

TRAVAUX AVANCÉS DE PHYSIQUE

RAYONS-X

- BUTS:**
- Se familiariser avec la technique des rayons-x et les concepts qui y sont liés: réseau réciproque, facteur de structure, facteur de forme.
 - Étudier les spectres rayons-X de poudres, pastilles et couches minces.
 - Identifier une substance inconnue.

La diffraction des rayons-x permet, entre autres, de déterminer la structure cristalline des composés ayant une densité électronique périodique. Voyons d'abord les différentes composantes du montage que vous utiliserez.

Il s'agit d'un diffractomètre de la compagnie Philips. Il est composé d'une source de rayons-x, d'une chambre où les échantillons seront déposés et d'un détecteur qui enregistrera l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition de données se fera sur ordinateur grâce à un logiciel réalisé en langage de programmation graphique.

La source de rayons-x est une cible de cuivre bombardée par des électrons. Ces électrons sont émis par un filament de tungstène dans lequel circulera $\approx 14 \text{ mA}$ et sont ensuite accélérés par un potentiel de 40 kV . Environ 2% des électrons émis contribueront à exciter le cuivre, le reste sera perdu en chaleur. Cela explique que le refroidissement à l'eau doit fonctionner lors des manipulations. En se désexcitant, le cuivre pourra émettre trois longueurs d'onde dans les rayons-x:

$$K_{\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta} \approx 1.39 \text{ \AA}$$

La troisième sera filtrée de sorte que seules les deux raies K_{α} frapperont l'échantillon. La raie $K\alpha_1$ est environ deux fois plus intense que la raie $K\alpha_2$. La valeur pondérée est 1.5418 \AA .

Les échantillons, sous forme de poudre, seront déposés sur une lamelle de verre et l'adhésion est assurée par de la graisse à vide. La détection se fait par un compteur proportionnel, c'est-à-dire par ionisation de gaz dans une enceinte scellée.

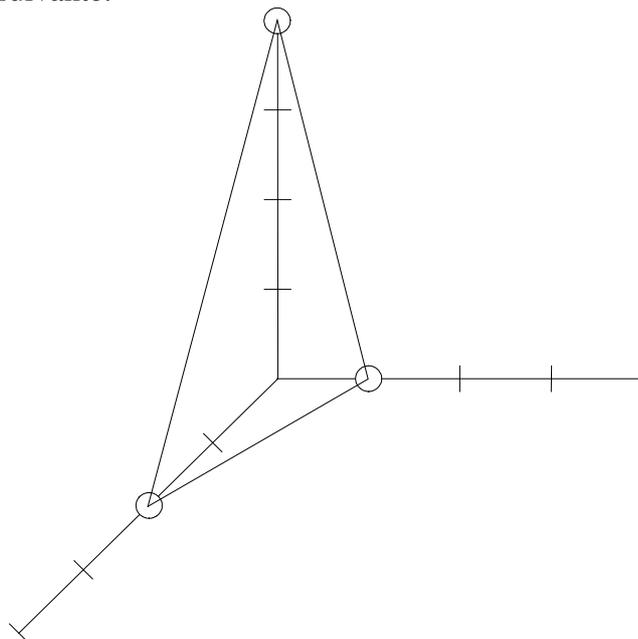
THÉORIE

Dans les solides, les différents atomes se positionnent de manière à minimiser leur énergie. Des structures cristallines apparaissent, c'est-à-dire des structures périodiques. On connaît les structures suivantes:

triclinique
monoclinique
orthorhombique
quadratique (tetragonal en anglais)
cubique
hexagonal
rhomboédrique (trigonal en anglais)

Notons que certaines structures contiennent plusieurs types. Par exemple, on retrouve les structures cubiques simples, à corps centré ou à faces centrées.

Une manière utile de travailler est de définir des Indices de Miller (hkl). Ces indices sont déterminés de la manière suivante:



Soit un système d'axes qui relie les atomes identiques d'un cristal et trois atomes qui coupent ces axes à des positions bien définies (2, 1 et 4 dans notre exemple). On prend l'inverse de ces nombres (1/2, 1 et 1/4) puis on trouve les plus petits entiers conservant le même rapport, i.e. (2, 4, 1). Le plan montré ci-haut est nommé $h=2, k=4, l=1$ ou encore $(hkl) = (241)$.

La diffraction provient de ces plans d'atomes. La lumière frappe deux plans successifs et subit une interférence. L'interférence est constructive lorsque la relation suivante est respectée: c'est la loi de Bragg où

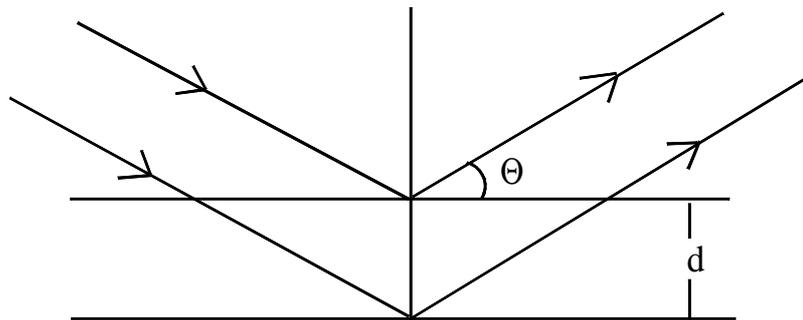
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d : distance entre les plans d'atomes

θ : angle d'incidence

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde.



Pour chaque type de réseau, il existe une équation reliant la distance d aux paramètres a, b et c du réseau ainsi qu'aux indices de Miller d'une famille de plans. Dans le cas d'une structure cubique, la distance d est donnée par:

$$\frac{d_{hkl}}{a} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

où a est le paramètre de réseau dans les mêmes unités que d . Chaque ensemble de valeurs, h, k, l donnera lieu à une raie lorsqu'on varie θ . L'intensité de chaque raie dépend (entre autres) du facteur de structure correspondant. Notons que le facteur de structure est défini par:

$$S_G = \sum_z f_z \exp(-i \vec{G} \cdot \vec{r}_z)$$

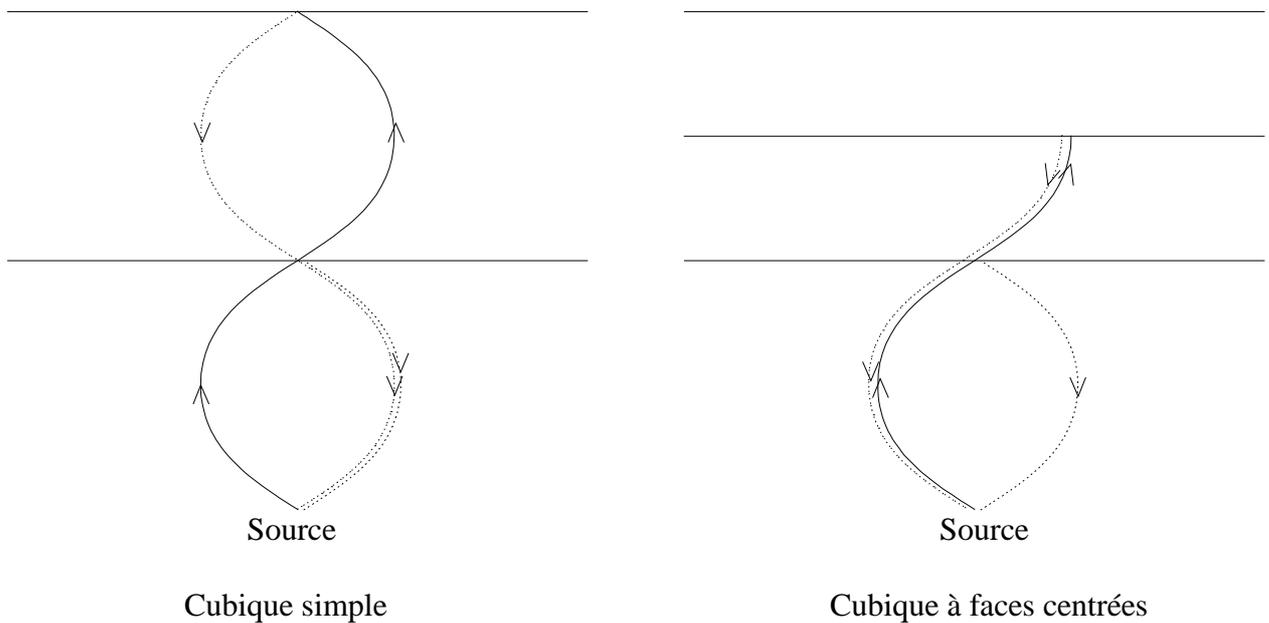
G : vecteur du réseau réciproque
 r : vecteur du réseau direct
 z : atomes de la cellule unité
 f_z : facteur de forme atomique

Or, l'amplitude de diffraction est reliée au facteur de structure par la relation:

$$F_G = NS_G$$

N : nombre de cellules

Prenez connaissance des d_{hkl} et des S_G pour les différentes structures et rappelez les résultats des structures les plus importantes dans votre rapport. Pour certains indices de Miller, le facteur de structure s'annulera et l'amplitude de diffraction sera nulle. Par exemple, certains pics correspondant à certains indices de Miller seront présents sur le diagramme d'un cubique simple mais seront absents sur le diagramme d'un cubique à faces centrées. Il est possible de visualiser cela sur le diagramme suivant:



Dans le cas du cubique simple, le rayon réfléchi par le deuxième plan est en phase avec celui qui est réfléchi par le premier plan. C'est une interférence constructive. En intercalant un plan, on voit que les deux rayons en question sont en antiphase, il y aura donc une interférence destructive.

D'autre part, l'intensité des pics est aussi influencée par la multiplicité m des plans, qu'elle soit accidentelle ou non et par l'angle de la diffusion grâce à divers effets géométriques. On peut montrer (e.g. réf. 3, p.124-132) que l'intensité finale sera proportionnelle à

$$F_G^2 m \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

Discutez avec le moniteur des détails de ces différents facteurs.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

D'abord, le moniteur vous renseignera sur le fonctionnement de l'appareil à rayons-X et ses dispositifs de sécurité.

Cet appareil utilise la méthode de diffraction sur des poudres, ce qui nous assure de la présence de tous les plans cristallins. L'acquisition des résultats se fera entre 10° et 70° (2θ). Pour des angles plus petits que 10° , la trop grande intensité pourrait endommager le détecteur et l'intensité devient faible pour des angles plus grands que 70° .

1- Faire l'acquisition des diagrammes de poudre du *KCl* et du *KBr*.

- Quelles sont les différences ainsi que leurs causes entre les diagrammes obtenus et ceux de Kittel.
- Après avoir trouvé les indices de Miller correspondant à chaque pic, interprétez **quantitativement** la hauteur des pics des deux diagrammes.
- Trouvez le pas du réseau "*a*".
- Pourquoi ne vous souciez-vous pas du fait que la graisse et la lame de verre soient exposées aux rayons-x ?

2- Faire l'acquisition des diagrammes de poudre d'une substance inconnue fournie par le moniteur. Sachant qu'il s'agit **d'un élément** du tableau périodique, identifiez les substances.

3- Faire l'acquisition des diagrammes pour la poudre, la pastille et les deux couches minces du *YBa₂Cu₃O₇* (un supraconducteur à haute température critique).

- Retrouvez les indices de Miller correspondant à chaque pic.
- Expliquez qualitativement l'amplitude relative des pics pour la poudre et la pastille. Comparez les distances interréticulaires trouvées avec celles de la littérature. (Voir les deux premières pages d'un article fournies en annexe : Phys. Rev B Vol. 39 no 16 pp. 11498-11499).
- Sachant que le substrat pour les deux couches minces est *SrTiO₃*, expliquer qualitativement la différence entre les spectres des deux couches.

4- Finalement, suggérer et tester une méthode pour séparer (identifier) les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Introduction to solid state physics, Kittel C., sixième édition. John Wiley & Sons Inc. 1986.
2. Théorie et technique de la radiocristallographie, Guinier G., troisième édition, Dunod Paris, 1964.
3. Elements of X-Ray Diffraction, B. Cullity, Addison-Wesley, 1956.

BARÈME DE CORRECTION

Introduction + conclusion:	1.0
Théorie:	2.0
Montage et fonctionnement:	0.5
Présentation des résultats:	2.0
Analyse:	4.0
Présentation générale et qualité du français	0.5
	<hr/>
	10.0

© Guy Bernier, coordonnateur des travaux pratiques
Département de Physique, U. de Sherbrooke