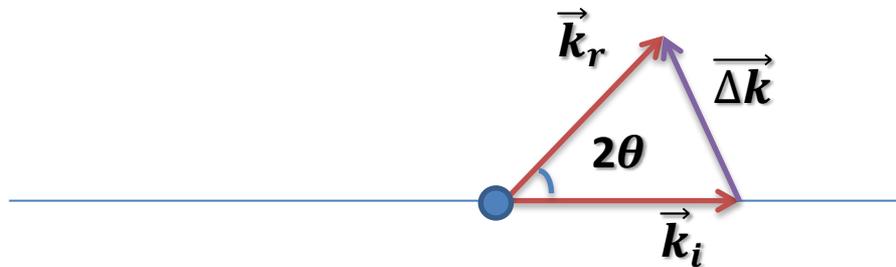
Les vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_2 satisfont tous les deux la condition de Bragg car pour les deux :

$$\vec{k}_i \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G}_i \right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G}_i \right)^2$$

6. Amplitude diffusée et facteur de structure

6.1 Diffusion par une particule chargée

Considérons un électron de charge e et de rayon r_p éclairé par une onde électromagnétique de longueur d'onde λ de vecteur d'onde incident \vec{k}_i d'intensité incidente I_0 .



L'intensité diffusée par unité d'angle solide est donnée par:

$$I = I_0 \cdot r_p^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

On pose:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

L'amplitude diffusée rapportée à l'amplitude de l'onde incidente appelée facteur de **Thomson** est donnée par:

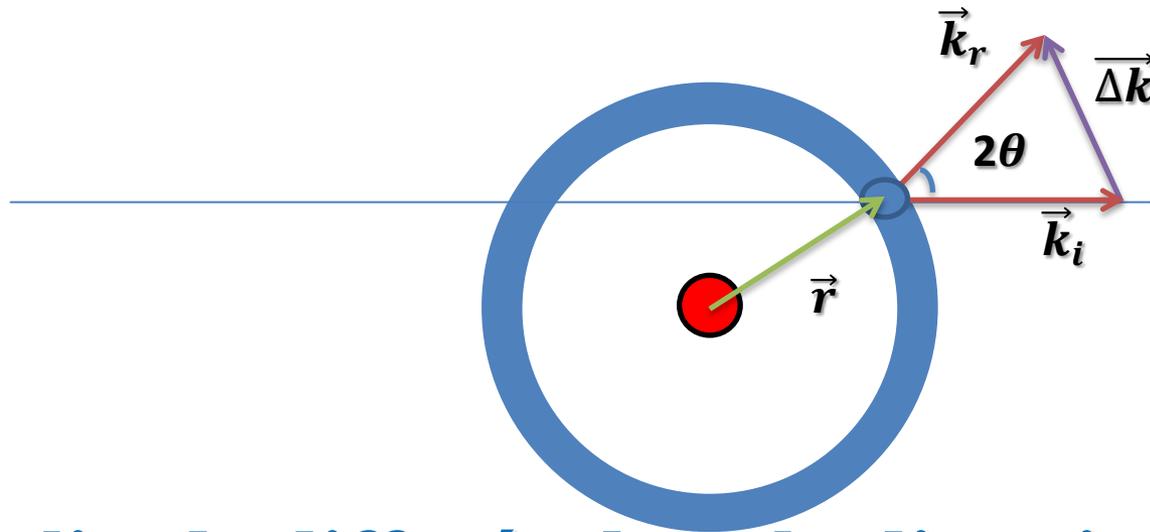
$$T(2\theta) = \sqrt{\frac{I}{I_0}} = r_p \sqrt{P(2\theta)}$$

6.2 Diffusion par un atome

Les électrons de l'atome sont en mouvement et sont liés à l'atome. Dans les résultats du paragraphe précédent on remplace l'électron ponctuel par l'élément de charge:

$$dq = \rho(\vec{r}) \cdot dV$$

$\rho(\vec{r})$: étant la densité de charge électronique;
 dV : élément de volume.



L'amplitude diffusée dans la direction θ par unité de volume est :

$$A_{dV} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot \exp(i\varphi)$$

φ : déphasage introduit par le fait que les émissions de chaque électrons sont cohérentes.

$$\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = 2\pi \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}$$

L'amplitude diffusée par l'atome s'écrit:

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot \int_{\text{atome}} \left(\rho(\vec{r}) \cdot \exp(2i\pi\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \right) \cdot dV$$

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot T(2\theta) \cdot f_a$$

f_a : est la transformée de Fourier de la densité électronique. On appelle pouvoir diffusant de l'atome la grandeur **f** définie par:

$$f = T(2\theta) \cdot f_a$$

L'amplitude diffusée par l'atome s'écrit alors:

$$A_{\text{atome}} = \sqrt{I_0} \cdot f$$

6.3 Diffusion par un cristal

L'amplitude diffractée par le cristal sera celle de de l'ensemble des atomes constituant le cristal. Elle est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal.

On considère le cristal comme la répétition à trois dimensions d'une maille contenant plusieurs motifs.

On note:

\vec{r}_j : la position du $j^{\text{ème}}$ atome par rapport à l'origine de la maille.

\vec{r}_n : la position de la $n^{\text{ème}}$ maille par rapport à l'origine du cristal.

L'amplitude diffusée par le cristal s'écrit alors:

$$A_{cristal} = \int_{cristal} A_{atome}$$

$$A_{cristal} = \sqrt{I_0} \int_{cristal} f \left[\exp \left(2i\pi \left(\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_n) \right) \right) \right] \cdot dV$$

$$A_{cristal} = \sqrt{I_0} F(\Delta\vec{k}) \cdot L(\Delta\vec{k})$$

$$F(\Delta\vec{k}) = \int_{cristal} f \left[\exp \left(2i\pi \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j \right) \right] \cdot dV$$

$F(\Delta\vec{k})$ est appelé facteur de structure, il représente la contribution d'une maille à l'amplitude diffusée.

Le facteur de structure représente aussi le nombre fictif d'électrons que contiendrait la maille pour reproduire l'amplitude diffractée dans la direction \vec{k}_r .

$L(\Delta\vec{k})$: est appelé facteur de forme, il est lié à la taille du cristal.

La condition de diffraction est:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} (h, k, l)$$

\vec{G} étant un vecteur du réseau réciproque. On montre que l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit sous la forme:

$$A = C \cdot m \cdot L \cdot P \cdot A \frac{\Omega}{V_{\text{maille}}^2} \|\mathcal{F}(h, k, l)\|^2$$

C : Constante incluant le rayonnement primaire ;

m : la multiplicité égale au nombre de feuilles de plans donnant lieu à la même diffraction ;

L : facteur de Lorentz ;

P : facteur de polarisation ;

A : Constante d'absorption par l'échantillon ;

Ω : Volume de l'échantillon ;

$\mathcal{F}(h, k, l)$: facteur de structure corrigé.

6.4 Facteur de structure

Le facteur de structure $\mathcal{F}(h, k, l)$, appelé facteur de structure de la **base** ou **motif**, est défini par (TP cours 3):

$$\mathcal{F}(h, k, l) = \sum_{j=1}^{j=n} f_j \exp[-2i\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]$$

n : nombre d'atomes de la base;

f_j : appelé facteur de forme atomique qui dépend de la structure électronique de l'atome considéré et dont les valeurs se trouvent dans les tables internationales de diffraction des rayons X;

x_j, y_j et z_j : les coordonnées de l'atome j dans la maille;

h, k, l : les indices de Miller du plan considéré;

exp : désigne la fonction exponentielle.

Notons que $\mathcal{F}(h, k, l)$ est un nombre complexe, l'amplitude qui est réelle dépend du module de $\mathcal{F}(h, k, l)$.

On appelle extinctions systématiques les valeurs (h, k, l) qui annulent le facteur de structure $\mathcal{F}(h, k, l)$. Elle renseignent sur le mode d'un réseau P, I, C ou F.

Par exemple la base de la structure cubique centré du métal sodium rapportée à la maille cubique comprend deux atomes à 000 et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, on obtient:

$$\mathcal{F}(h, k, l) = f_{Na}(1 + \exp[-i\pi(h + k + l)])$$

En **pratique** on s'intéresse au **zéros** de $\mathcal{F}(h, k, l)$, ce qui permet de déterminer les plans (h, k, l) dont l'intensité de réflexion est nulle (**TP cours 3**).

– $\mathcal{F}(h, k, l) = 0$ si et seulement si $h + k + l$ est **impair**.

– $\mathcal{F}(h, k, l) = 2f_{Na}$ si et seulement si $h + k + l$ est **pair**.

(110)

(200)

(211)

(220)

(310)

(222)

(321)