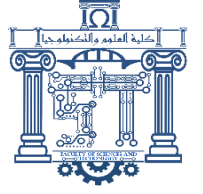




الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة

Université Echahid Echikh Larbi Tébessi – Tébessa –

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

pour l'obtention du **diplôme de Master Académique**

Spécialité : Génie des matériaux

Intitulé

Méthodes de détermination par diffraction des rayons X des paramètres du réseau cristallin : Application aux métaux purs et aux alliages

Présenté par :

M^r HAMAISIA Mohamed Amine

Devant le jury :

HANNACHI Mohammed Tahar

TORCHANE Lazhar

LAOUADI Bouzid

Professeur

Professeur

MCB

Président

Encadreur

Examinateur

Promotion : 2023/2024

Remerciements

Au terme de ce mémoire, je tiens à exprimer mes remerciements à mon "DIEU" qui m'a donné la force et le courage pour mener à bien ce travail.

Le présent travail a été réalisé à L'Université CHEIKH LARBI TBESSI Je tiens avant tout à adresser toute mes gratitudes à

Professeur TORCHANE Lazhar

En tant que suivis ce mémoire pour l'effort qu'il a fait avec moi et toutes les tentatives pour me permettre de faire de la thèse un succès. Je tiens à le remercier, malgré mes défauts, mais il est toujours avec moi, je suis désolé pour mes défauts, Merci.

Mes remerciements s'adressent également au membre de jury d'avoir accepté de juger ce travail

Je n'oublie pas de remercier les responsables de la bibliothèque pour toute leur aide

Je remercie tous les enseignants de département de génie mécanique surtout Dr.AGGOUN

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers ma famille et G.O et mes collègues qu'elles ont apporté leur support moral et intellectuel tout a long de nos démarches. Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans mon activité de recherche.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre1

I.1.Introduction.....	4
I.2. Généralités sur les rayons X	4
I.2.1. Nature des rayons X.....	4
I.2.2. Production des rayons X	5
I.2.3. Spectre d'émission d'un tube à RX	6
I.5 Diffraction des rayons X.....	11
I.5.1. Introduction.....	11
I.5.2. Principe de la diffraction des RX par les cristaux.....	11
I.6.Le phénomène de la diffraction	12
I.7. Diffraction des rayons X et la loi de Bragg	14
I.7.1. Techniques de diffraction	16
I.8. Méthode des poudres	18
I.8.1. Introduction.....	18
I.8.2. Définition d'une poudre	18
I.8.3. Principe de la méthode des poudres.....	19
I.9. Diffractomètre Bragg – Brentano	20
I.9.1 La configuration θ - θ	20
I.9.2. La configuration θ - 2θ	20
I.10. Diagramme de poudre.....	21
I.11 Principe de la méthode de Debye Scherrer	22
I.11.1 Description de la chambre de Debye Scherrer.....	23
I.11.2. Montage du film dans la chambre	24
I.11.3. Exploitation des films Debye-Scherrer	26
I.12. Indexation des anneaux.....	29
I.12.1. Mesure des d_{hkl}	29
I.12.2 Indexation des anneaux de diffraction	29
I.13. CHAMBRES SPÉCIALES.....	32
I.13.1. Chambre à température variable	32
I.13.2. Chambres à focalisation	33
I.13.3. Les diffractomètres automatiques	34
I.13.4. Diffractomètre à compteur proportionnel	34
I.13.5. Diffractomètre à détecteur linéaire	37
I.13.6. Diffractomètre à compteur courbe	38
I.14. Applications des méthodes de poudre.....	39
I.15. Méthode de Laue.....	40
I.15.1. Principe et description du montage.....	40
I.15.2. Description du film	41
I.16. Méthode du cristal tournant	43
I.16.1. Principe et Description du montage.....	43
I.16.2. Description du film	44

Chapitre2

Sommaire

II.1. Introduction	45
II.2. Application de la diffraction des rayons X aux métaux purs	45
II.2.1. Diffraction des rayons X du plomb	45
II.2.2 . Diffraction des rayons X du bismuth.....	50
II.2.3. Diffraction des rayons X de l'Antimoine	56
II.3. Application de la diffraction des rayons X aux alliages	61
II.3.1. Diffraction des rayons X de l'alliage 1 (90%Pb -5%Bi -5%Sb)	61
II.3.2. Diffraction des rayons X de l'alliage 2.....	65
II.4. Conclusion	69

Chapitre3

III.1. Introduction	67
III.2. Etude de cas.....	67
III.2.1. Mesure des diagrammes asymétriques	68
III.2.2. Erreur d'absorption	69
III.2.3. Calcul de la fonction d'erreur.....	70
III.2.4. Calcul du diagramme.....	70
III.2.4. La fonction d'erreur	71
III.3. Conclusion.....	73
Conclusion générale	75

ANNEX

Liste des figures

Fig. I. 01. Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques....	3
Fig. I. 02. schéma d'un tube à rayons X	4
Fig. I. 03. Spectre d'émission d'un tube à RX.....	5
Fig. I. 04. Variation du spectre contenu en fonction	6
Fig. I. 05. Spectre caractéristique.....	7
Fig. I. 06. Excitation et désexcitation d'un atome	8
Fig. I. 07. Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre.....	9
Fig. I. 08. Organisation tri - périodique d'un cristal.....	11
Fig. I. 10. principe de la loi de bragg	14
Fig. I. 11. offre une représentation schématisée d'un diffractomètre.....	15
Fig. I. 13. Orientation préférentiel des grains	18
Fig. I. 14. Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano	19
Fig. I. 15. Montage « θ - θ » (échantillon fixe) et « θ - 2θ » (tube fixe).....	20
Fig. I. 16. Diagramme de poudre $I=f(2\theta)$	20
Fig. I. 17. principe de la méthode de Debye Scherrer.....	21
Fig. I. 18. la chambre Debye Scherrer	23
Fig. I. 19. Différents montages du film dans la chambre Debye Scherrer	24
Fig. I. 20. Montage de Straumanis et formation des anneaux de de diffraction sur le film.....	24
Fig. I. 21. Montage normal et formation des anneaux de de diffraction sur le film	25
Fig. I. 22. Exploitation du film Debye Scherrer.....	26
Fig. I. 23. la méthode d'enregistrer sur le film	27
Fig. I. 24. le film enregistré par la chambre de Debye Scherrer	27

Liste des figures

Fig. I. 25. Chambre à température variable.....	31
Fig. I. 26. Chambres à focalisation (Chambre de Guinier).....	32
Fig. I. 27. Chambres à focalisation (Chambre de Seeman-Bohlin).....	33
Fig. I. 28. Diffractomètre à compteur proportionnel.....	34
Fig. I. 29. un exemple de spectre de poudre	36
Fig. I. 30. Diffractomètre à détecteur linéaire.....	37
Fig. I. 31. Diffractomètre à compteur courbe	38
Fig. I. 32.a. diagramme de laue en retour – la courbe zonale est une hyperbole.....	41
Fig. I. 32.b. digramme de laue en transmission – la courbe zonale est une ellipse.....	42
Fig. I. 33. Film photographique obtenue par la méthode du cristal tournant.....	44
Fig. II. 01. Structure cristalline du plomb.....	46
Fig. II. 02. Poudre de plomb	46
Fig. II. 03. spectres de diffraction de rx du PLOMB	47
Fig. II. 04. Structure cristalline du bismuth.....	50
Fig. II. 05. Poudre de bismuth.....	50
Fig. II. 06. spectres de diffraction de rx du bismuth	51
Fig. II. 07. Structure cristalline de l'antimoine.....	55
Fig. II. 08. Poudre d'antimoine.....	55
Fig. II. 09. spectres de diffraction de rx d'antimoine.....	56
Fig. II. 10. spectres de diffraction de rx de l'alliage1	60
Fig. II. 11. Spectre de diffraction de rx de l'alliage2.....	63
Fig. III. 01. le cliché de Debye-Sherrer d'un échantillon de cuivre	67

Liste des figures

Fig. III. 02. Le diagramme de fonction d'erreur.....	72
---	----

Liste des tableaux

Tableau I.01. <i>Energies et longueurs d'onde des raies K caractéristiques des matériaux utilisés dans les tubes à RX</i>	16
Tableau II.01. <i>Valeurs de s possibles selon le mode du réseau</i>	35
Tableau II.02. <i>La distance Atomique de plomb</i>	41
Tableau II. 03. <i>Fiche ASTM du bismuth</i>	42
Tableau I.01. <i>la distance atomique du bismuth</i>	16
Tableau II.01. <i>Fiche ASTM d'antimoine</i>	35
Tableau II.02. <i>La distance atomique d'antimoine</i>	41
Tableau II. 03. <i>Fiche ASTM de l'alliage1</i>	42
Tableau I.01. <i>La distance atomique de l'alliage1</i>	16
Tableau II.01. <i>Fiche ASTM de l'alliage2</i>	35
Tableau II.02. <i>La distance atomique de l'alliage2</i>	41
Tableau II. 03. <i>Identification des raies</i>	42

Introduction générale

Introduction générale

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre. (1)

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours des dernières décennies grâce à plusieurs facteurs : le développement de travaux théoriques sur la structure de la matière, la construction de nombreuses sources de radiation synchrotronique et de neutrons ainsi que le développement de nouvelles générations de détecteurs de surface. (2)

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel. (3)

La méthode de diffraction par poudre a été inventée en 1916 par Debye Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. (4)

Dans un diffractogramme de poudre les "raies de diffraction" apparaissent au-dessus d'un fond continu. Elles sont caractérisées par trois types de paramètres : les paramètres de "positions des raies", et les paramètres d'"intensités des raies", et les paramètres de "formes de raies".(1)

Si donc on veut simuler un diffractogramme théorique représentatif d'un diffractogramme expérimental précis, il faudra être en mesure de reproduire cet ensemble d'observations.

L'objectif de mon travail consiste à déterminer la substance d'un matériau par la méthode des poudres cette mémoire comporte trois chapitres

Introduction générale

Le chapitre I présente des généralités sur les rayons X, nous nous pencherons sur les méthodes de détermination par diffraction des rayons X des paramètres du réseau cristallin. Aussi le chapitre est consacré entièrement à la description de la méthode des poudres qui est en générale à déterminer (Les paramètres cristallins « a, b, c, α , β , γ », Des mélanges de poudres, des solutions solides, De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ... etc.).

Dans **le chapitre II** nous présenterons les résultats de l'étude des spectres de Rayon x dans le système (Plomb, Bismuth, Antimoine) (Pb - Bi - Sb), on doit faire déterminer à partir des spectres de diffractions des rayons X, les paramètres des réseaux cristallins des métaux purs Pb, Bi et Sb et des alliages (90%Pb-5%Sb-5%Bi) et (80%Pb-10%Sb-10%Bi). Il s'agit par la suite de faire une comparaison entre les différents résultats obtenus et de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliages sur les paramètres des réseaux cristallins

Et pour **le chapitre III**, il est dédié à l'étude de cas d'un échantillon de cuivre (méthode de poudre).

Chapitre I

*Généralités sur la diffraction des Rayons X
et méthodes d'affinements.*

I.1.Introduction

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X". Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain à immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. (5)

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde des rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.(6)

I.2. Généralités sur les rayons X

I.2.1. Nature des rayons X

Les Rayons X sont des ondes électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations (**Figure I.1**), qui va des longueurs d'ondes très courtes de l'ordre de 10^{-4} nm jusqu'à celles de l'ordre de plusieurs kilomètres.

On appelle rayons X les radiations comprises entre 0,02 et 50 Å environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X : ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions élevées.(7)

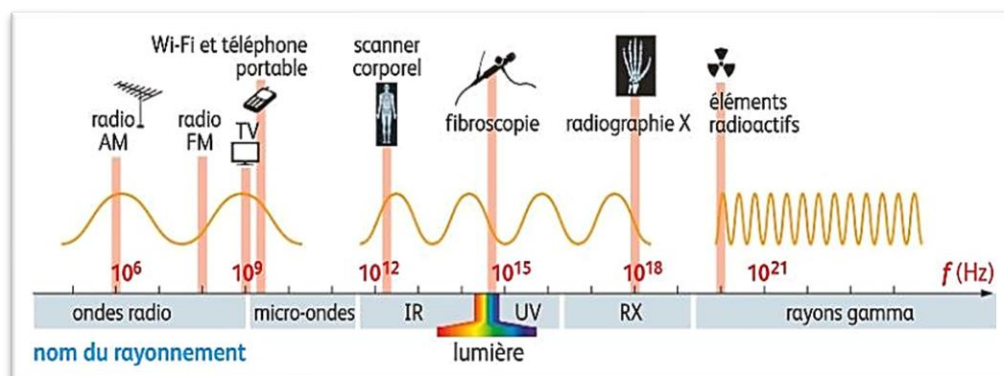


Figure I.1 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques

L'ensemble des radiations électromagnétiques a fondamentalement une nature commune : ce qui les distingue dans leur interaction avec la matière est le paramètre qui caractérise chacune : la

longueur d'onde λ , ou l'énergie E du photon. Un photon est une particule de masse nulle non chargée, se déplaçant à la vitesse de la lumière C et transportant une quantité d'énergie E déterminée.(8)

1.2.2. Production des rayons X

Les tubes à rayons X (**Figure I.2**) fonctionnent de la manière suivante. Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts. D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X. L'énergie cinétique des électrons incidents est déterminée par la tension d'accélération ; e correspond à la charge électrique de l'électron ($e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). (9)

$$E_{\text{cin}} = e \Delta U$$

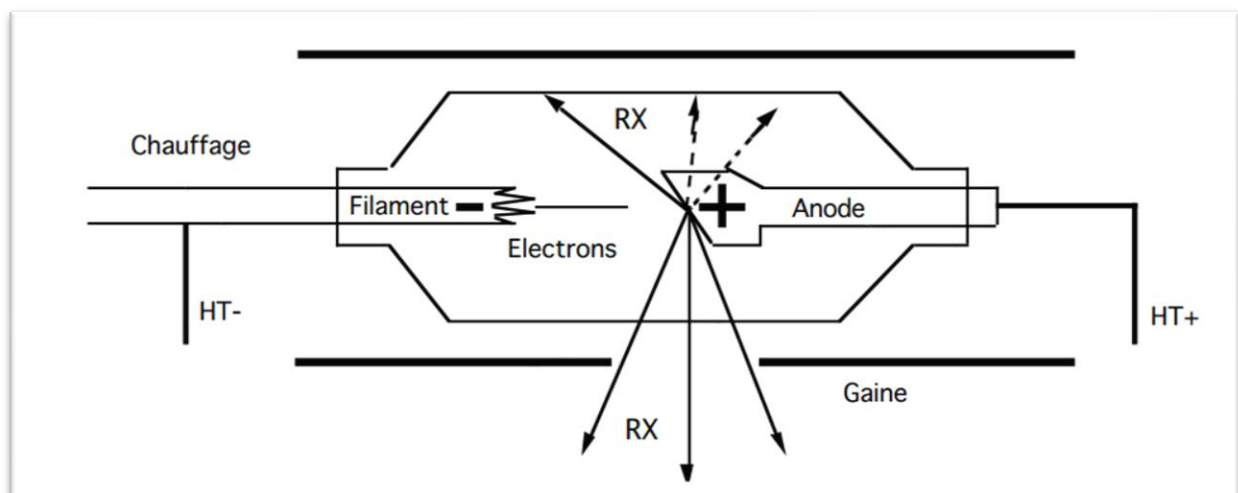


Figure I.2 : schéma d'un tube à rayons X

HT : haute tension d'accélération. **RX** : rayons X émis par l'anode

L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un ralentissement des électrons, et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes. Une fraction importante de cette énergie ($\approx 99\%$) est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne

de la substance. Le reste ($\approx 1\%$) est rayonné hors de la substance sous forme de photons X. La cible, formée de métal de numéro atomique élevé ($Z > 30$), la plupart du temps du tungstène (W), est enchâssée dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement. Selon la puissance du tube, une circulation forcée d'air ou d'eau assure l'évacuation de la chaleur.(10)

1.2.3. Spectre d'émission d'un tube à RX

Deux phénomènes bien distincts, basés sur l'interaction d'électrons avec les atomes sont à l'origine de la production des rayons X, l'émission du spectre continu, d'une part, et celle des raies caractéristiques d'autre part. (9)

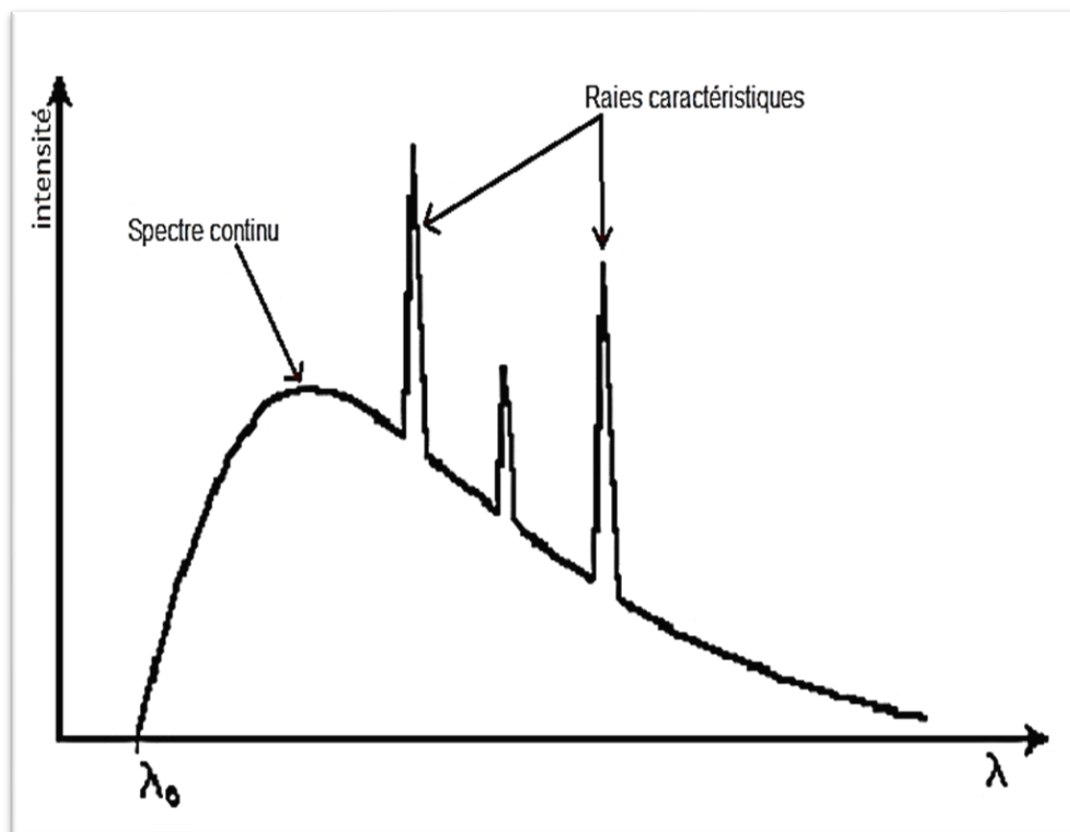


Figure I.3 : Spectre d'émission d'un tube à RX

1.2.3.1. Spectre continu

$$\lambda_{\min} = c \cdot \nu_{\max} = c \cdot h / eV = 12400 / v(\text{volt})$$

Où :

- h : est la constante de Planck

- ν : la fréquence du rayonnement
- e : la charge de l'électron
- c : la vitesse de la lumière

La forme du spectre dépend de l'intensité I et de la tension V

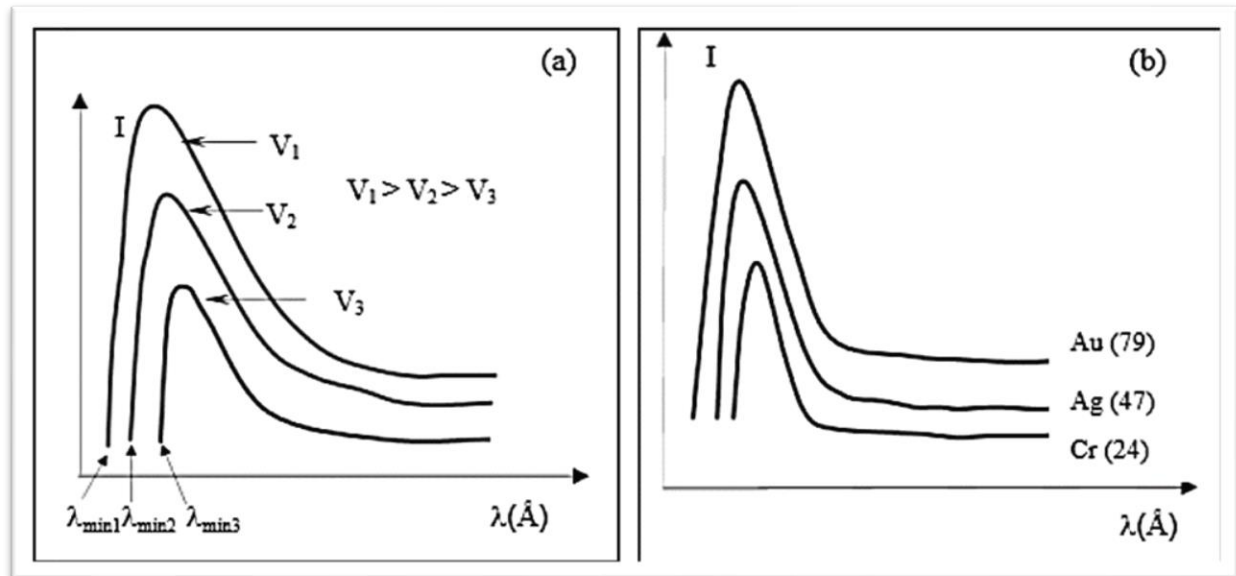


Figure I.4 : Variation du spectre contenu en fonction : (a) de la tension appliquée
(b) du numéro atomique Z du matériau cible pour une tension donnée

La (Figure I.4. a) est appliquée entre le cathode et l'anode, du numéro Z de l'atome. On constate que (Figure I.4. b) :

- La courbe croit rapidement à partir d'une longueur d'onde minimale λ_{\min} qui ne dépend pas de l'anticathode, mais qui décroît avec la tension V .
- Le maximum se situe approximativement aux $2/3$ de λ_{\min}
- L'intensité est proportionnelle au numéro atomique Z de l'anticathode et au carré V^2 de la tension appliquée.

I.2.3.2. 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 les raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode.

L'origine des raies caractéristiques est la suivante (**Figure I.5**) : Certains atomes de l'anticathode, sous l'action du choc des électrons du faisceau cathodique, sont ionisés, c'est-à-dire qu'un électron gravitant autour du noyau est expulsé. L'atome se trouve alors dans un état excité. Pour sa désexcitation, et pour retrouver un état stable, la place laissée libre (trou) est occupée par un électron d'une orbite plus éloignée du noyau : ce saut est accompagné d'une émission d'un photon correspondant à l'énergie que l'électron a perdu en se rapprochant du noyau dont la fréquence est proportionnelle à la différence des énergies de l'électron sur les orbites, avant et après la transition : Si E_i ($i = k$) et E_f ($f = L$) sont les énergies initiale et finale, la raie émise aura la fréquence ν , telle que : (10)

$$h\nu = E_i - E_f \quad (I.2)$$

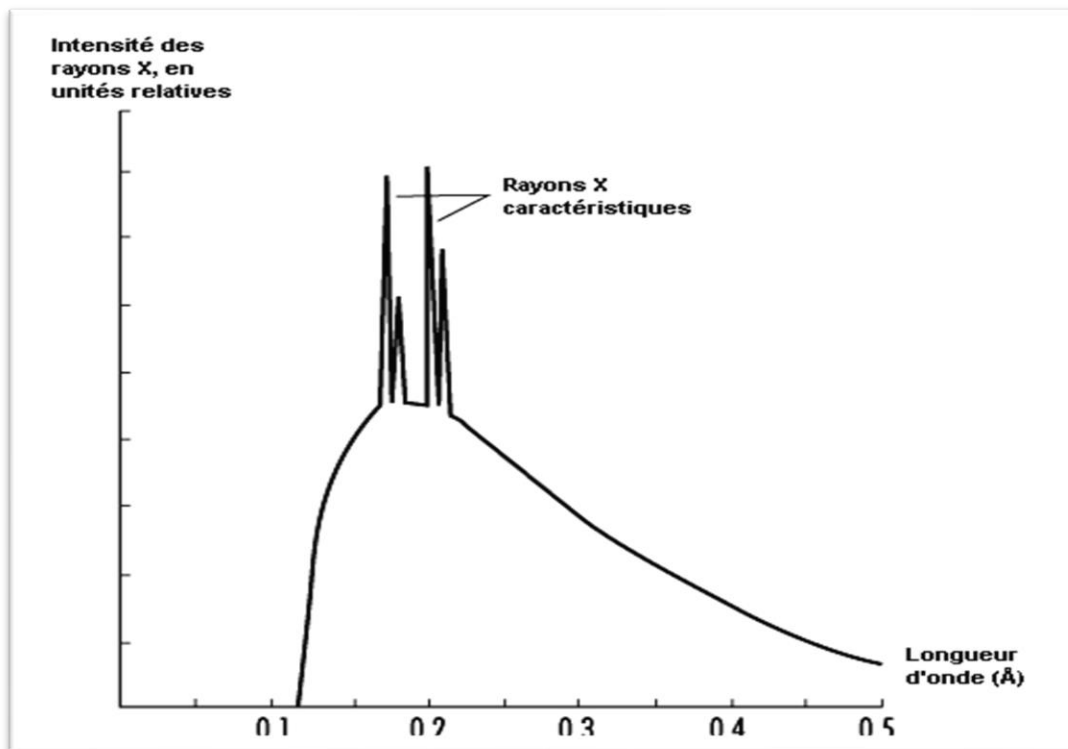


Figure I.5 : Spectre caractéristique

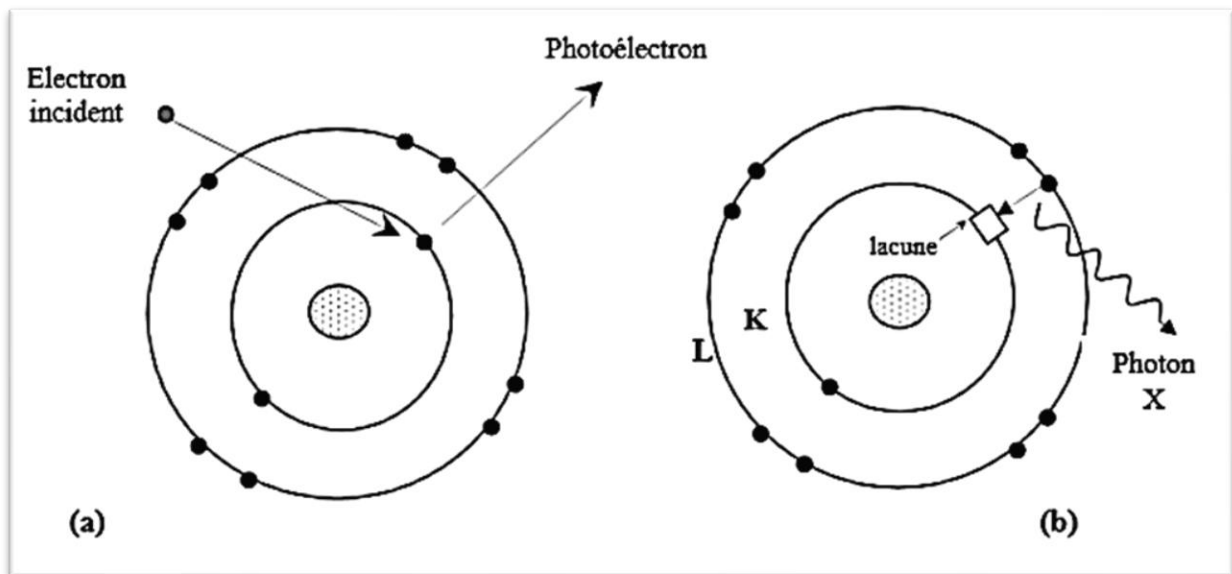


Figure I.6 : Excitation et désexcitation d'un atome

La (**figure I.7**) montre les raies caractéristiques d'un atome de cuivre, par exemple, les transitions vers les niveaux K conduisent à des raies monochromatiques nommées : $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, K, K, etc. Il y a de même pour les autres transitions sur les autres niveaux L, M, ... etc.

Les transitions possibles ou probables sont déterminées par des règles de sélection définies en mécanique quantique (2)

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \quad (\text{I.3})$$

- n : nombre quantique principal qui définit la couche électronique. (K, L, M, N,...), $n=1, 2, 3, 4, \dots$
- l : nombre quantique azimutal lié aux valeurs possibles du moment angulaire L de l'électron. L définit la sous-couche notée s, p, d, f, \dots , $L=0, 1, 2, 3, \dots$ ($0 \leq L \leq n-1$).
- S : Le spin de l'électron prend les valeurs $\pm \frac{1}{2}$

- J : Le nombre quantique j du moment angulaire total prend les valeurs $J=L+S$

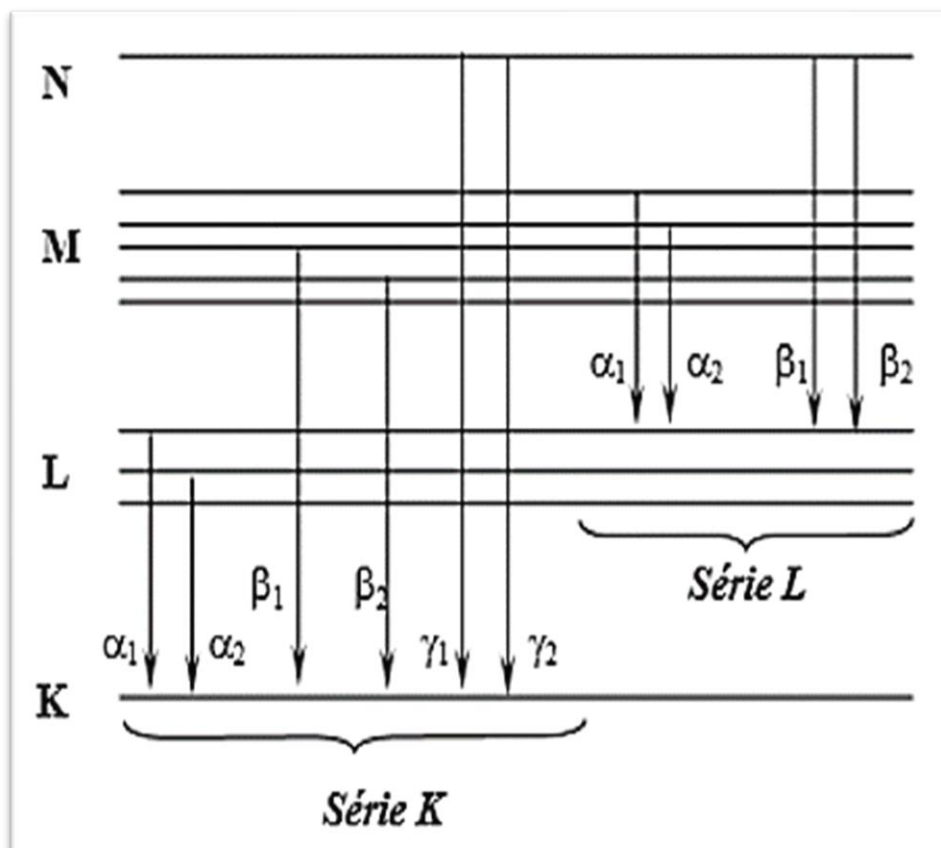


Figure I.7 : Schéma des transitions des raies caractéristiques d'un atome de cuivre.

Le tableau donne les longueurs d'ondes des raies K caractéristique de quelques matériaux les plus utilisés dans les tubes à rayon X.

Elément	$K_{\alpha_1}(\text{Å})$	$K_{\alpha_2}(\text{Å})$	$K_{\alpha}(\text{Å})$	$K_{\beta_1}(\text{Å})$
Ag	0.55961	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54185	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.54001
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

Tableau I.1 : Energies et longueurs d'onde des raies K caractéristiques des matériaux utilisés dans les tubes à RX.

I.5 Diffraction des rayons X

I.5.1. Introduction

Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.(11)

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».(11)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. (10)

I.5.2. Principe de la diffraction des RX par les cristaux

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (**Figure I.8**) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin

Engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées [hkl] du réseau réciproque.(12)

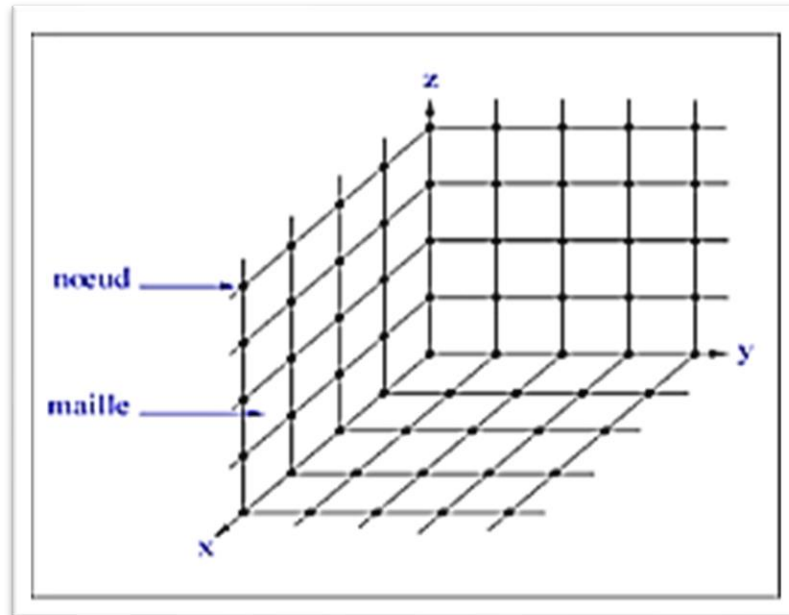


Figure I.8 : Organisation tri - périodique d'un cristal

I.6. Le phénomène de la diffraction

Il y a diffraction lorsqu'une onde rencontre une suite d'obstacles régulièrement espacés qui sont susceptibles de la disperser et dont l'ampleur de l'espacement est comparable à celle de la longueur d'onde. La diffraction est également la conséquence des rapports de phase spécifiques qui s'établissent entre plusieurs ondes ayant été dispersées par les obstacles.(13)

(La figure I.9.a) offre l'exemple des ondes 1 et 2, qui ont la même longueur d'onde (λ) et qui sont en phase au point O-O'. Ces deux ondes sont ensuite dispersées de telle manière qu'elles empruntent différents parcours. Le rapport de phase entre les ondes dispersées, qui est fonction de la différence entre les longueurs des deux parcours. Devient alors important. Un des cas possibles survient lorsque cette différence correspond à un nombre entier de longueurs d'onde. Comme le montre (La figure I.9.a), ces ondes dispersées (devenues 1' et 2') demeurent en phase et se renforcent mutuellement (ou interfèrent positivement). L'onde présentée du côté droit de la figure résulte alors de l'addition des amplitudes des deux ondes initiales. Il s'agit là d'un exemple de

diffraction : un faisceau est diffracté lorsqu'il est composé d'un grand nombre d'ondes dispersées qui se renforcent mutuellement. D'autres rapports de phase pouvant s'établir entre des ondes dispersées ne produisent pas un tel renforcement mutuel. L'autre cas extrême est présenté à (**La figure I.9.b**), où la différence entre les longueurs des parcours suivis après la dispersion est un nombre entier de demi-longueurs d'onde. Les ondes dispersées sont déphasées : leurs amplitudes s'annulent ou interfèrent négativement et l'onde résultante a une amplitude nulle, comme le montre la partie la plus à droite de (**La figure I.9.b**). Bien entendu, de nombreux rapports de phase se situent entre ces deux cas extrêmes et produisent donc des renforcements partiels.(9)

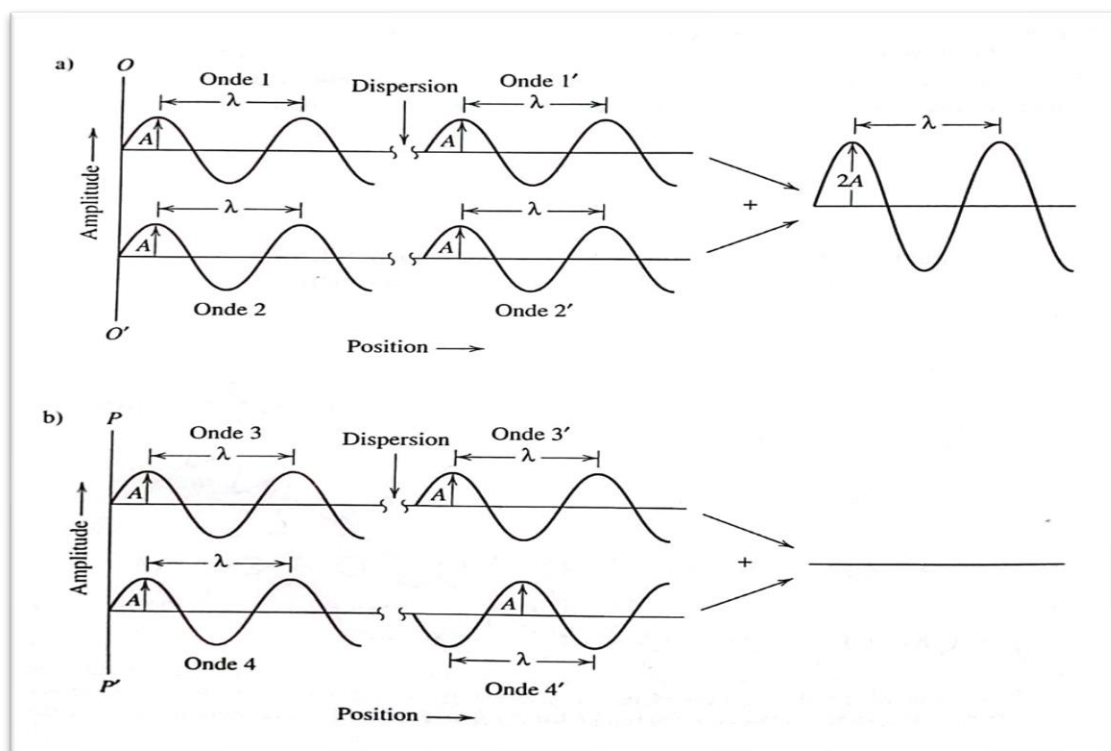


Figure I.9 : Interférences constructives et destructives après dispersion des ondes

Dans (a), démonstration de la manière dont deux ondes (1 et 2) qui ont la même longueur d'onde A et qui sont demeurées en phase après une dispersion (ondes 1' et 2') interfèrent positivement.

- Les amplitudes des deux ondes dispersées s'additionnent et donnent l'amplitude de l'onde résultante.

Dans (b), Démonstration de la manière dont deux ondes (3 et 4) qui ont la même longueur d'onde et qui ne sont pas demeurées en phase après une dispersion (ondes 3' et 4') interfèrent négativement.

- Les amplitudes des deux ondes dispersées s'annulent et donnent à l'onde résultante une amplitude nulle.

I.7. Diffraction des rayons X et la loi de Bragg

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques ayant une grande énergie et une faible longueur d'onde, qui est de l'ordre des espacements atomiques dans un solide. Lorsqu'un faisceau de rayons X atteint un matériau solide, une partie en est dispersée dans toutes les directions par les électrons de chacun des atomes ou des ions que frappe le faisceau. Examinons maintenant les conditions rendant possible une diffraction des rayons X par un arrangement périodique d'atomes. La figure 3.18 contient deux plans atomiques parallèles A-A' et B-B' qui ont les mêmes indices de Miller, h, k et l, et qui sont séparés par l'espacement inter planaire d_{hkl} . Un faisceau de rayons X parallèles, monochromatiques et cohérents (en phase), de longueur d'onde λ , atteint ces deux plans selon un angle d'incidence θ . Deux rayons, 1 et 2, de ce faisceau sont dispersés par les atomes P et Q. L'interférence positive des rayons dispersés 1' et 2' se produit également à un angle θ par rapport aux plans, lorsque la différence entre les longueurs des parcours de 1-P-1' et de 2-Q-2' (c'est-à-dire SQ + QT) représente un nombre entier, n, de longueurs d'onde. En d'autres termes, la diffraction est possible si (9)

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

Ou

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

L'équation est connue sous le nom de loi de Bragg, et n est l'ordre de réflexion, qui peut être n'importe quel nombre entier (1,2,3...): condition que $\sin\theta$ ne dépasse pas l'unité. Il s'agit là d'une équation simple établissant un rapport entre la longueur d'onde du rayon X et l'espacement interatomique, d'une part, et l'angle de diffraction du faisceau, d'autre part. Lorsque la diffraction ne relève pas de la loi de Bragg, l'interférence est dite négative et donne un faisceau diffracté de très faible intensité. La distance séparant deux plans atomiques adjacents et parallèles (soit l'espacement inter planaire d_{hkl}) est fonction des indices de Miller (h, k et l) et des paramètres du réseau. Dans le cas des structures cristallines à symétrie cubique, l'équation est alors : (9)

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

où a est le paramètre du réseau (la longueur du côté de la maille élémentaire).

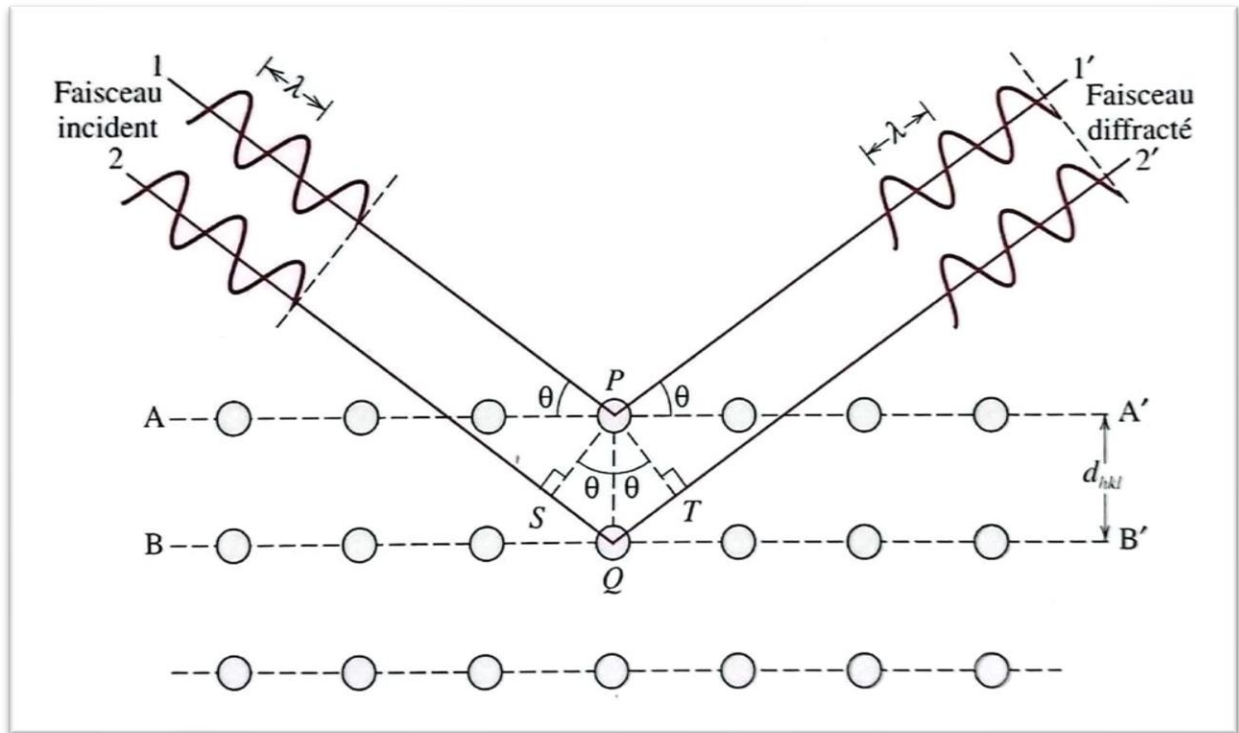


Figure I.10 : principe de la loi de bragg

La loi de Bragg est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux réels produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction surviendra dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs (sur les faces et à l'intérieur de la maille élémentaire dans les structures CFC et CC) constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon l'équation 3.9, sont censés être présents. Par exemple, $h + k + l$ doit donner un résultat pair pour qu'il y ait diffraction dans une structure cristalline CC, alors que h , k et l doivent tous être soit pairs, soit impairs dans une structure CFC. (09)

I.7.1. Techniques de diffraction

Une des techniques de diffraction courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement. Puisque chaque particule de poudre (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de façon aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont nécessairement orientées de façon que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques permettant la diffraction soient présents.(14)

(La figure I.11) offre une représentation schématisée d'un diffractomètre, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon E en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe O, qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatique est projeté à partir du point T, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur C. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.(15)

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe O, et sa position angulaire correspondant à 2θ est indiquée sur une échelle graduée². Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de θ de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de 2θ du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux (La figure I.11). Les collimateurs placés sur le parcours du faisceau produisent un faisceau bien défini et cohérent. Le recours à un filtre permet d'obtenir un faisceau quasi monochromatique(15)

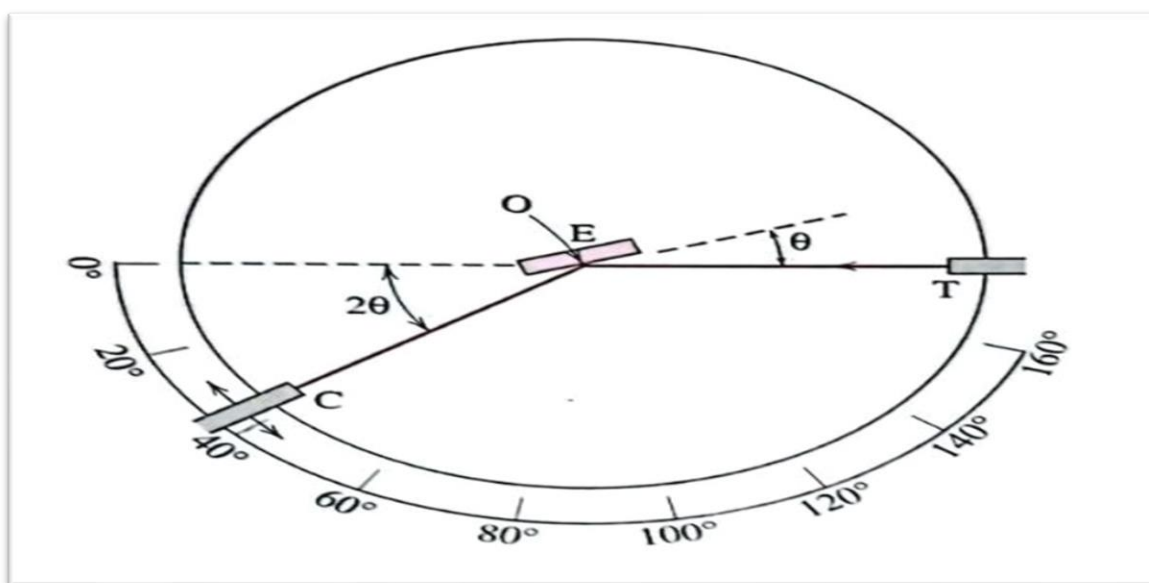


Figure I.11 : offre une représentation schématisée d'un diffractomètre.

Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de 2θ , qui représente l'angle de diffraction mesuré expérimentalement. La figure 3.20 montre le diagramme de diffraction d'un échantillon de fer polycristallin. Lorsqu'un ensemble de plans cristallographiques satisfait aux conditions de diffraction de Bragg, il en résulte des pics de haute intensité, qui sont indiqués par rapport au plan, dans la figure.

D'autres techniques faisant appel à des échantillons pulvérisés ont été mises au point afin que l'intensité et la position du faisceau diffracté soient enregistrées sur une pellicule photographique plutôt que mesurées par un détecteur.(16)

L'une des utilités premières de la diffractométrie des rayons X réside dans l'identification de la structure cristalline. Les positions angulaires des pics de diffraction révèlent la taille et la géométrie de la maille élémentaire, alors que l'arrangement des atomes au sein de la maille élémentaire est associé à l'intensité relative de ces pics. (9)

À l'instar des faisceaux d'électrons et de neutrons, les rayons X sont mis à contribution pour d'autres types de recherche sur les matériaux. Par exemple, il est possible d'identifier les orientations cristallographiques de monocristaux à l'aide de photographies de diffraction de rayons X (ou Laue). On fait également appel aux rayons X pour procéder à des identifications chimiques qualitatives et quantitatives et pour mesurer les contraintes résiduelles et la taille d'un cristal.(9)

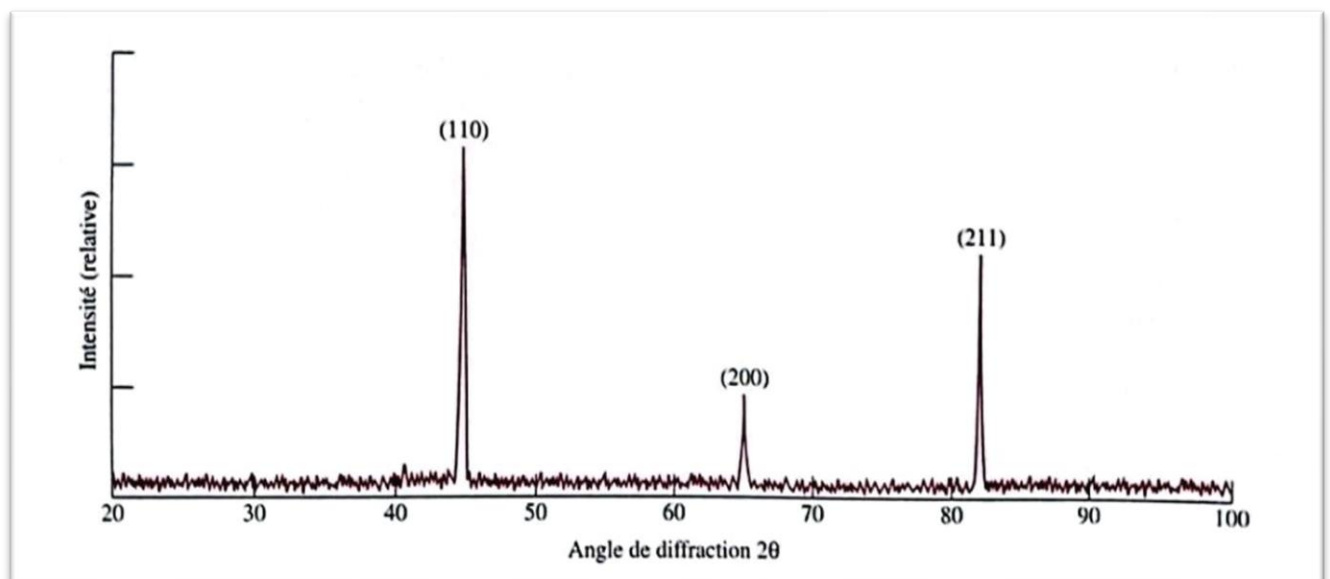


Figure I.12 Identification des orientations cristallographiques de monocristaux à l'aide de la diffraction des rayons X

I.8. Méthode des poudres

I.8.1. Introduction

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.(17)

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- De déceler la présence d'impuretés.
- De tester la cristallinité du matériau.

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

- Les paramètres cristallins « a, b, c, α , β , γ ».
- Dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- Des mélanges de poudres, des solutions solides.
- La présence d'un éventuel désordre structural.
- L'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

I.8.2. Définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon poly cristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres :

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction (**Figure I.13**). (18)

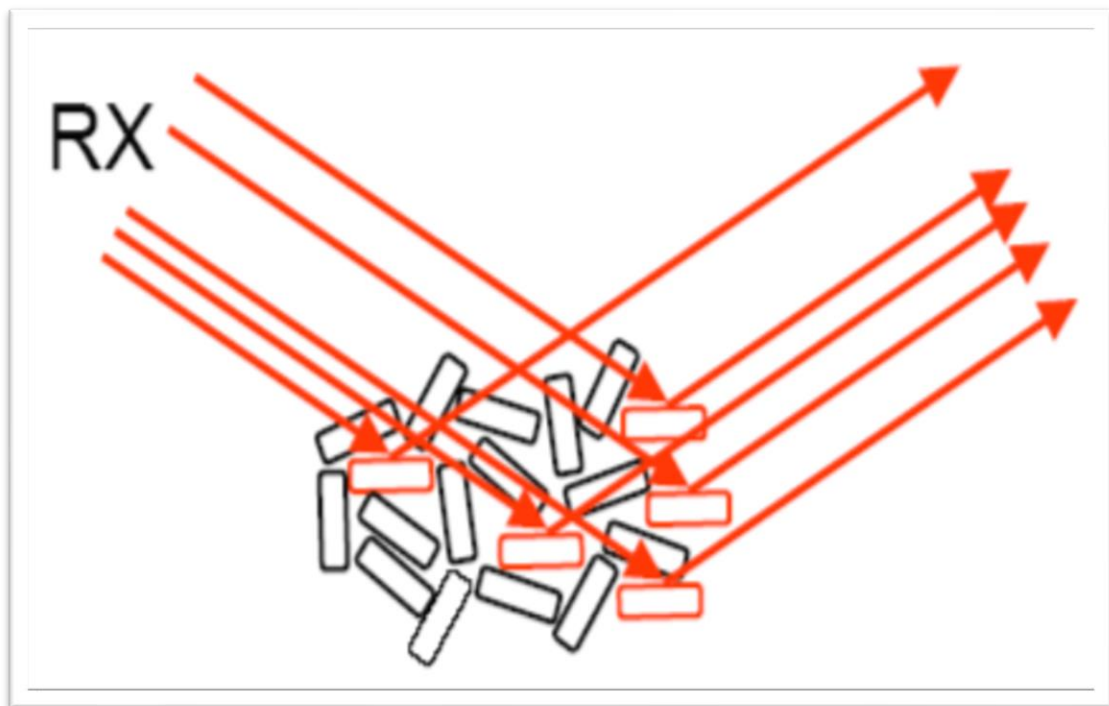


Figure I.13 : Orientation préférentiel des grains

1.8.3. Principe de la méthode des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de méthode des poudres. La source de rayons X est un tube sous vide

Muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique .(19)

I.9. Diffractomètre Bragg – Brentano

I.9.1 La configuration θ - θ

L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (**Figure I.14**). (2)

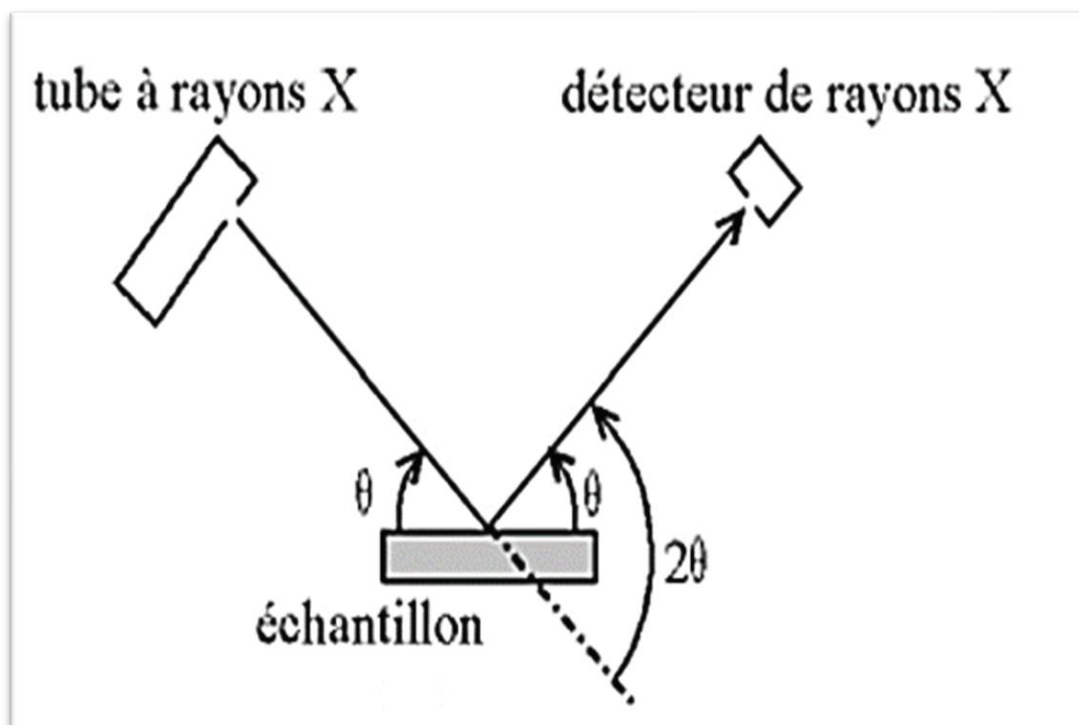


Figure I.14 : Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano

I.9.2. La configuration θ - 2θ

Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ ; c'est la configuration la plus courante, en effet, le tube étant le dispositif le plus lourd et le plus encombrant, il est plus simple de le fixer (**Figure I.15**). (2)

Sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge.

Sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble.

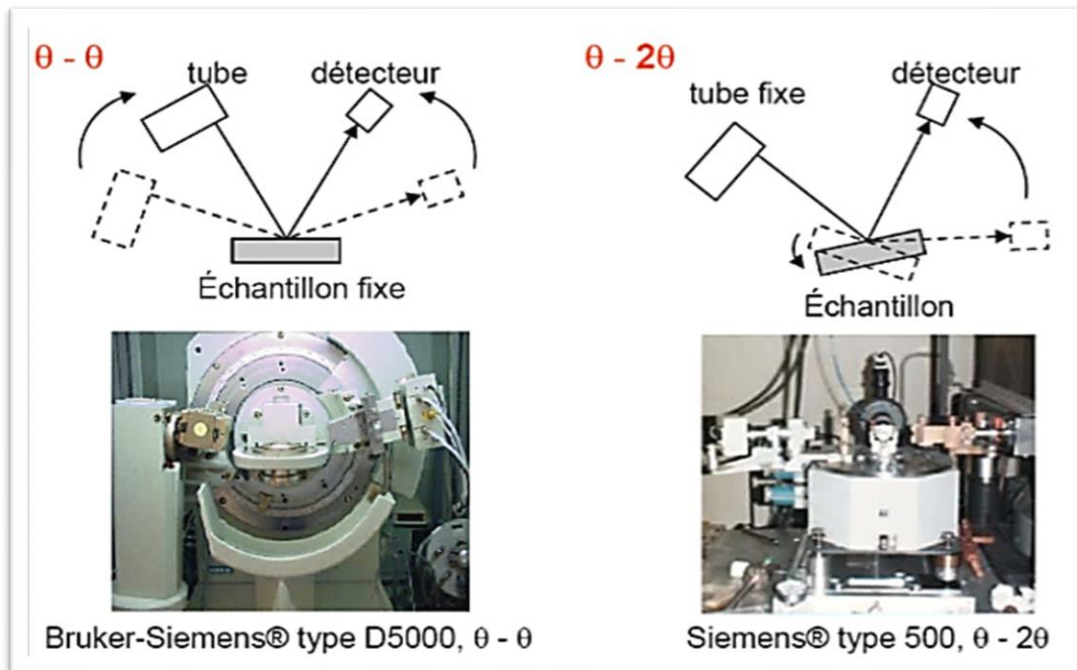


Figure I.15: Montage « $\theta - \theta$ » (échantillon fixe) et « $\theta - 2\theta$ » (tube fixe).

I.10. Diagramme de poudre

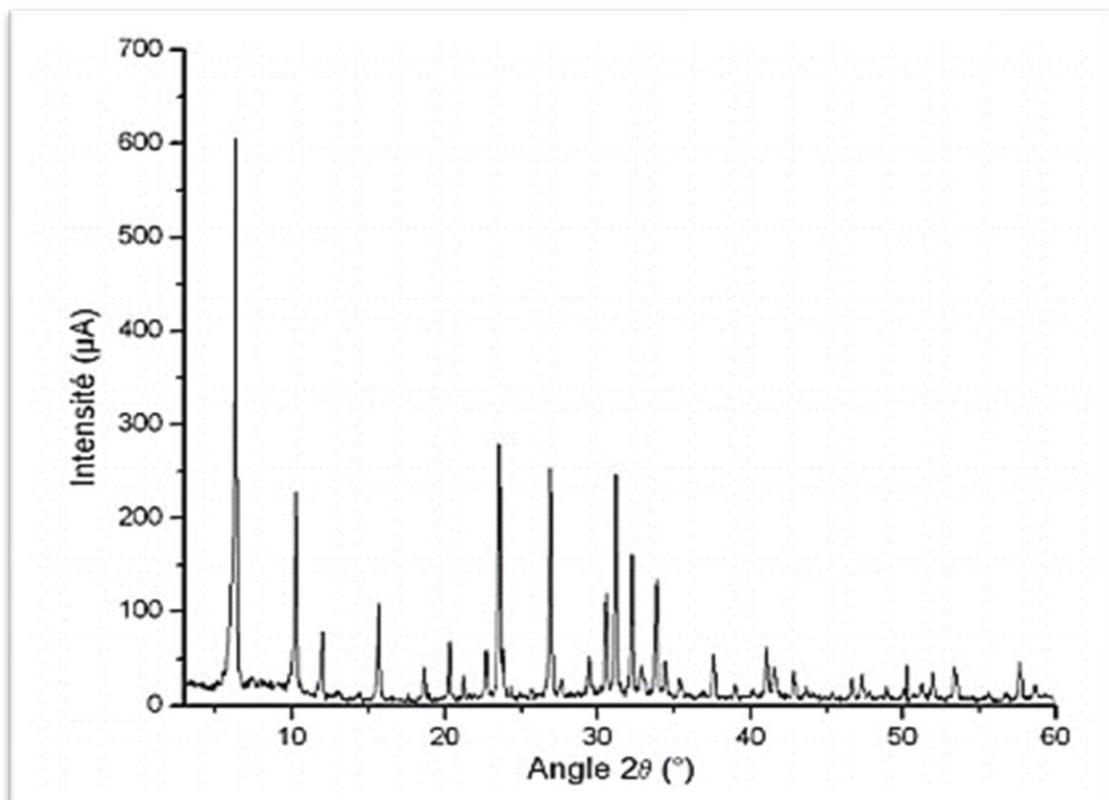


Figure I.16: Diagramme de poudre $I=f(2\theta)$.

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de diffraction. Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction (Figure I.16).(20)

I.11 Principe de la méthode de Debye Scherrer

Cette méthode a été inventée par Debye Scherrer. Un pinceau **monochromatique** de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Étant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle u défini par la relation de Bragg : $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$.(21)

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

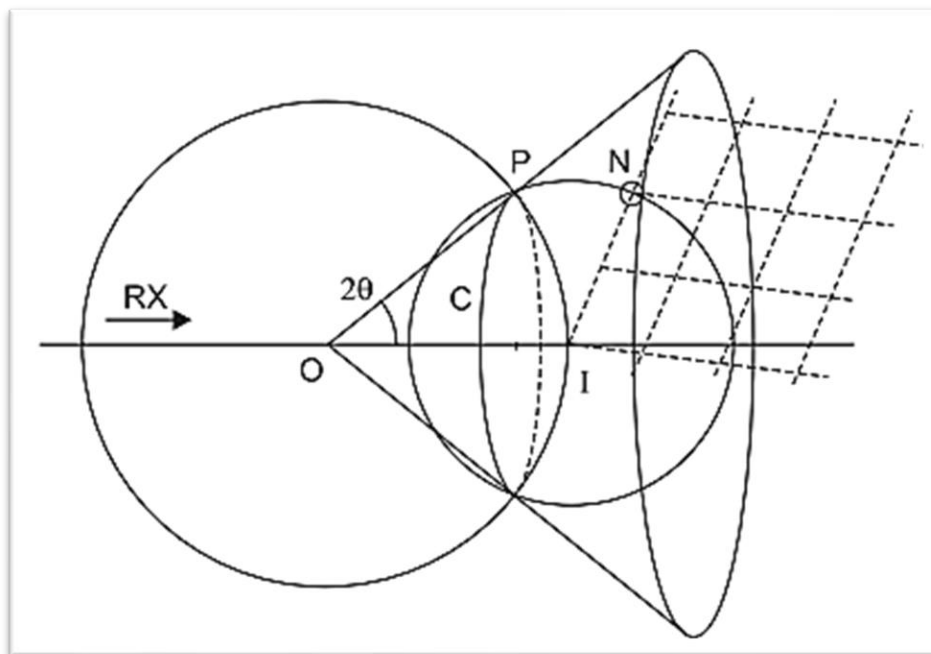


Figure I.17 : principe de la méthode de Debye Scherrer

On peut aussi analyser le problème à partir de la construction d'Ewald. Il est possible de remplacer l'ensemble des microcristaux par un cristal unique tournant autour de O. Le réseau réciproque tourne alors autour de I et chaque nœud réciproque N décrit une sphère centrée sur le nœud origine I (000). Chacune de ces sphères découpe sur la sphère d'Ewald un cercle C normal au faisceau primaire (**Figure I.17**). (21)

L'intersection de ces cônes avec un film plan normal au faisceau incident donne des anneaux circulaires. Il faut noter que si le nombre des microcristaux est insuffisant, les anneaux apparaissent ponctués. À chaque valeur de d_{hkl} correspond un cône de diffraction et donc un anneau sur le film. Le dépouillement de celui-ci permet d'établir la liste des distances interréticulaires de l'échantillon étudié. (21)

I.11.1 Description de la chambre de Debye Scherrer

On utilise une chambre cylindrique (**Figure I.18**) qui entoure l'échantillon et qui permet d'obtenir tous les anneaux de diffraction pour les plans tels que $d_{hkl} > \lambda/2$.

La chambre comporte :

- Un collimateur qui limite en ouverture et en direction le faisceau incident.
- Un puits qui recueille le faisceau primaire le plus près possible de l'échantillon. En effet pour améliorer la précision des pointés, il faut augmenter le contraste et donc diminuer le voile du cliché par le rayonnement parasite dû à la diffusion par l'air de la chambre.
- Un porte-échantillon à excentrique permet de centrer optiquement celui-ci dans le faisceau.
- Le film est plaqué sur la paroi de la chambre. La circonférence de celle-ci (fibre neutre du film) est égale à 360 mm ($1^\circ \Rightarrow 1\text{mm}$) ou à 180 mm.

Il existe trois possibilités pour placer la coupure du film (**Figure I.18**) :

- **Le montage normal** qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta < \pi/4$ (spectre direct).
- **Montage de Van Arkel** qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta > \pi/4$ (spectre en retour).
- **Montage de Straumanis** qui permet d'observer à la fois les anneaux du direct et ceux du retour. Ce montage du film est le plus courant. (22)

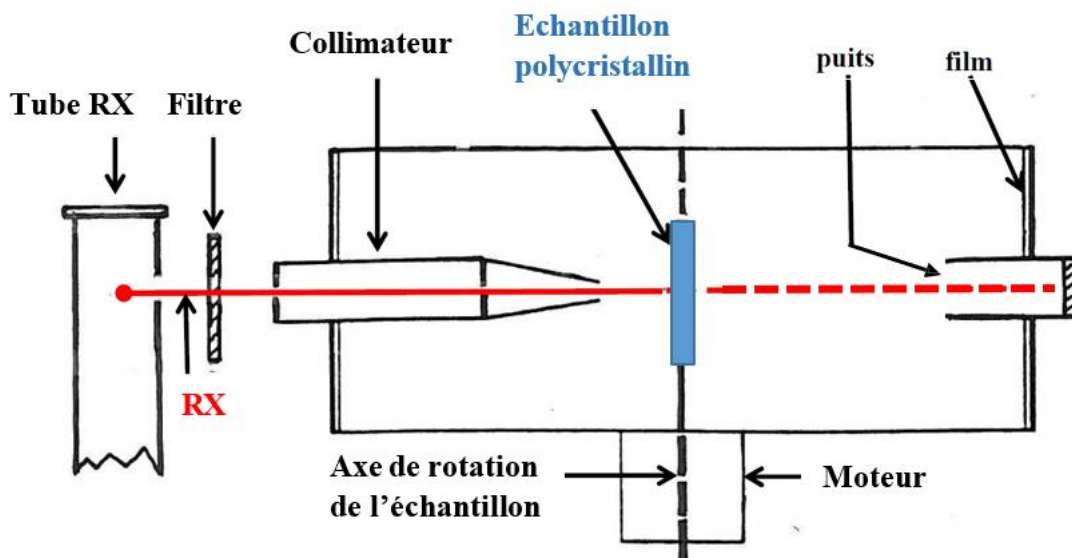
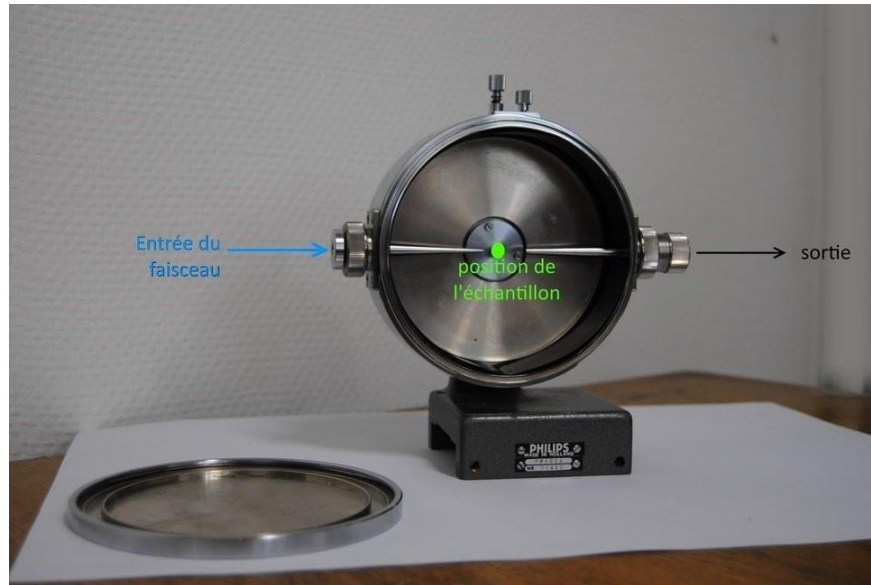


Figure I.18 : la chambre Debye Scherrer

I.11.2. Montage du film dans la chambre

Il existe trois configurations de disposition des anneaux de diffractions sur le film selon la position de l'ouverture du film (**figure I.19**).

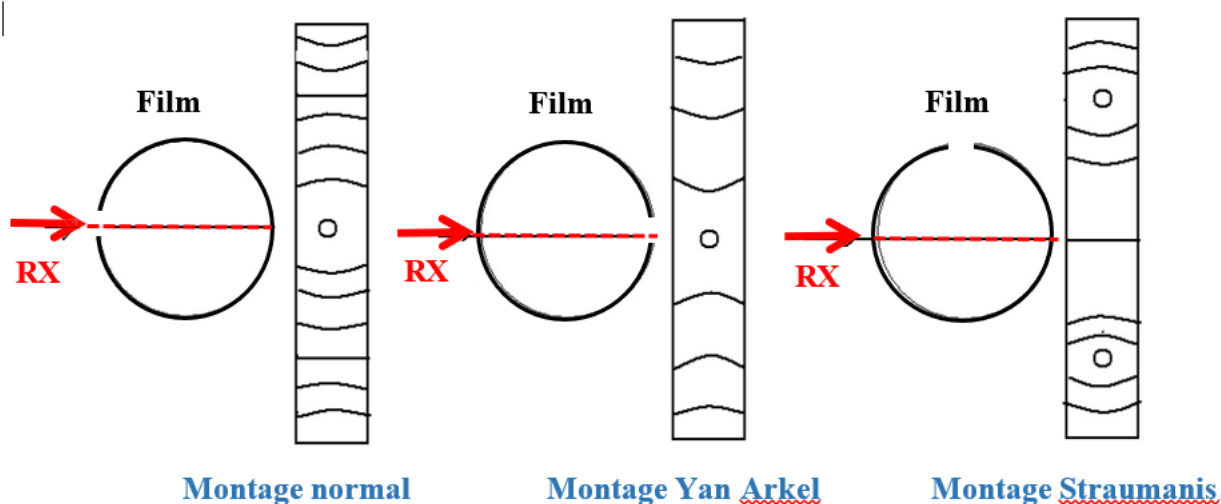


Figure I.19 : Différents montages du film dans la chambre Debye Scherrer.

I.11.2.1. Montage de Straumanis

Comme illustré sur (La figure I.20), deux trous un pour puits ($2\theta = 0^\circ$) et l'autre pour collimateur ($2\theta = 180^\circ$). Par conséquent, les "raies directes" et "raies en retour" sont bien individualisés.

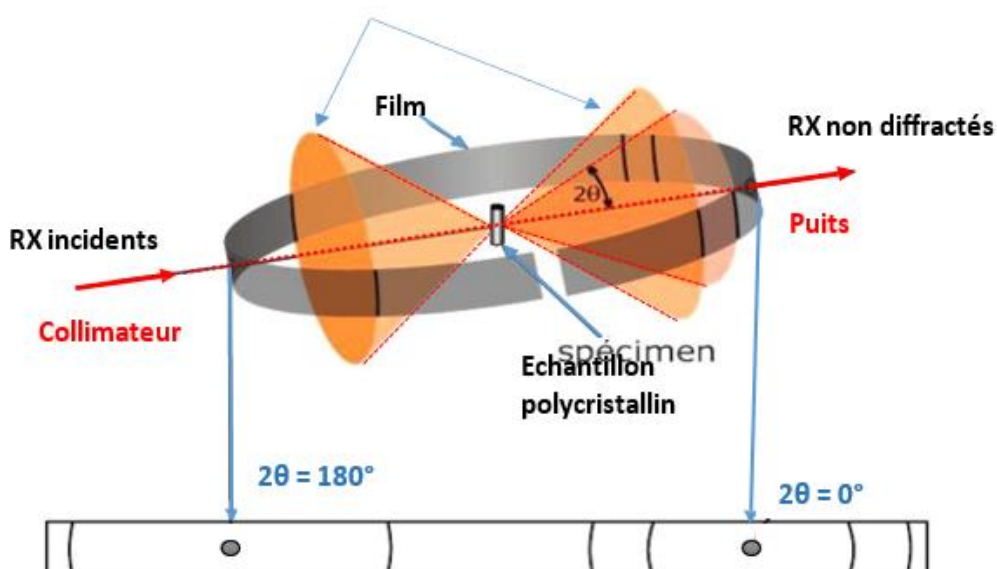


Figure I.20: Montage de Straumanis et formation des anneaux de de diffraction sur le film.

I.11.2.2. Montage normal de Bradley-Jay

Le film contient un trou central pour le puits ($2\theta = 0^\circ$). Les raies sont symétriques par rapport au trou (figure I.21).

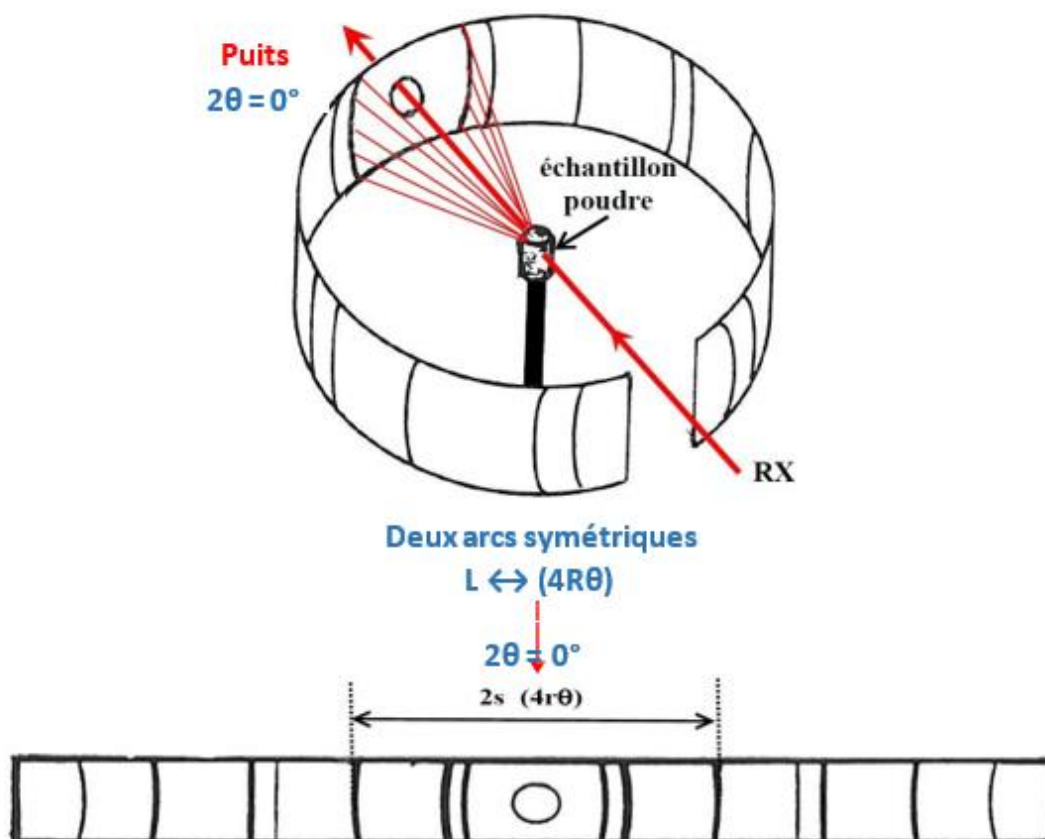


Figure I.21 : Montage normal et formation des anneaux de de diffraction sur le film.

I.11.3. Exploitation des films Debye-Scherrer

L'exploitation consiste à mesurer la distance **L** (en mm) entre deux raies (ou arcs) symétriques mesurée dans le **plan équatorial** du film, provenant du même cône de diffraction. Connaissant le périmètre (circonférence) de la chambre, on peut remonter à l'angle de diffraction de Bragg θ (en $^\circ$). On peut alors déterminer les distances réticulaires **dhkl** correspondantes. La (figure I.21) résume les données exploitées du film.(23)

Afin d'obtenir des informations utiles, il est nécessaire d'indexer les raies de diffraction, c'est-à-dire d'attribuer pour chaque cône de diffraction la famille de plans (hkl) provoquant la diffraction. Puis on peut déterminer le mode de réseau de bravais et enfin le paramètre de la maille.(23)

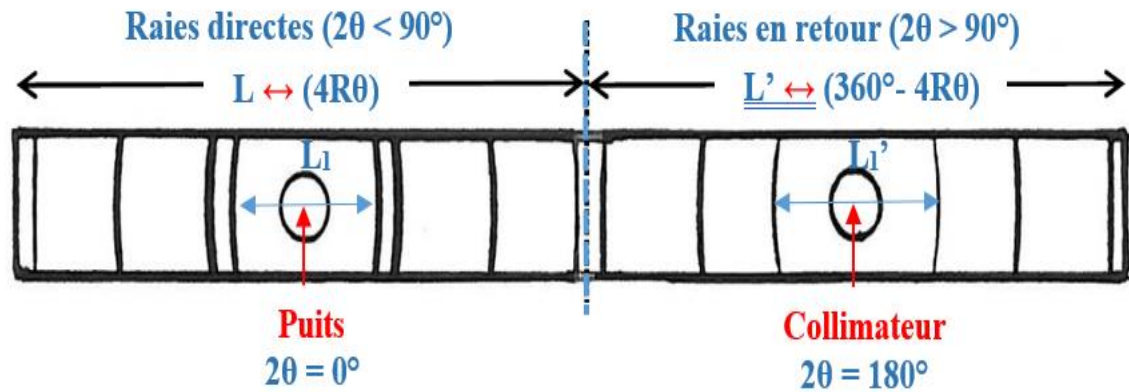


Figure I.21: Exploitation du film Debye Scherrer.

$$\frac{L}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360^\circ}$$

Où

L : est la distance qui sépare deux arcs symétriques sur le film

R : est le rayon de la chambre

2πR : est la circonférence de la chambre

4θ : est l'ouverture du cône de diffraction pour une famille de plans (hkl)

Le faisceau incident est délimité par le collimateur. Il est rendu monochromatique soit par un filtre, et comporte alors les radiations $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$, soit par un monochromateur à cristal.

L'échantillon à la forme d'un bâtonnet d'environ 0,3 à 0,5 mm de diamètre. La poudre, obtenue par broyage et tamisage, est soit collée sur un fil amorphe soit introduite dans un capillaire transparent aux rayons X (tube de Lindemann).(24)

Remarque

Chacun des microcristaux orientés correctement diffracte dans une seule direction θ et donne donc une tache sur le film, c'est l'effet de moyenne sur l'ensemble des microcristaux qui fait que l'on observe des anneaux. On peut améliorer cet effet de moyenne en faisant tourner l'échantillon, autour d'un axe normal au faisceau, avec un moteur fixé sur la chambre.(25)

Avec une chambre cylindrique, les cônes de diffraction forment sur le film des anneaux elliptiques dont le petit axe est égal à $4R\theta$. Il est donc inutile d'enregistrer sur le film la totalité de l'anneau. Si on utilise un filtre pour K_β , celui-ci laisse passer $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$. On obtient sur le film deux diagrammes de diffraction superposés. (26)

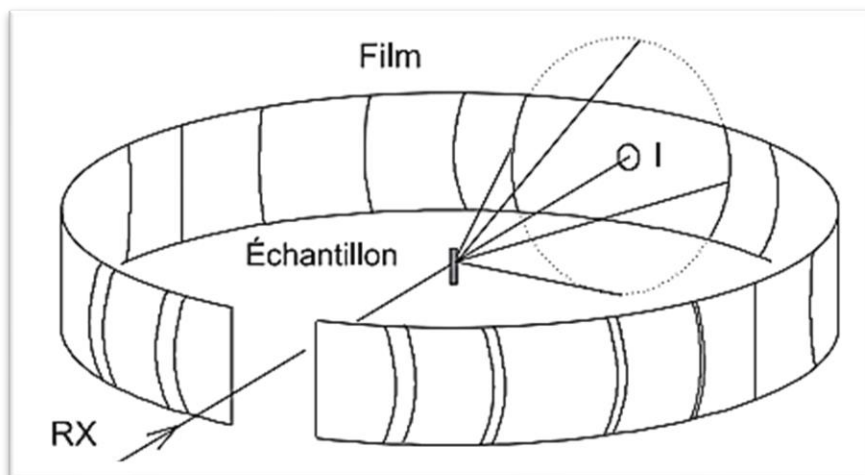


Figure I.22: la méthode d'enregistrer sur le film

Pour une même famille de plans on a : $2 \cdot d \cdot \sin \theta = \frac{\lambda_{K\alpha 1}}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_{K\alpha 2}}{\sin \theta_2}$

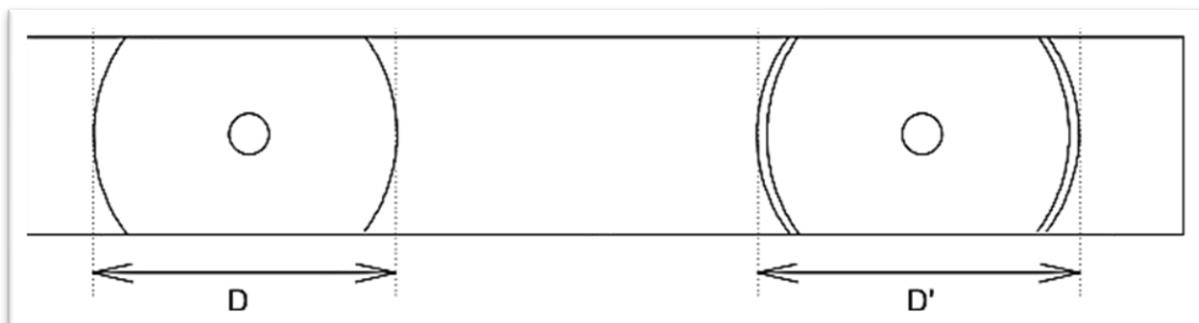


Figure I.23 : le film enregistré par la chambre de Debye Scherrer

Pour $\lambda_{K\alpha Cu}$ on tire : $\frac{\lambda_{K\alpha 1}}{\lambda_{K\alpha 2}} = \frac{1.5406}{1.5443} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = 0.9976$

La séparation entre les anneaux est perceptible à partir des angles $\theta > 15^\circ$ et pour $\theta = 80^\circ$ l'écart $\Delta\theta$ vaut $0,8^\circ$. Lors des mesures il est préférable de pointer le bord intérieur de l'anneau pour le spectre direct (le doublet n'est pas résolu) et dans le retour de pointer le bord extérieur de l'anneau ou l'anneau extérieur quand le doublet est résolu. Dans ces conditions la longueur d'onde utilisée sera $\lambda_{K\alpha 1}$. Lorsque le doublet n'est pas résolu, on peut aussi pointer le centre de la raie et

utiliser comme longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1/3 \cdot (2 \cdot \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})$. Cette pondération tient compte des intensités relatives des deux composantes du doublet.(26)

Dans le montage de Straumanis, pour un anneau du spectre direct ($0 \leq \theta \leq \pi/4$) de « diamètre » D, l'angle θ est donné par : $\frac{D}{2\pi R} = \frac{4\theta}{2\pi}$

Dans le retour ($\pi/4 < \theta < \pi/2$) : $\frac{D}{2\pi R} = \frac{(2\pi - 4\theta)}{2\pi}$

I.12. Indexation des anneaux

I.12.1. Mesure des d_{hkl}

On procède à la détermination la plus précise possible du diamètre des anneaux de diffraction en minimisant les causes d'erreurs systématiques. Le centrage de l'échantillon doit être particulièrement soigné ainsi que le pointé des anneaux. Pour des mesures très précises, on peut mélanger au produit étudié des substances étalons et affiner par des interpolations la mesure des d_{hkl} . En négligeant l'erreur sur l, l'incertitude relative est :

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

Elle diminue donc quand θ augmente : les mesures les plus précises sont en principe réalisées avec les derniers anneaux du retour, mais la largeur de ces anneaux (liée en outre à la largeur naturelle de la raie $K\alpha$) diminue la précision du pointé. Avec des mesures méthodiques et soignées, il est possible de déterminer les valeurs des d_{hkl} à environ 0,002 Å près.(27)

I.12.2 Indexation des anneaux de diffraction

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

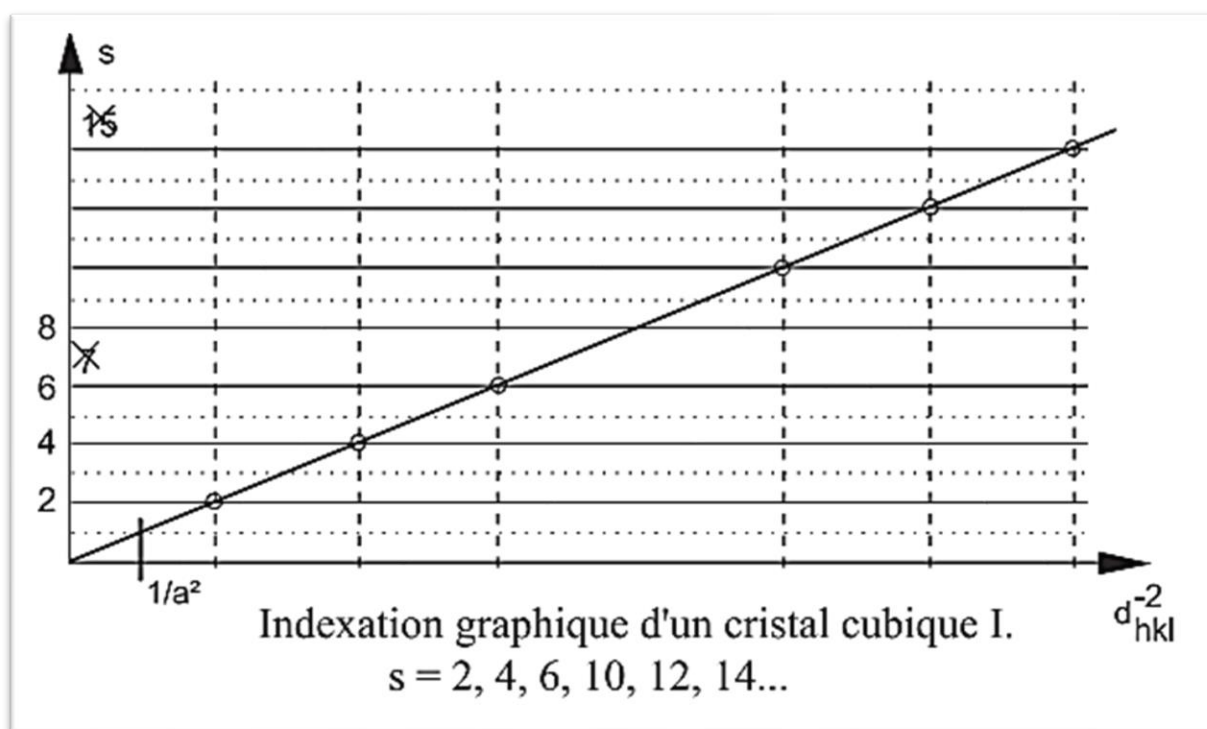
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 A^{*2} + k^2 B^{*2} + l^2 C^{*2} + 2hkA^*B^* + 2hla^*C^* + 2klB^*C^*$$

Les paramètres des vecteurs réciproques sont communs à toutes les équations et les indices h, k et l sont des entiers caractéristiques de chaque anneau. La résolution de ce système d'équations à 6 inconnues est a priori possible et il existe actuellement plusieurs programmes informatiques de calcul, capables de trouver une solution, même avec des composés de basse symétrie. Lors d'une recherche manuelle, on peut tester les divers types de réseau possibles en commençant par les **réseaux cubiques**. Pour ces réseaux :

$$x = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{s}}$$

($s = h^2 + k^2 + l^2$ est un nombre qui peut prendre toutes les valeurs positives entières à l'exception des valeurs $s = (8 \cdot p + 7)^{4q}$). (28)

L'indexation peut se faire rapidement en utilisant la méthode de la règle à calcul. On retourne la réglette mobile pour amener l'échelle des carrés face à l'échelle des nombres de la règle fixe. Si le 1 de l'échelle des carrés est en face du nombre a , au chiffre n de la réglette correspond la valeur a/\sqrt{n} de la règle fixe. On marque sur la règle fixe les distances réticulaires mesurées et on déplace la réglette mobile jusqu'à ce que toutes les distances réticulaires obtenues soient en face d'un entier de la réglette. Alors en face du 1 de la réglette se trouve la valeur du paramètre de maille a . On peut aussi utiliser une méthode graphique : on trace les droites d'abscisses $Ox = \frac{1}{d^2}$ et l'axe Oy est gradué avec les valeurs possibles de s . On recherche la droite passant par l'origine et les points ainsi définis. On obtient directement a^{-2} . (29)



Si les indices sont quelconques, le réseau est de type **P**. Si pour tous les anneaux les hkl sont tels que la somme $(h + k + l)$ est paire, le réseau est de type **I** (cas de l'exemple de la figure ci-dessus). Si pour tous les anneaux les hkl sont tels que h, k, l sont simultanément pairs ou impairs, le réseau est de type **F**.

Avec une calculatrice, on peut calculer la suite des $K_i = 1/d^2_{i(hkl)}$ puis en déduire la suite $S_i = K_i / K_1$. Si le cristal est cubique primitif, S_i est la suite des entiers (sauf 7, 15, 23...). Si $2 \cdot S_i$ est une suite d'entiers pairs, le réseau est cubique I. Enfin, si $3 \cdot S_i$ donne la suite 3, 4, 8, 11, 12, 16... le réseau est cubique F.

Hkl	P	I (h+k+l=2n)	F (hkl même parité)	hkl	P	I (h+k+l=2n)	F (hkl même parité)
100	1			320	13		
110	2	2		321	14	14	
111	3		3	400	16	16	16
200	4	4	4	410,322	17		
210	5			411,330	18	18	
211	6	6		331	19		19
220	8	8	8	420	20	20	
300,221	9			421	21		
310	10	10		332	22	22	
311	11		11	422	24	24	24
222	12	12	12				

Tableau I.2 : Valeurs des possibles selon le mode du réseau

Remarques :

- ▶ L'examen du **Tableau I.2** montre que pour distinguer un réseau cubique P avec un paramètre a, d'un réseau cubique I avec un paramètre $a/\sqrt{2}$ il faut au moins 7 raies.
- ▶ Du fait des extinctions systématiques, des raies peuvent être absentes du diagramme.

Si la recherche échoue avec le réseau cubique, on teste les réseaux à axe principal (tétraogonal, trigonal et hexagonal). Il existe des abaques (abaques de Hull et abaques de Bunn) qui facilitent la recherche. La recherche manuelle avec les réseaux de symétrie inférieure est très aléatoire.

On peut remarquer que plus la symétrie est basse plus le nombre de raies est important. Par exemple les 6 réflexions 100, 010, 001, $100\bar{0}$, $010\bar{0}$, $001\bar{0}$ sont confondues pour un composé cubique mais donnent 2 raies distinctes avec un composé tétragonal et 3 raies distinctes avec un composé orthorhombique. (30)

I.13. CHAMBRES SPÉCIALES

I.13.1. Chambre à température variable

Pour permettre la régulation en température de l'échantillon, on perce les couvercles supérieur et inférieur de la chambre (**Figure I.24**) un cache en papier noir protège le film de la lumière ambiante. La régulation de la température de la poudre étudiée est assurée par une « soufflette » à gaz. Cette chambre permet de suivre l'évolution des valeurs des paramètres de la maille avec la température. (31)

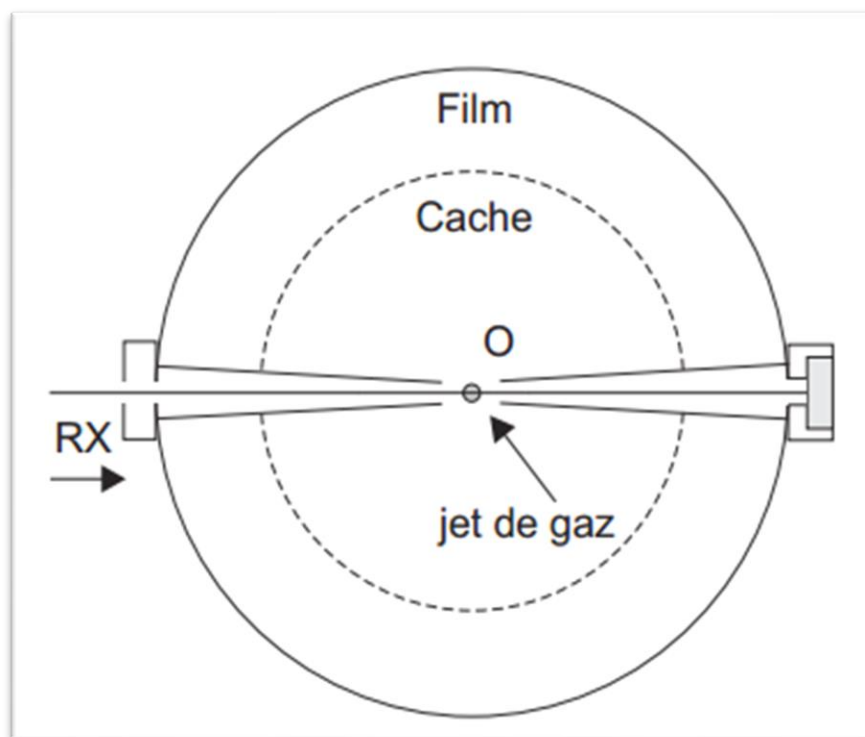


Figure I.24: Chambre à température variable

I.13.2. Chambres à focalisation

L'un des inconvénients majeurs de la chambre de Bragg est la largeur souvent excessive des anneaux qui limite la précision des pointés et des mesures d'intensité. Pour y remédier, on peut utiliser des chambres à focalisation qui donnent des raies très fines. (32)

I.13.2.1. Chambre de Guinier

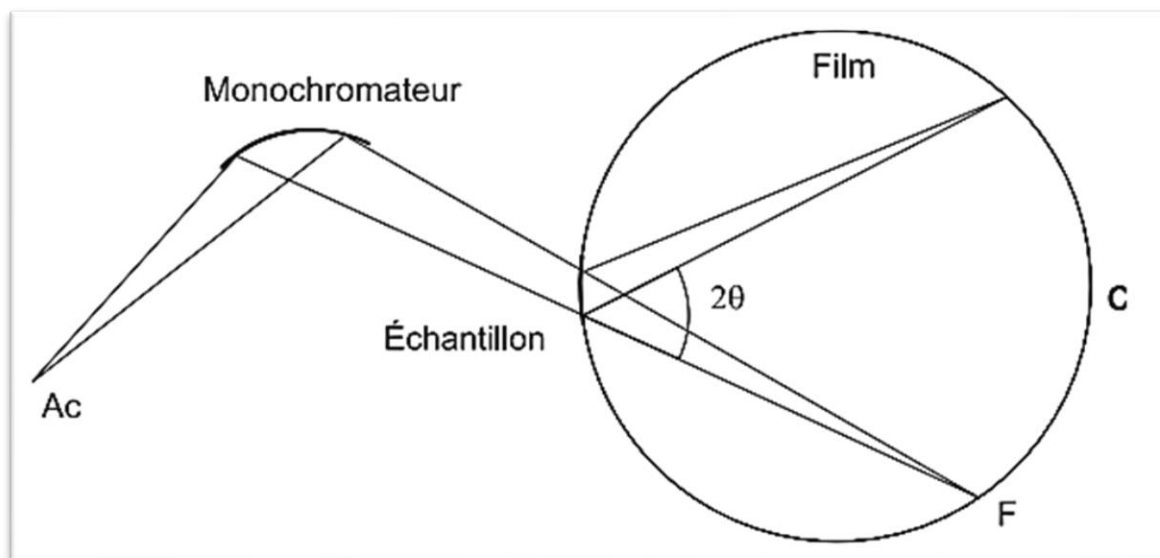


Figure I.25 : Chambres à focalisation (Chambre de Guinier)

L'échantillon a la forme d'un arc du cercle C ; il est éclairé par un faisceau issu d'un monochromateur à cristal qui converge en F sur le cercle de focalisation C (**Figure I.25**). Le faisceau diffracté converge également sur le cercle C. Cette chambre permet de travailler en transmission mais uniquement pour de petits angles de diffraction.(32)

I.13.2.2. Chambre de Seeman-Bohlin

L'échantillon a la forme d'un arc du cercle C ; il est éclairé par un faisceau divergent à partir du point F du cercle de focalisation C (**Figure I.26**). Le faisceau diffracté converge également sur le cercle C au point G. Cette chambre permet de travailler en réflexion avec de grands angles de diffraction.

Avec ces chambres à focalisation, la durée des pauses est beaucoup faible qu'avec les chambres classiques et les anneaux sont très fins, mais comme leur réglage est délicat, ces chambres ne sont pratiquement plus utilisées.(2)

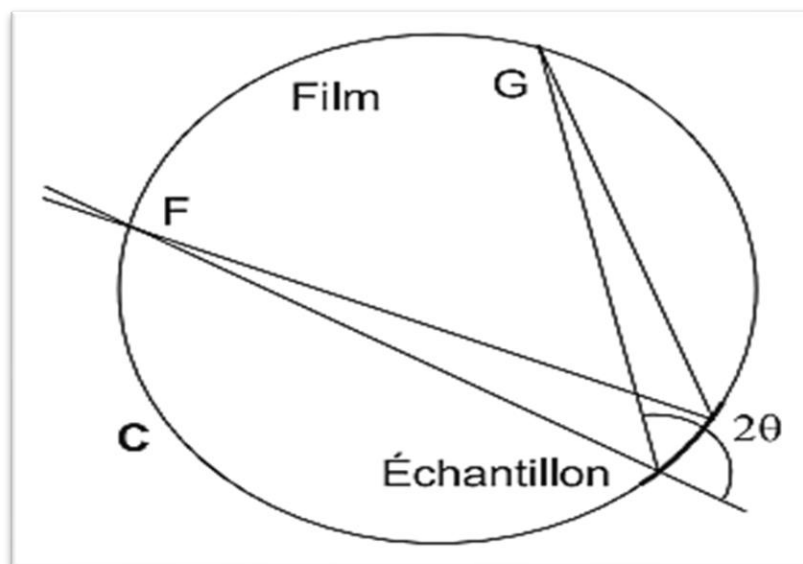


Figure I.26 : Chambres à focalisation (Chambre de Seeman-Bohlin)

I.13.3. Les diffractomètres automatiques

La méthode classique de Debye Scherrer nécessite des temps de pose souvent très longs, le développement du film et un dépouillement du cliché qui peut demander beaucoup de temps, aussi n'est-elle plus guère utilisée. Elle a été remplacée par les méthodes utilisant les diffractomètres, plus rapides à mettre en œuvre et dont l'exploitation des données peut être automatisée.(33)

I.13.4. Diffractomètre à compteur proportionnel

L'échantillon (**Figure I.27**) est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon les appareils. Un compteur proportionnel est mobile autour du même axe de rotation. S est l'image de la source donnée par le monochromateur. Si le support de l'échantillon tourne d'un angle θ .

Le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés. Pour éliminer la raie $\lambda_{K\alpha 2}$, on peut également utiliser un monochromateur à cristal placé cette fois entre l'échantillon et le détecteur

Un système de fentes verticales (F1, F2, FD) et horizontales (fentes de Soller FS) permet d'utiliser un faisceau de hauteur importante (1 cm) donc de grande énergie. La vitesse de rotation de l'échantillon est réglable entre environ 2° mn^{-1} et $0,125^\circ \text{ mn}^{-1}$. Les valeurs des angles du goniomètre sont repérées à $0,01^\circ$ près. Des goniomètres munis de codeurs optiques permettent d'atteindre une résolution d'un millième de degré. (33)

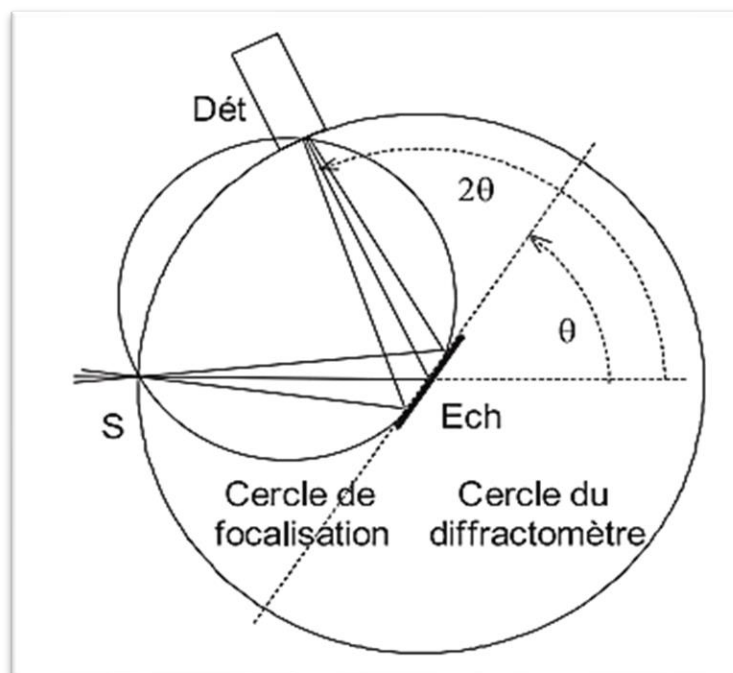


Figure I.27.a : Diffractomètre à compteur proportionnel

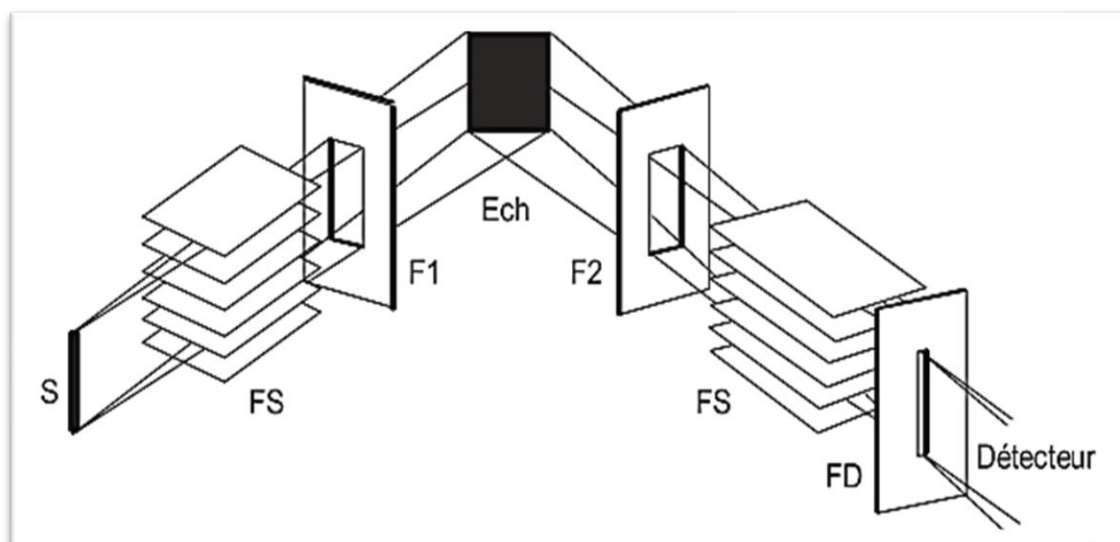


Figure I.27.b : Diffractomètre à compteur proportionnel

Avec une rotation continue de l'échantillon, il faut faire suivre le compteur d'un intégrateur dont la constante de temps lisse l'effet des fluctuations du signal enregistré, mais déforme les raies. Si la rotation est réalisée pas par pas, l'intégrateur n'est pas nécessaire et il est possible d'enregistrer correctement le profil des raies. Dans les deux cas, la vitesse de rotation doit être assez faible pour que les fluctuations aléatoires du taux de comptage soient négligeables, même pour les raies de faibles intensité. À la vitesse la plus faible, l'enregistrement complet d'un spectre demande une dizaine d'heures. Cette durée est comparable à celle exigée par un enregistrement sur un film. Un système informatique d'acquisition de données commande le moteur d'entraînement du diffractomètre, enregistre l'intensité des rayons diffractés, détermine la position des raies et calcule les d_{hkl} . Pour les analyses de routine, on peut munir l'appareil d'un passe-échantillons automatique.(34)

Avec les goniomètres à axe vertical, il est difficile de faire tenir la poudre sur son support. Il faut utiliser des liants et presser la poudre : les effets d'orientations préférentielles des grains de la poudre sont alors très difficiles à éviter. La condition d'orientation aléatoire des microcristaux n'est plus réalisée et les mesures d'intensité des raies sont erronées. Avec les goniomètres à axe horizontal, on peut se contenter de saupoudrer le porte-échantillon et les risques d'orientations préférentielles sont moins grands.(")

La (**Figure I.28**) est un exemple de spectre de poudre enregistré avec un diffractomètre automatique en rayonnement monochromatique. L'enregistrement a été effectué en mode pas à pas, avec des pas de $0,03^\circ$. Le composé étudié est orthorhombique ce qui explique que le nombre de raies est assez important.

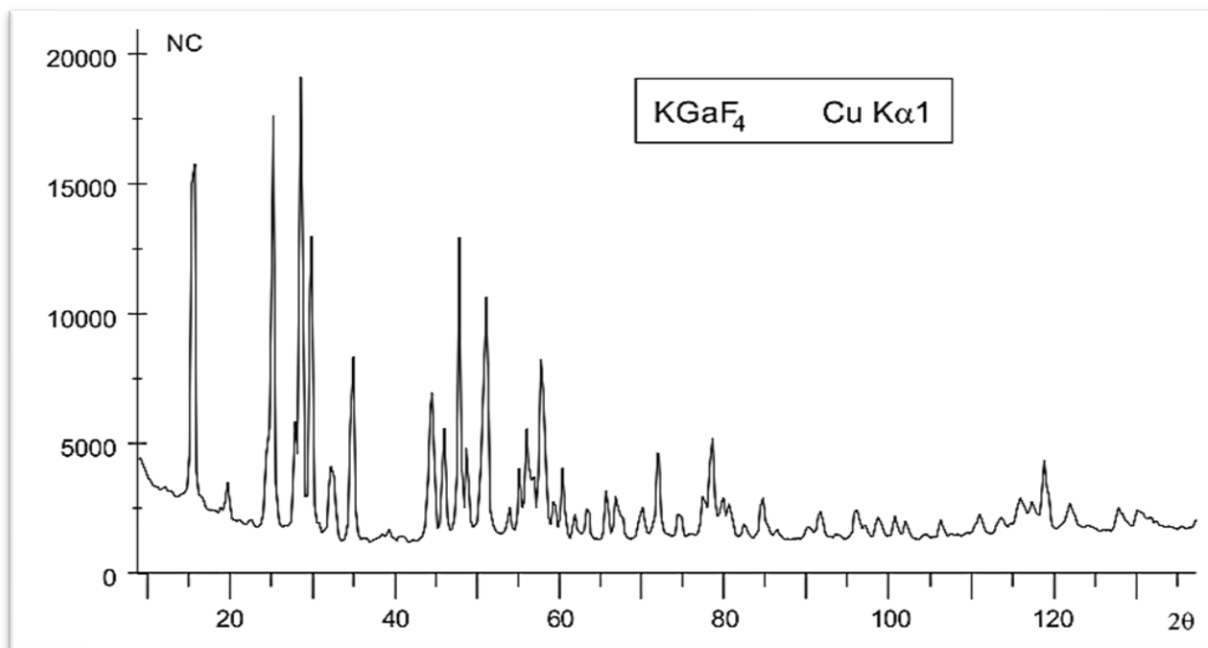


Figure I.28 : un exemple de spectre de poudre

I.13.5. Diffractomètre à détecteur linéaire

Dans cette version de diffractomètre l'échantillon reste immobile et horizontal. L'anticathode, qui est suivie d'un monochromateur à cristal est placée sur un bras mobile tournant autour d'un axe horizontal.

Le détecteur est également fixé sur un bras mobile autour du même axe. Les mouvements des deux bras mobiles sont couplés pour que l'angle entre le faisceau primaire et le faisceau diffracté soit égal à 2θ . Le détecteur (Figure I.29) qui a une ouverture angulaire voisine de 10° est couplé à un enregistreur multicanaux.(2)

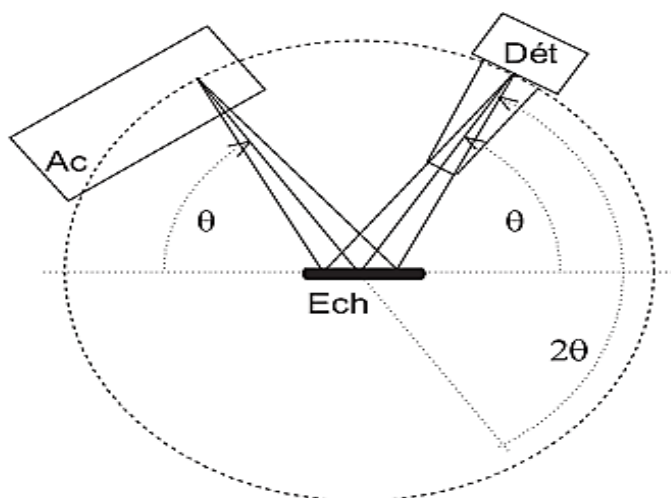


Figure I.29 : Diffractomètre à détecteur linéaire

Ce détecteur qui est un compteur proportionnel dont la cathode est une grille résistante, possède une très bonne linéarité angulaire et une résolution maximale de l'ordre de $0,005^\circ$. Le support d'échantillon est une lame de platine régulée en température. Si on peut utiliser cet appareil comme un diffractomètre classique, on peut aussi l'employer en mode statique (sans mouvement de rotation). Le système permet alors de suivre de façon continue l'évolution de la petite zone du spectre de diffraction analysée par le détecteur. Ce dispositif est particulièrement adapté aux études de cinétique, d'évolution des paramètres de maille avec la température et de transitions de phases.(2)

I.13.6. Diffractomètre à compteur courbe

Un échantillon, placé dans un tube capillaire (ou sur une plaquette), est interposé entre le faisceau et le détecteur D. On utilise le rayonnement issu d'un monochromateur à focalisation. Le détecteur est un compteur courbe de 120° d'ouverture muni d'une lame métallique continue. Cette lame détecte les électrons de conversion produits dans un gaz d'échange par les photons diffractés par l'échantillon (**Figure I.30**). Les électrons créent sur la lame un courant électrique qui se sépare en deux courants i_1 et i_2 mettant les temps t_1 et t_2 pour parvenir aux extrémités du détecteur.(36)

$$(T = t_1 + t_2)$$

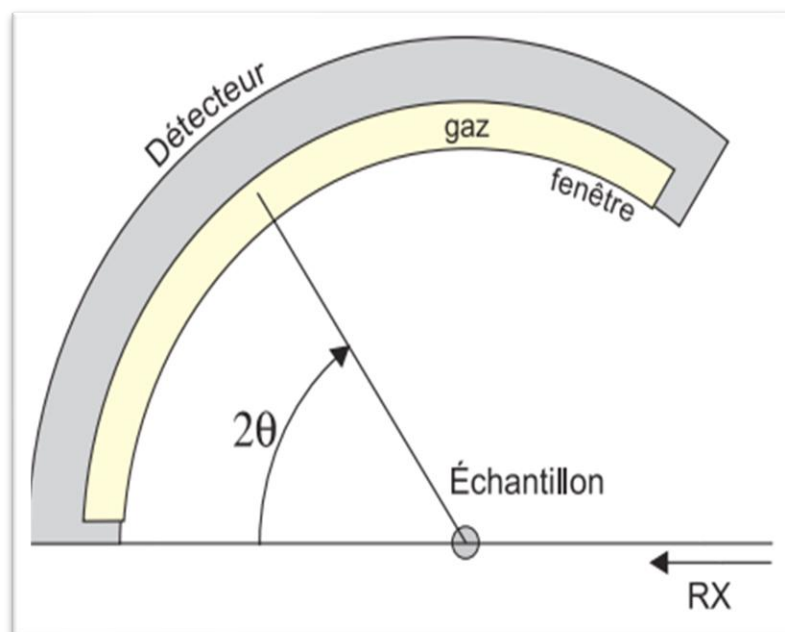


Figure I.30 : *Diffractomètre à compteur courbe*

Comme T est connu, la mesure de $t_2 - t_1$ permet de déterminer t_1 et t_2 et de localiser sur la lame la position du photon diffracté. La mémoire du canal correspondant est alors incrémentée. Avec un détecteur de 120° et une mémoire de 4096 canaux la précision sur les pointés est de l'ordre de $0,03^\circ$. Le temps mort du détecteur est comparable à celui d'un compteur proportionnel.(36)

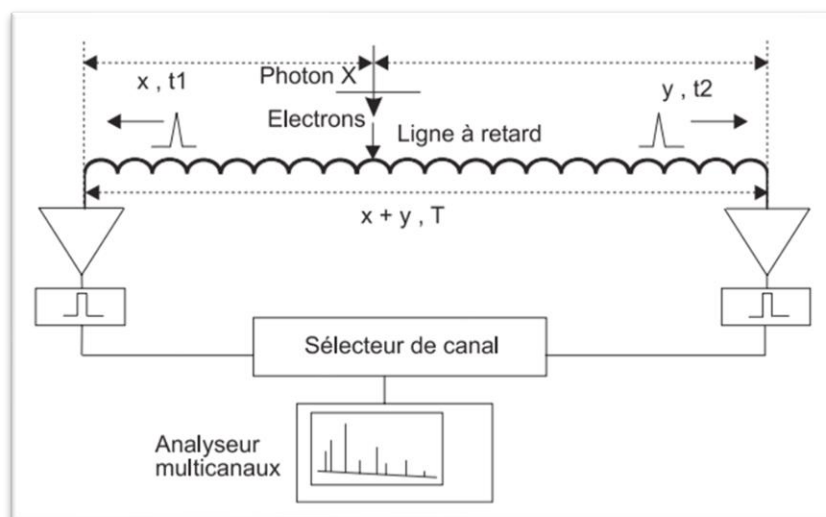


Figure I.31 : Diffractomètre à compteur courbe

Le programme de gestion de l'analyseur permet d'afficher en permanence le contenu des mémoires sur l'écran et donc la visualisation de l'évolution du spectre. L'intérêt du détecteur courbe est qu'il permet l'acquisition d'un spectre sur 120° en un temps très court (inférieur à 10 mn) alors qu'il faut au minimum une dizaine d'heures, si l'on utilise une chambre de Debye-Scherrer ou un diffractomètre classique. Par contre, la linéarité de l'échelle angulaire n'est pas parfaite et il faut réaliser un étalonnage soigné.(37)

I.14. Applications des méthodes de poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie.

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en

fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macros contraintes et micro contraintes résiduelles.
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle.
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc. (38)

I.15. Méthode de Laue

I.15.1. Principe et description du montage

Un film photosensible est disposé perpendiculairement au faisceau incident. A droite de la figure se situe le monocristal que nous avons à étudier.

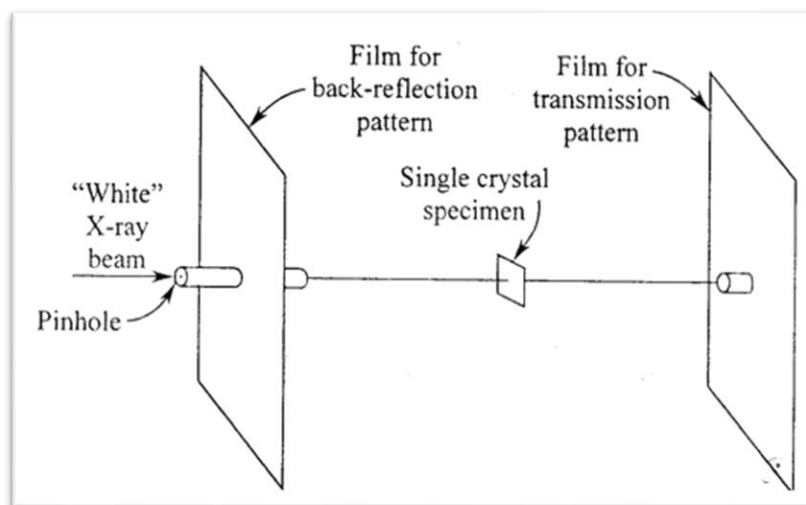


Figure I.32 : Diffraction des rayons X par un cristal monocristallin

Le film peut être placé soit avant le cristal (réflexion) soit après le cristal (transmission). Dans notre cas nous allons étudier le cliché en réflexion, c'est-à-dire pour des angles $2\theta > 90^\circ$.

Comme indiqué sur le schéma nous utilisons un rayonnement polychromatique. En effet, le cristal étant fixe, si nous utilisons un rayonnement monochromatique il y aurait une probabilité nulle (ou quasi-nulle) qu'un ou plusieurs plans satisfassent la relation de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$). Nous

n'observerions alors pas de tâche de diffraction sur le film. En envoyant un rayonnement polychromatique sur le cristal chaque plan va choisir dans le continuum des longueurs d'ondes du rayonnement celle qui satisfait la relation de Bragg. Les nœuds du réseau réciproque qui vont créer une tâche de diffraction sont ceux se situant entre les deux sphères d'Ewald de diamètre $1/\lambda_{\max}$ et $1/\lambda_{\min}$. Il est important de noter que dans notre cas le cristal est placé à 3 cm du film car l'abaque (l'instrument qui nous permettra de repérer les tâches pour centrer le cristal pour une seconde exposition) est calibré pour cette distance. Il faut donc régler la position du cristal avec précision. Le cristal que nous utilisons est un monocristal de Si. Il est brut, c'est-à-dire pas taillé et ne présente donc aucune symétrie apparente qui nous permettrait de l'orienter d'une façon privilégiée. Il est placé sur une tête goniométrique qui permet d'orienter le cristal dans tous les sens. Des vis permettent de le faire pivoter autour des 3 axes de l'espace. L'un de ces axes est perpendiculaire au faisceau (et donc parallèle au film), les rotations autour des 2 autres angles se font grâce à 2 berceaux superposés situés sous le cristal et gradués de -30° à $+30^\circ$. La tête goniométrique permet également de translater le cristal selon les directions Ox , Oy et Oz .(39)

Les applications de cette méthode sont la recherche d'éléments de symétrie d'échantillons inconnus ainsi que l'orientation des cristaux après la détermination de leur symétrie. Cette méthode ne peut donner aucun renseignement sur la composition de l'échantillon ou encore sur les paramètres de maille.

1.15.2. Description du film

Sur les clichés de diffraction chaque tâche correspond à une famille de plans (hkl). On remarque que certaines des tâches sont alignées suivant des hyperboles (pour la majorité) ou sur une droite qui passe par le centre de notre cliché de diffraction. Aux intersections des hyperboles les tâches sont beaucoup plus intenses ; et ce sont ces tâches qui nous permettront de réorienter le cristal. Les tâches intenses représentent des plans d'indices (hkl) faibles, car ils contiennent un grand nombre de nœuds. (40)

Des plans sont dits « en zone » s'ils contiennent tous une même rangée [uvw] qui est appelée « axe de zone ». Un plan (hkl) appartient donc à un axe de zone [uvw] si $hu+kv+lw=0$

Les courbes que nous pouvons observer sur le diagramme contiennent les tâches qui correspondent à des familles de plans réticulaires ayant le même axe de zone. Les rayons diffractés sont les génératrices d'un cône dont l'axe est l'axe de zone. La courbe de zone selon laquelle se répartissent les tâches de diffraction sont les intersections de ce cône avec le plan du film. (23)

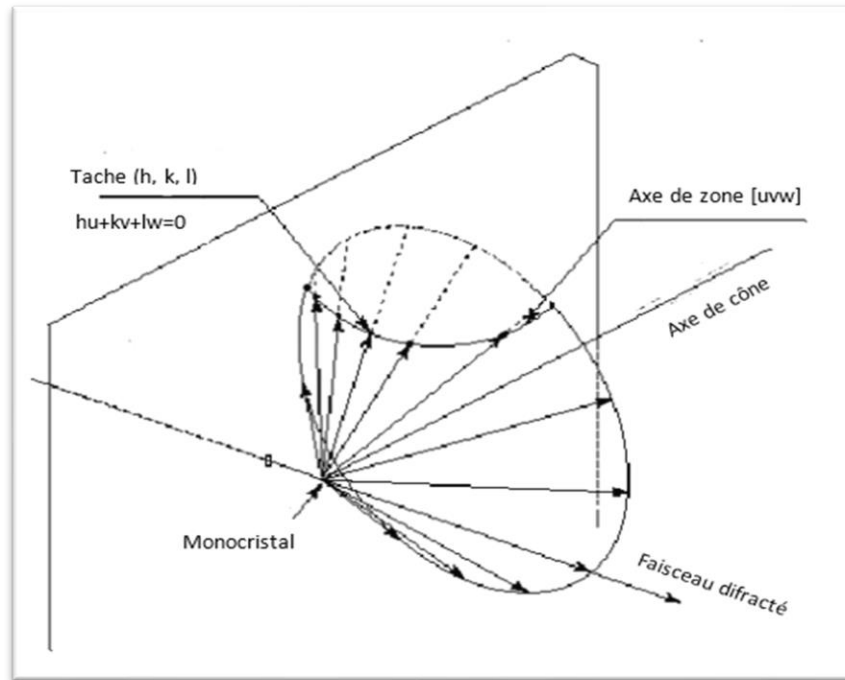


Figure I.33.a : diagramme de laue en retour – la courbe zonale est une hyperbole

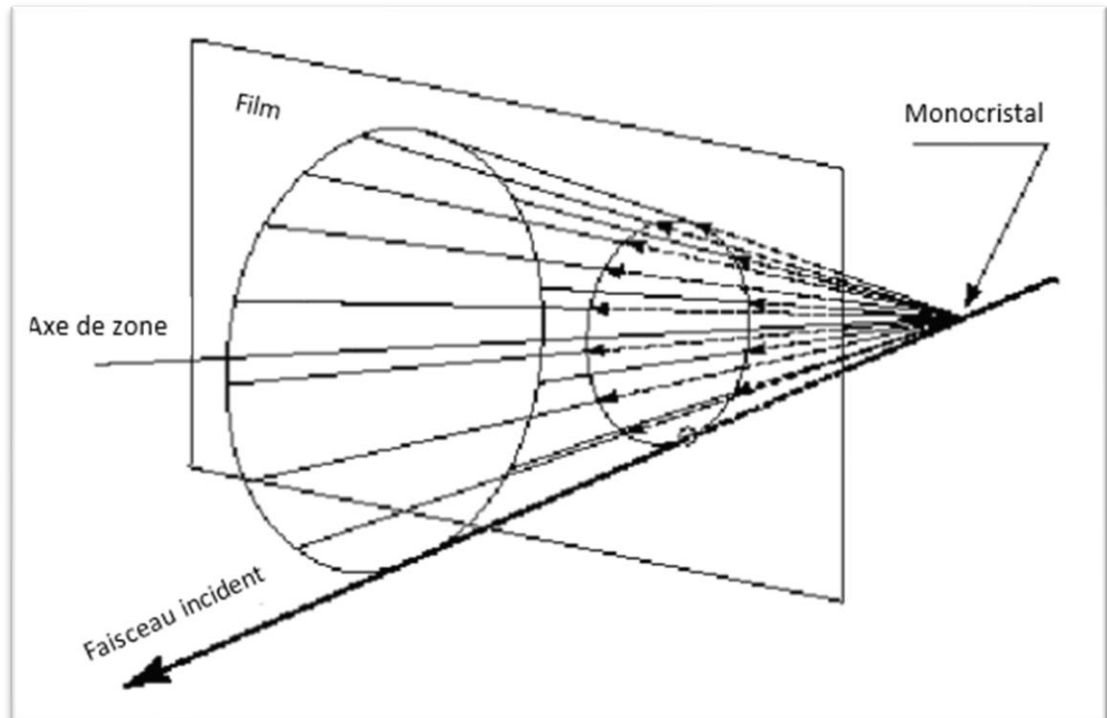


Figure I.33.b : diagramme de laue en transmission – la courbe zonale est une ellipse

I.16. Méthode du cristal tournant

I.16.1. Principe et Description du montage

On dispose ici d'un monocristal taillé en forme de parallélépipède. On cherche à étudier son réseau cristallin, c'est à dire calculer son paramètre de maille, puis déduire le type de réseau qui le constitue. Nous pourrions étudier cela à partir des clichés de diffraction que nous allons obtenir.

Le cristal est placé au centre d'une chambre cylindrique du diamètre la moitié de celle de la chambre du Debye-Scherrer. L'intérieur de la chambre est recouvert d'un film photosensible que nous développerons pour observer la figure de diffraction. Le cristal est fixé sur un moteur qui le fait tourner selon un axe de zone, c'est à dire un axe du réseau qui contient une forte densité de nœuds. Cet axe de zone, qui est donc l'axe de rotation du cylindre est normal au faisceau de rayons X incidents. Ce faisceau est un faisceau quasi monochromatique puisqu'il est obtenu par l'interposition d'un filtre $K\alpha$ après la source d'émission des rayons X (source au Molybdène avec un filtre au Zirconium). Si le cristal était fixe et comme le rayonnement est monochromatique, seul un très faible nombre de plans dhkl satisfait la relation de Bragg et on obtiendrait peu ou pas du tout de tâches de diffraction. On peut également l'expliquer à l'aide de la sphère d'Ewald ; si le cristal ne tourne pas, seul un très faible nombre de nœud va coïncider avec la sphère. Si le cristal tourne, alors tous les nœuds du réseau réciproque vont traverser la surface de la sphère et créer une tâche de diffraction.(41)

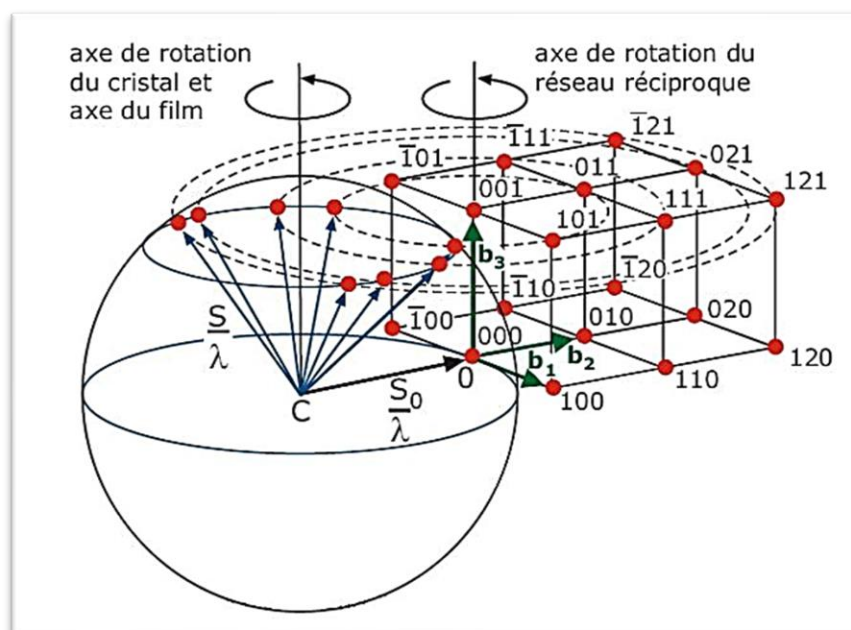


Figure I.34 : principe de la méthode de cristal tournante

On considère que l'axe de rotation du cristal est l'axe (001), c'est à dire le vecteur c . Les plans réciproques qui vont couper la sphère d'Ewald sont les plans perpendiculaires à cet axe. Lors de la rotation, ces plans découpent des cercles parallèles au cercle équatorial et équidistants entre eux de distance d . Ces plans sont les plans d'indices $(hk1)$, $(hk-1)$, $(hk2)$, $(hk-2)$, ... (voir le schéma ci-après). Ceci explique que sur le film les tâches de diffraction soient réparties en strates.(41)

1.16.2. Description du film

Les faisceaux diffractés sont enregistrés sur un film photographique disposé sur les parois intérieures de la chambre photographique cylindrique. Avec un cristal immobile, l'apparition d'un faisceau diffracté serait fortuite. En faisant tourner le cristal, on explore successivement toutes les orientations favorables à une diffraction. Après développement du film photographique, on constate que les taches de diffraction sont alignées selon des lignes parallèles ou strates, qui ne sont pas forcément équidistantes, et qui apparaissent dès qu'un rayon est diffracté.(42)

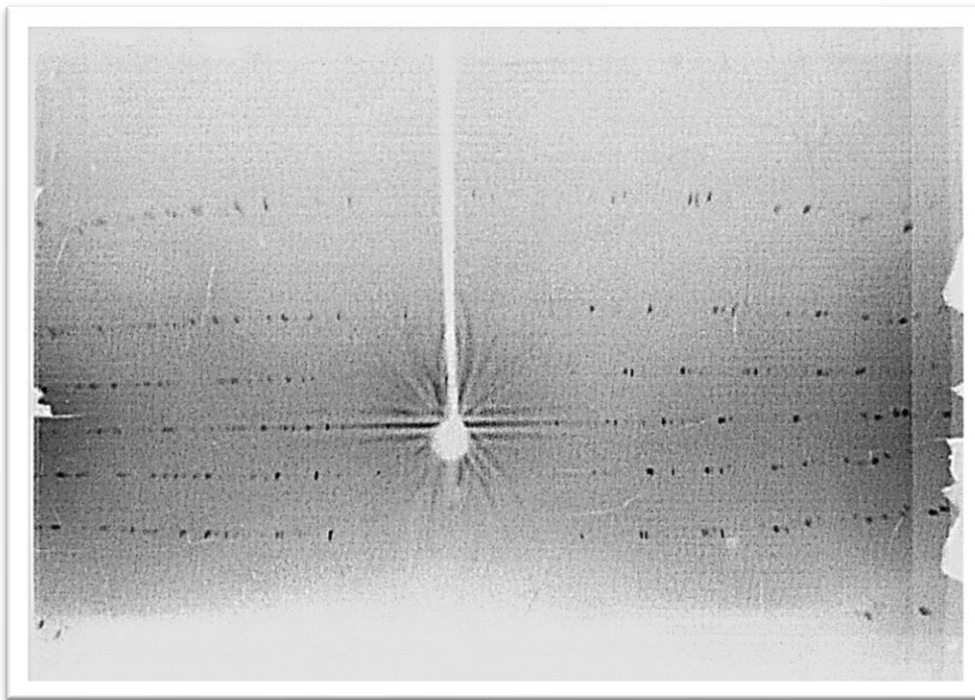


Figure I.35 : Film photographique obtenue par la méthode du cristal tournant

Les strates que nous obtenons sont un peu gondolées, ce qu'on peut expliquer par un manque de précision lors de la manipulation ; en effet, les réglages s'effectuant à l'œil nu, il est possible qu'une erreur expérimentale ait été commise et que l'axe de rotation du cristal n'ait pas été parfaitement parallèle à la mire. On peut aussi remarquer de petites lignes entre les taches de

diffraction : ce sont des diffusions parasites dues à des défauts du cristal. D'où la nécessité d'utiliser pour ce type de diffraction un monocristal petit et contenant donc un nombre minimal de défauts. Dans le cas de notre diffraction, il semblerait que le cristal utilisé en contenait assez peu ; dans le cas contraire, nous aurions vu apparaître de gros points noirs ne correspondant pas à des taches de diffraction. La tache centrale correspond au "beam stop" qui comme son nom l'indique arrête le faisceau direct pour ne pas polluer la photo. A partir de ce cliché, nous avons cherché à déterminer l'un des trois paramètres a , b , c . Sur notre film, nous avons donc mesuré la distance entre deux strates soigneusement choisies : nous avons effectué la mesure de la distance d en bout de strate (l'ondulation existant au voisinage du « beam stop » pouvant fausser la mesure) et entre deux strates proches du « beam stop ». (43)

CHAPITRE II

*Application de la diffraction des rayons X aux métaux
purs et aux alliages*

II.1. Introduction

Dans le domaine de la science des matériaux, l'analyse des structures cristallines revêt une importance cruciale pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux. La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus puissantes pour déterminer les structures cristallines avec une grande précision. Ce chapitre se concentre sur l'application de la diffraction des rayons X pour déterminer les paramètres des réseaux cristallins des métaux purs tels que le plomb (Pb), le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb), ainsi que de certains alliages composés de ces éléments. En particulier, **nous étudions les alliages (90%Pb-5%Sb-5%Bi) et (80%Pb-10%Sb-10%Bi), dans le but de comprendre l'influence des différents éléments d'alliage sur les paramètres des réseaux cristallins.** Cette analyse comparative nous permettra d'explorer les variations dans les structures cristallines résultant de la présence de différents éléments dans les alliages, ouvrant ainsi la voie à une meilleure compréhension de la relation entre composition chimique et propriétés structurales dans les matériaux cristallins.

II.2. Application de la diffraction des rayons X aux métaux purs

II.2.1. Diffraction des rayons X du plomb

Lorsque les rayons X frappent un échantillon de plomb, ils sont diffractés par les atomes du métal. Le motif de diffraction résultant peut être utilisé pour déterminer la structure cristalline du plomb. Le plomb a une structure cristalline CFC. Cela signifie que les atomes de plomb sont disposés dans un motif cubique, avec un atome au centre de chaque face du cube.

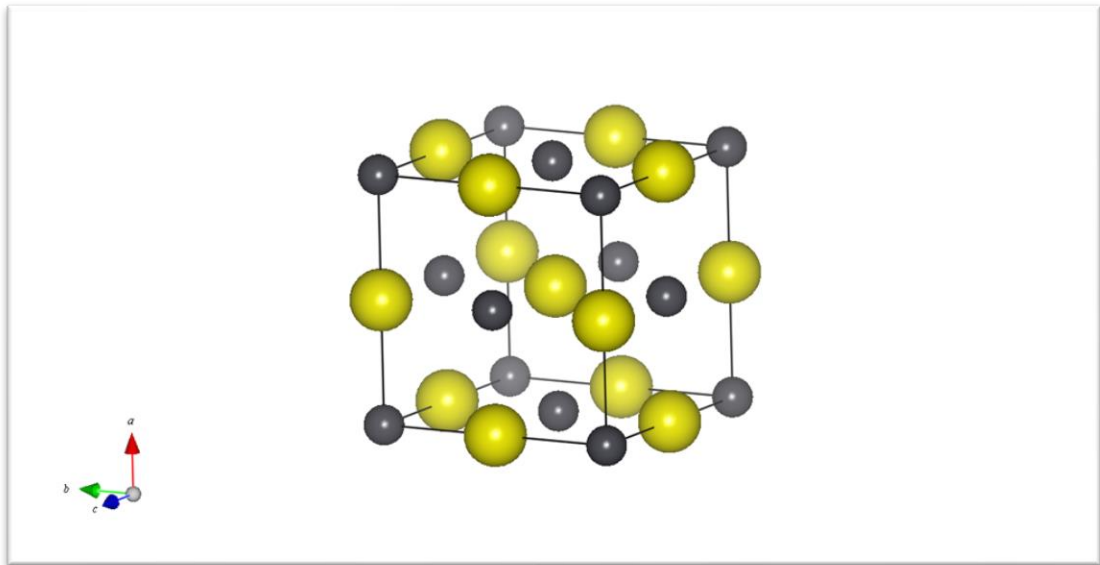


Figure II.1 : Structure cristalline du plomb



Figure II.2 : Poudre de plomb

L'angle de diffraction des rayons X dépend de la distance entre les atomes du cristal. En mesurant les angles de diffraction des rayons X du plomb, il est possible de déterminer la distance entre les atomes du cristal et d'autres informations sur la structure cristalline du plomb.

la longueur d'onde utilisée est celle du Cobalt : $\lambda_{Co} = 1.7889 \text{ \AA}$.

☞ Loi de Bragg :

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

☞ pour un système C.C , C.F.C

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + L^2}}$$

☞ Pour un système H.C

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{L^2}{c^2}$$

La (figure II.3) présente le spectre de diffraction des rayons X du plomb

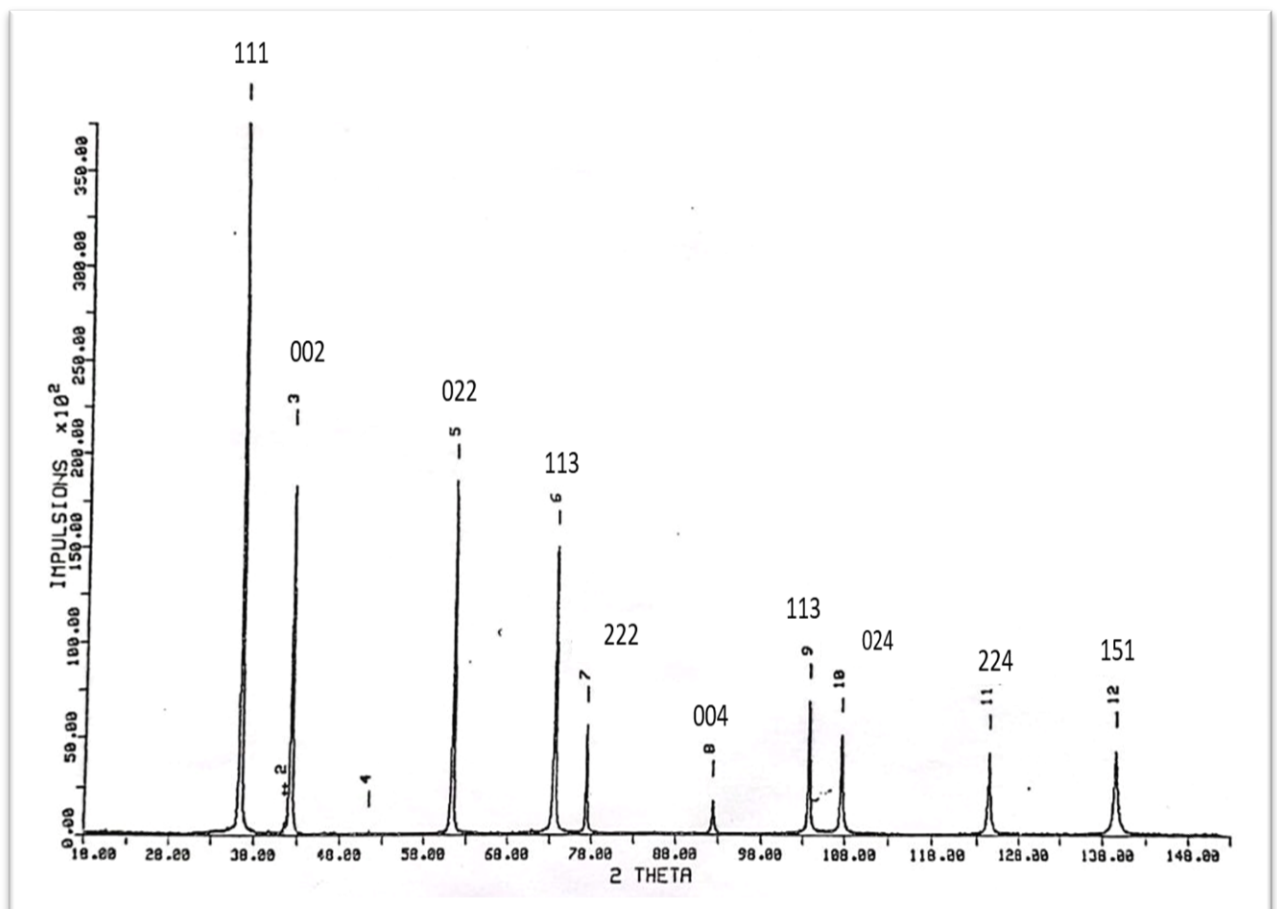


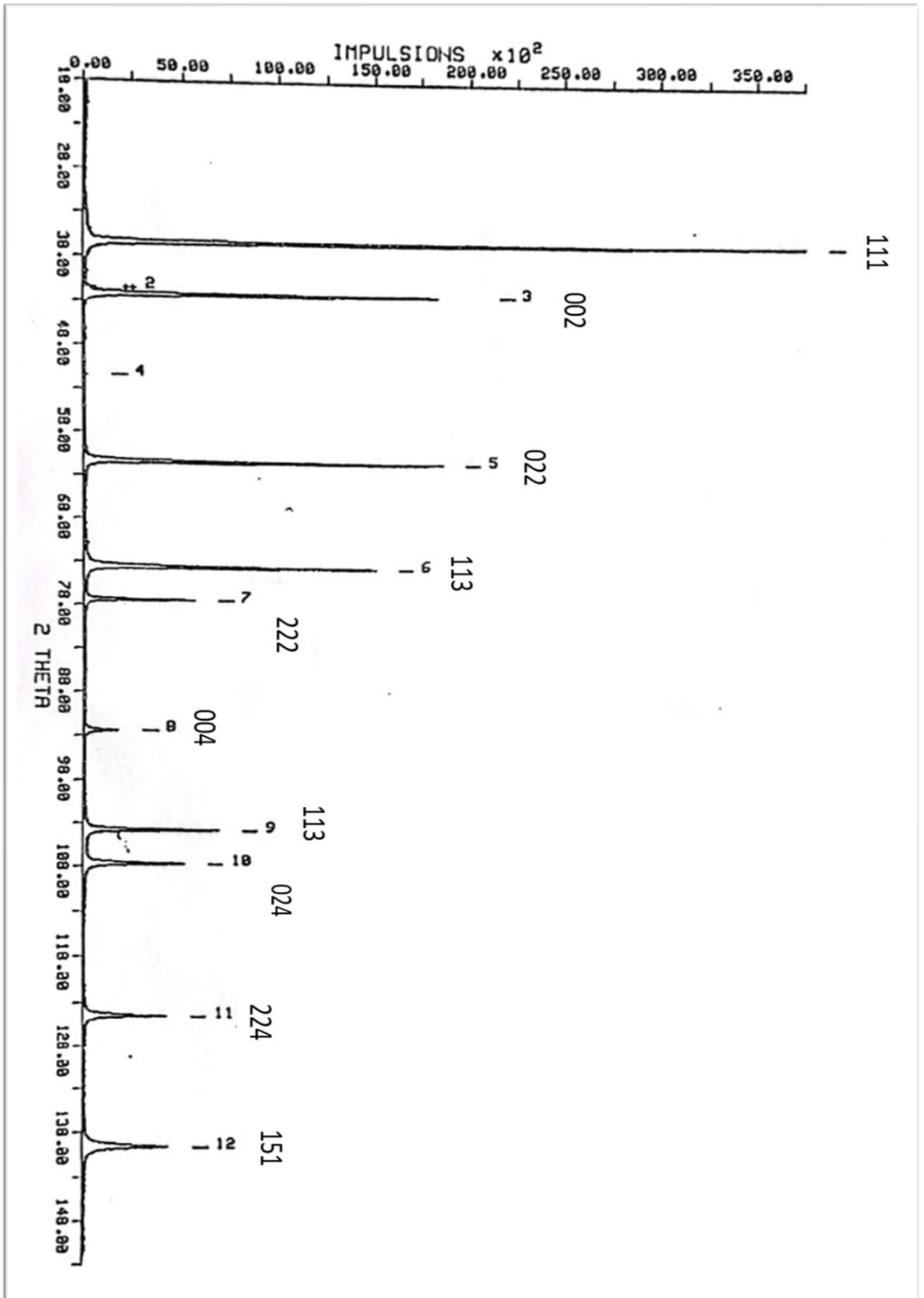
Figure II.3 : spectres de diffraction des rayons X du PLOMB

D'après le spectre de diffraction des rayons X du plomb, nous trouvons 2Θ puis calculons Θ . Après nous allons à la fiche ASTM du plomb pour trouver les indices de Miller (hkl). Après tout ça, on fait le calcul de la distance réticulaire (d) puis (a) qui représente la distance entre les centres des atomes dans le cristal.

Le calcul sera en annexe à la fin, et nous n'inclurons que les valeurs dans le tableau ci-dessous.

Les PIC	2Θ	Θ	$\sin \Theta$	d	Les indices (hkl)	a (Å)	a_m (Å)
1	36.394	18.197	0.3123	2.6643	111	4.9609	4.8451
2	41.552	20.776	0.355	2.5216	//	//	
3	42.27	21.135	0.36	2.4806	002	4.9612	
4	51.432	25.716	0.434	2.0614	//	//	
5	61.366	30.683	0.51	1.7528	022	4.9577	
6	73.53	36.765	0.598	1.4944	113	4.9564	
7	77.396	38.698	0.625	1.4306	222	4.9557	
8	92.436	46.218	0.722	1.2389	004	4.9556	
9	103.827	51.9135	0.787	1.1364	113	3.7690	
10	107.72	53.86	0.807	1.1076	024	4.9533	
11	124.458	62.229	0.885	1.0109	224	4.9524	
12	139.615	69.8075	0.938	0.953	151	4.9519	

Tableau II.1 : La distance Atomique de plomb



II.2.2 . Diffraction des rayons X du bismuth

Lorsque les rayons X frappent un échantillon de bismuth, ils sont diffractés par les atomes du métal. Le motif de diffraction résultant peut être utilisé pour déterminer la structure cristalline du bismuth. Le bismuth a une structure cristalline hexagonale compacte. Cela signifie que les atomes de bismuth sont disposés dans un motif en forme de losange, avec un atome au centre de chaque losange.

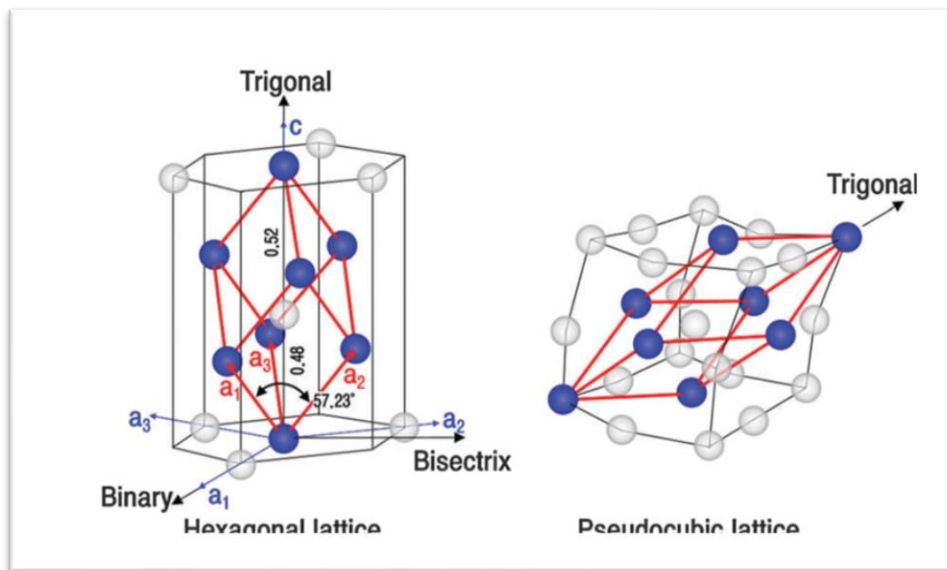


Figure II.4 : Structure cristalline du bismuth



Figure II.5 : Poudre de bismuth

La (figure II.6) présente le spectre de diffraction des rayons X du Bismuth

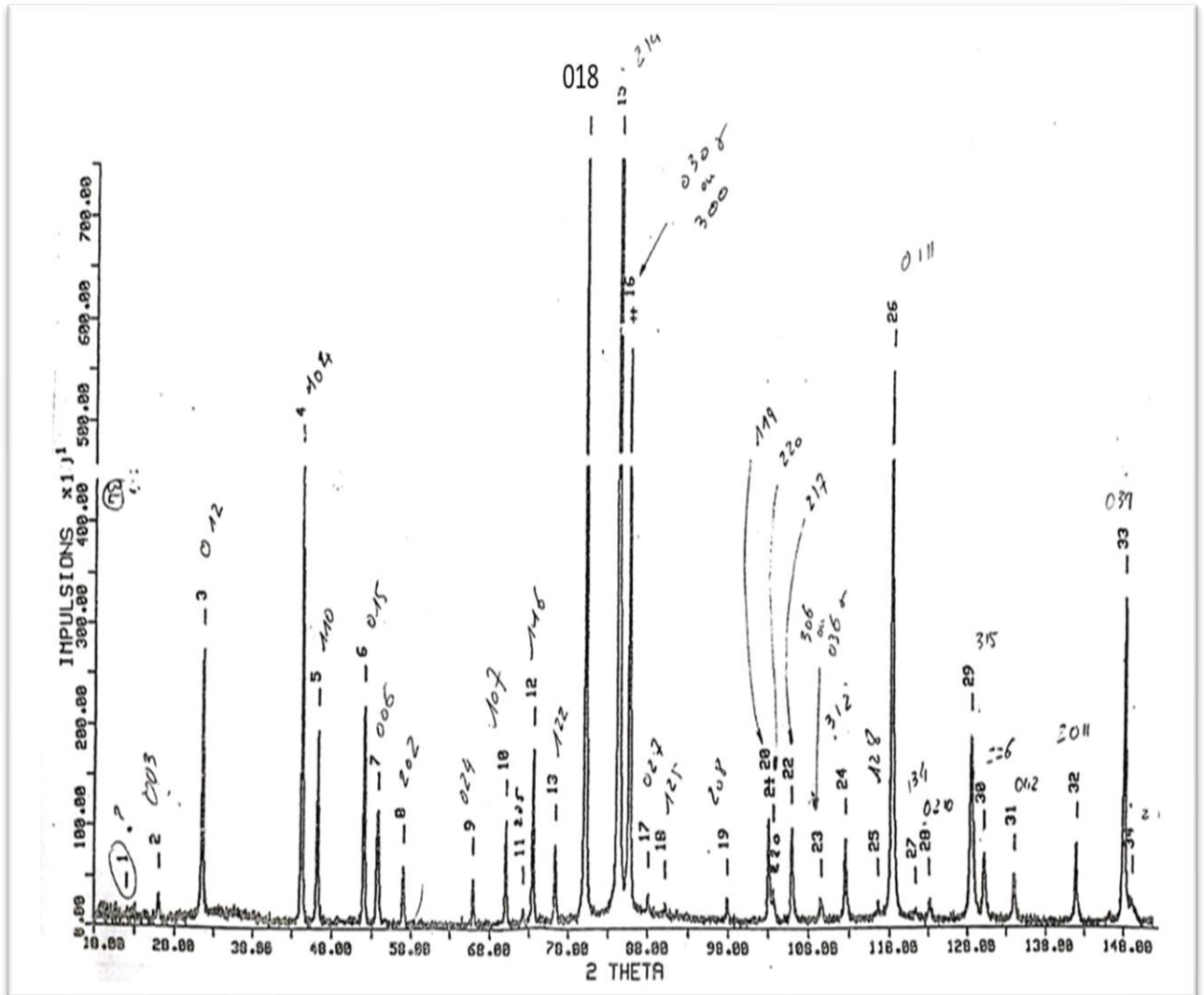


Figure II.6 : spectres de diffraction de rx du bismuth

D'après (la Figure II.6) et comme la méthode précédente, nous trouvons 2Θ puis calculons Θ . Après nous allons à la fiche ASTM du bismuth pour trouver les indices de Miller (hkl). Après tout ça, on fait le calcul de la distance réticulaire (d)

Le calcul sera en annexe à la fin, et nous n'inclurons que les valeurs dans le tableau ci-dessous.

	PIC	2θ	θ	$\sin \theta$	d
1	PIC	21.920	10.960	0.190	4.7047
2	PIC	25.989	12.994	0.225	3.9780
3	PIC	31.500	15.750	0.271	3.2953
4	PIC	44.233	22.116	0.376	2.3758
5	PIC	46.202	23.101	0.392	2.2798
6	PIC	52.098	26.049	0.439	2.0369
7	PIC	53.789	26.895	0.452	1.9774
8	PIC	57.070	28.535	0.478	1.8725
9	PIC	65.953	32.977	0.544	1.6434
10	PIC	70.004	35.002	0.574	1.5594
11	PIC	72.218	36.109	0.589	1.5178
12	PIC	73.521	36.760	0.598	1.4946
13	PIC	76.464	38.232	0.619	1.4454
14	PIC	80.143	40.072	0.644	1.3895
15	PIC	84.395	42.198	0.672	1.3317
16	?	85.808	42.904	0.681	1.3139
17	PIC	88.163	44.082	0.696	1.2858
18	PIC	90.210	45.105	0.708	1.2627
19	PIC	97.948	48.974	0.754	1.1857
20	PIC	103.209	51.605	0.784	

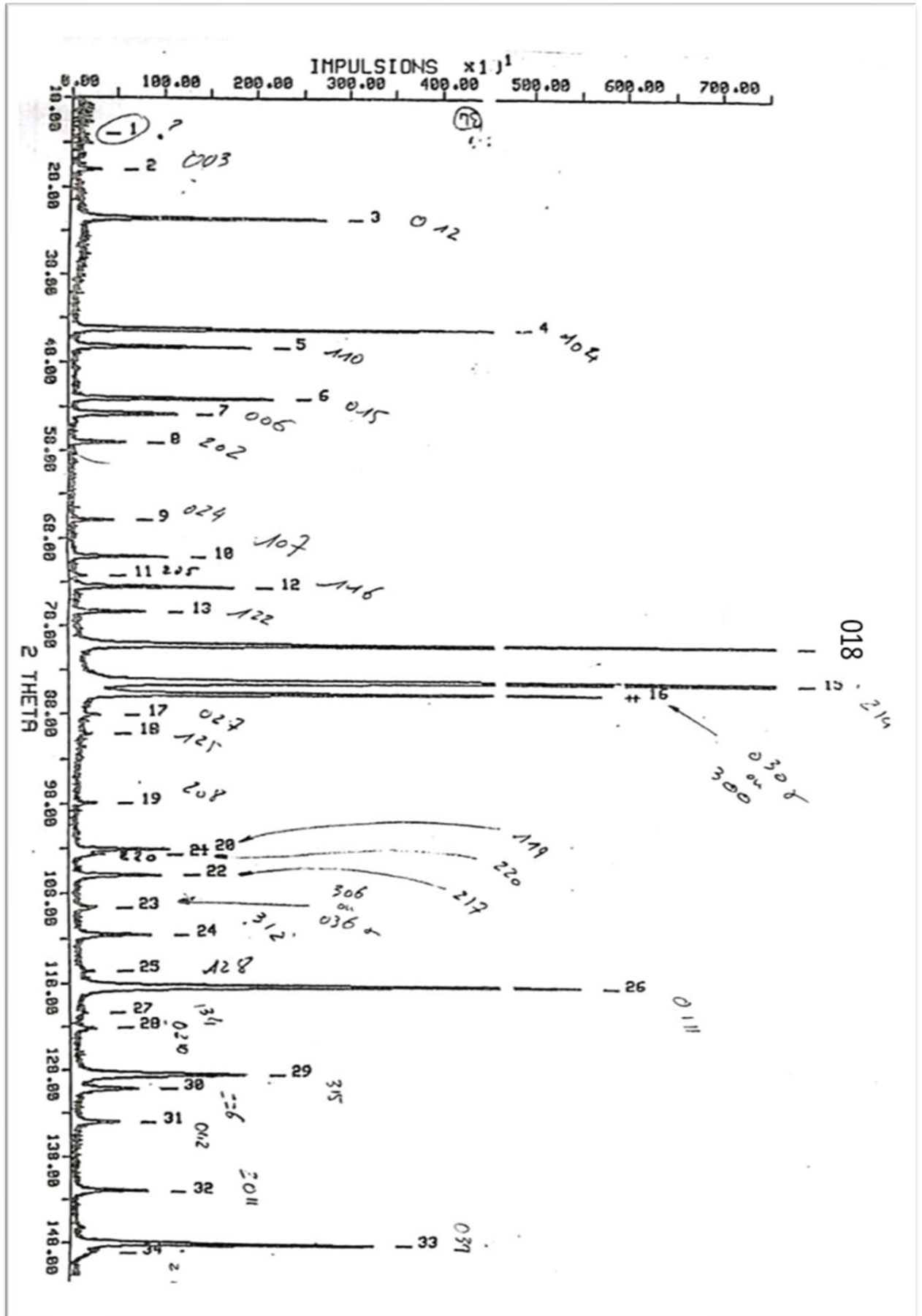
21	PIC	103.746	51.873	0.787	1.1371
22	PIC	106.096	53.048	0.799	1.1193
23	PIC	109.690	54.845	0.818	1.0940
24	PIC	112.668	56.334	0.832	1.0747
25	PIC	116.658	58.329	0.851	1.0510
26	PIC	118.533	59.266	0.860	1.0406
27	PIC	121.434	60.717	0.872	1.0255
28	PIC	123.230	61.615	0.880	1.0167
29	PIC	128.657	64.329	0.901	0.9924
30	PIC	130.255	65.127	0.907	0.9859
31	PIC	134.087	67.043	0.921	0.9714
32	PIC	141.922	70.961	0.945	0.9462
33	PIC	148.055	74.028	0.961	0.9304
34	PIC	149.137	74.568	0.964	0.9279

Tableau II.2 : Fiche ASTM du bismuth.

puis (a) et (c) par l'équation de deuxième degré parce que le bismuth est cristallisé en système H.G on va trouver les résultats suivants :

Pic	d	Indice du plan (h k l)	λ	a	c	am	cm
3	3.2953	0 1 2	1.7889	4.5596	11.9616	4,5484	11,9340
4	2.3758	1 0 4	1.7888				
5	2.2798	1 1 0	1.7889				
6	2.0369	0 1 5	1.7889	4.5514	11.8644		
7	1.9774	0 0 6	1.7889				
16	1.3139	0 3 0 / 3 0 0	1.7889				
2	3.9780	0 0 3	1.7888	4.5484	11.934		
8	1.8725	2 0 2	1.7889				
21	1.1371	2 2 0	1.7889				

Tableau II.3 : la distance atomique du bismuth



II.2.3. Diffraction des rayons X de l'Antimoine

Lorsque les rayons X frappent un échantillon d'antimoine, ils sont diffractés par les atomes du métal. Le motif de diffraction résultant peut être utilisé pour déterminer la structure cristalline de l'antimoine. L'antimoine a une structure cristalline H.C. Cela signifie que les atomes d'antimoine sont disposés dans un motif en forme de losange, avec un atome au centre de chaque losange.

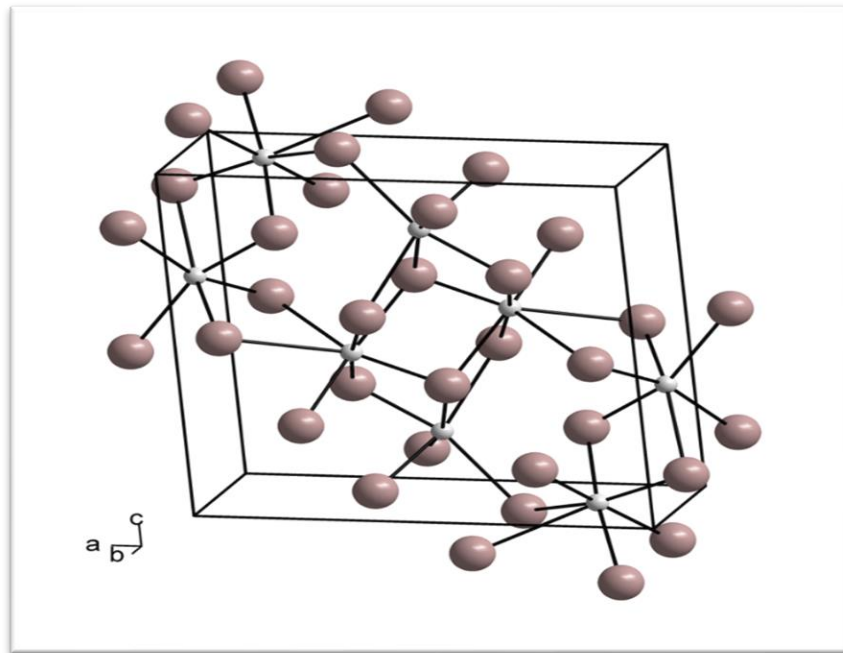


Figure II.7 : Structure cristalline de l'antimoine



Figure II.8 : Poudre d'antimoine

La (figure II.9) présente le spectre de diffraction des rayons X d'Antimoine

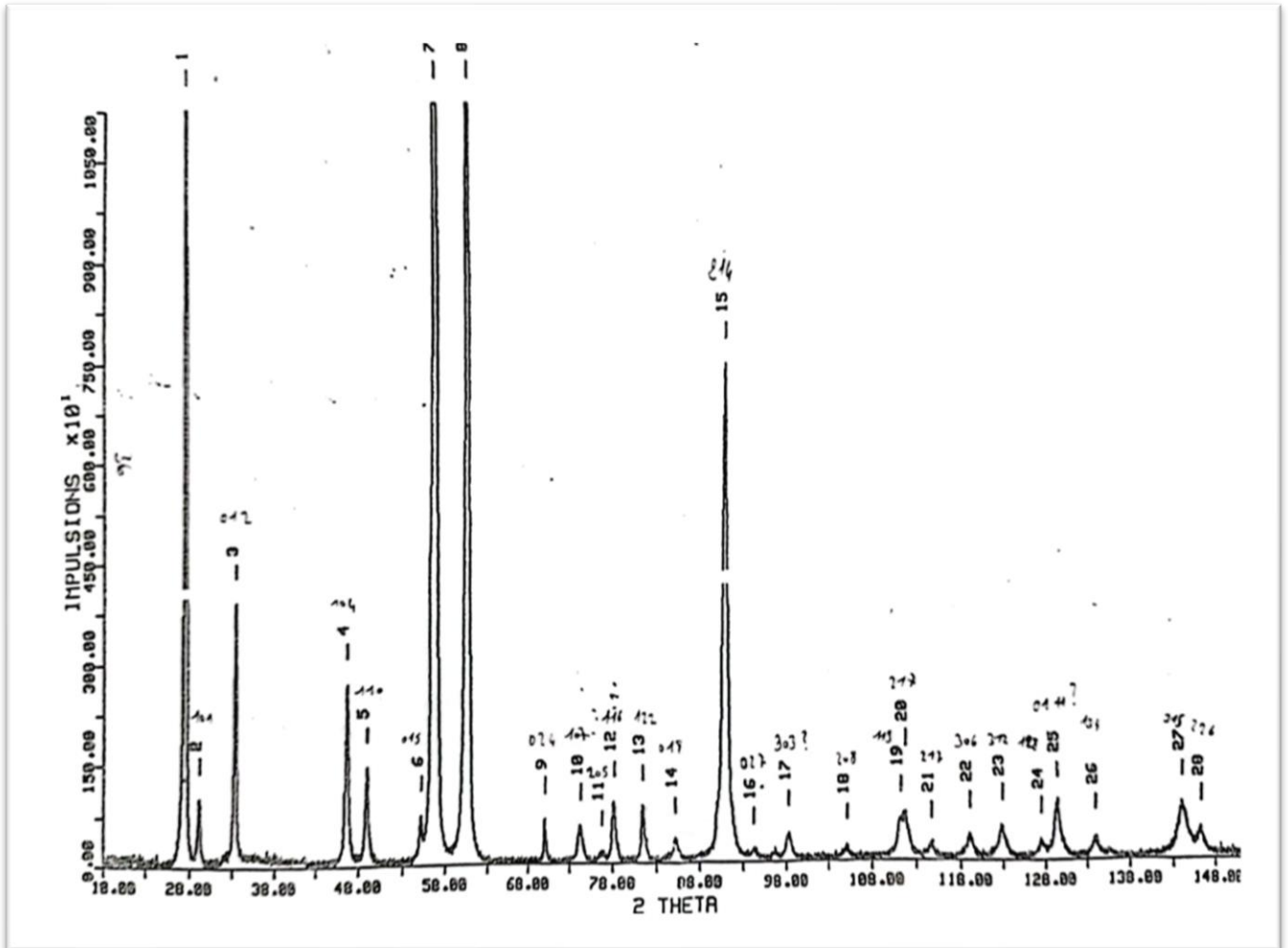


Figure II.9 : spectres de diffraction de rx d'antimoine

On a calculé la distance réticulaire (d) d'après la fiche ASTM d'Antimoine et c'est en trouvant 2Θ puis calculons Θ pour trouver les indices de Miller (hkl) .

Le calcul sera en annexe à la fin, et nous n'inclurons que les valeurs dans le tableau ci-dessous.

	Typ	2 θ	θ	Sinθ	<i>d</i>
1	PIC	27.422	13.711	0.237	3.7737
2	PIC	29.109	14.555	0.251	3.5594
3	PIC	33.304	16.652	0.287	3.1214
4	PIC	46.732	23.366	0.397	2.2554
5	PIC	48.952	24.476	0.414	2.1590
6	PIC	55.151	27.576	0.463	1.9323
7	PIC	56.724	28.362	0.475	1.8830
8	PIC	60.533	30.266	0.504	1.7747
9	PIC	70.101	35.050	0.574	1.5575
10	PIC	74.273	37.136	0.604	1.4816
11	PIC	76.841	38.421	0.621	1.4394
12	PIC	78.197	39.098	0.631	1.4183
13	PIC	81.467	40.733	0.653	1.3780
14	PIC	85.214	42.607	0.677	1.3213
15	PIC	90.950	45.475	0.713	1.2546
16	PIC	91.271	47.135	0.733	1.2204
17	PIC	98.281	49.140	0.756	1.1827
18	PIC	105.182	52.591	0.794	1.1261
19	PIC	111.264	55.632	0.825	1.0836

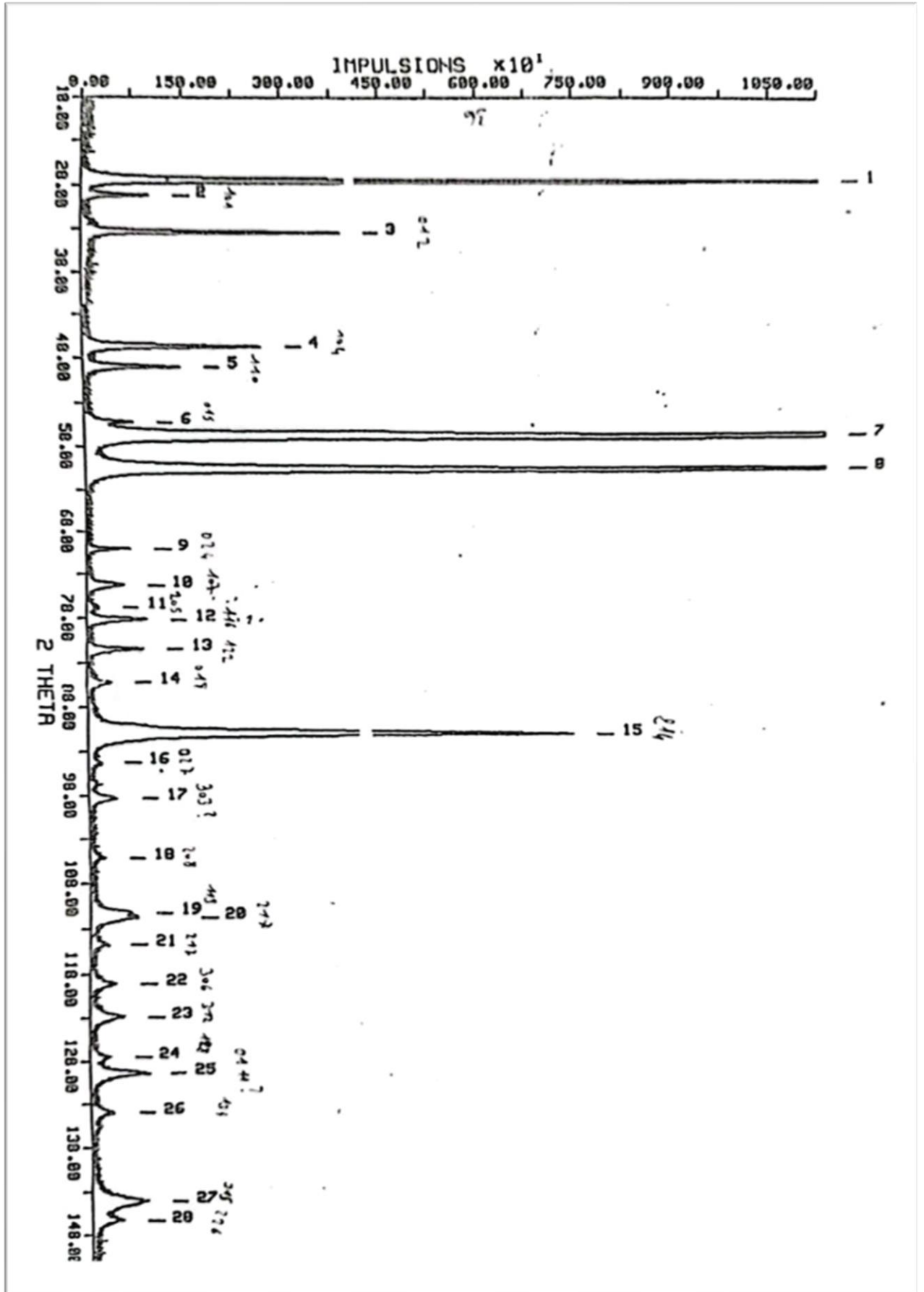
20	PIC	111.733	55.867	0.828	1.0806
21	PIC	114.709	57.355	0.842	1.0623
22	PIC	119.080	59.540	0.862	1.0377
23	PIC	122.860	61.430	0.878	1.0158
24	PIC	127.480	63.740	0.897	0.9974
25	PIC	129.407	64.704	0.904	0.9893
26	PIC	134.014	67.007	0.921	0.9717
27	PIC	144.027	72.013	0.951	0.9404
28	PIC	146.268	73.134	0.957	0.9347

Tableau II.4 : Fiche ASTM d'antimoine

puis calculer (a) et (c) par l'équation de deuxième degré. On va trouver les résultats suivants :

Pic	d	Indice du plan (h k l)	λ	a	c
1	3.7737	0 0 3	1.7889	4,3180	11.3211
2	3.5594	1 0 1	1.7890		
5	2.1590	1 1 0	1.7889		

Tableau II.5 : La distance atomique d'antimoine

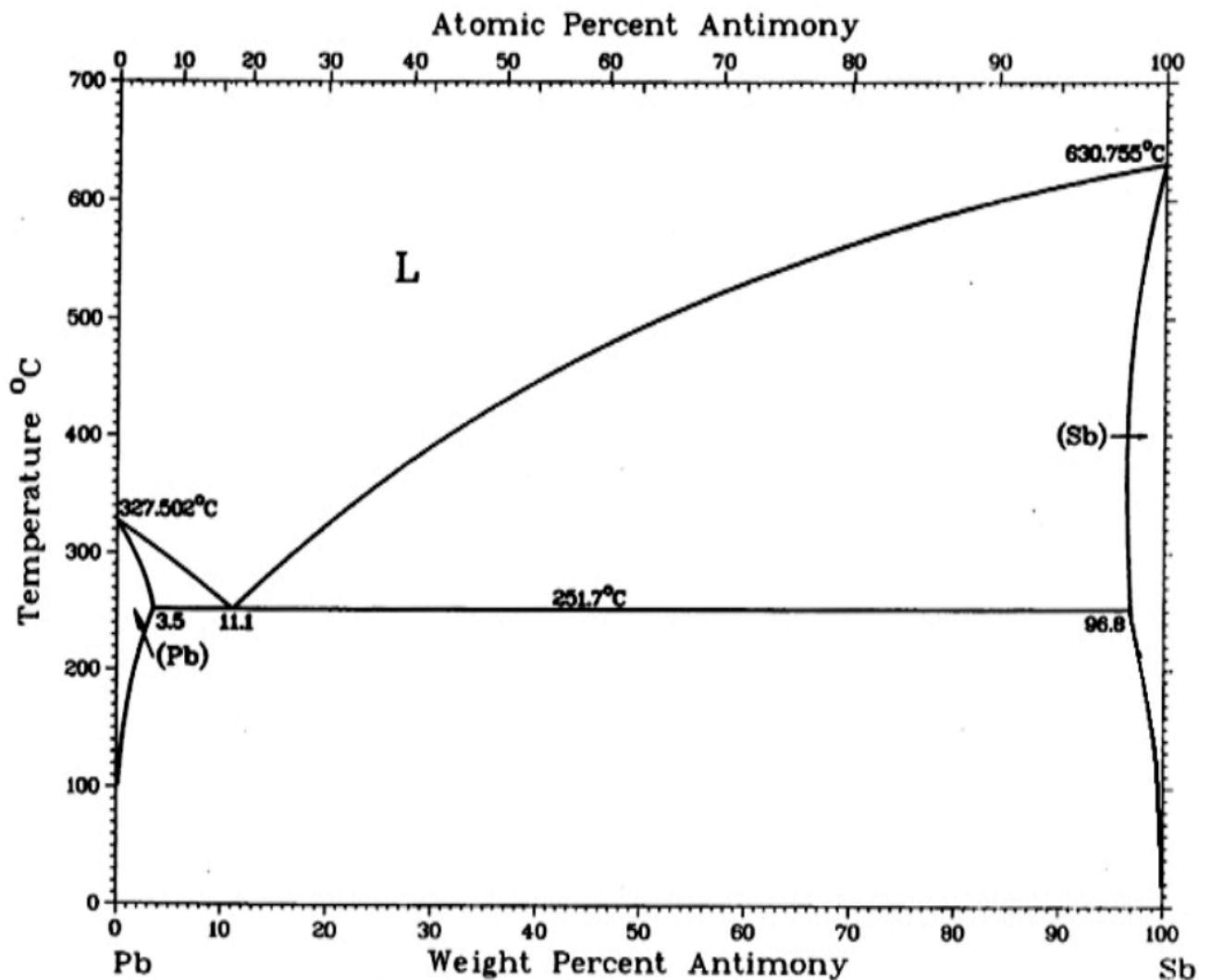


II.3. Application de la diffraction des rayons X aux alliages

Nous nous intéressons aux spectres des alliages (90%Pb -5%Bi -5%Sb) (**alliage 1**) et (80%Pb -10%Bi -10%Sb) (**alliage 2**), La structure cristalline de ces alliages dépend de la composition exacte de l'alliage et des conditions de traitement thermique. Cependant, en général, ces alliages est composés d'un mélange de phases cristallines Pb, Bi et Sb. La phase Pb majoritaire est susceptible d'avoir une structure CFC, tandis que les phases Bi et Sb minoritaires peuvent avoir des structures HC.

II.3.1. Diffraction des rayons X de l'alliage 1 (90%Pb -5%Bi -5%Sb)

La figure ci-dessous présente le diagramme de phase de (90%Pb -5%Bi -5%Sb)



Le diagramme Pb-Sb représente les phases stables en fonction de la composition et de la température dans le système binaire plomb-antimoine. Ce diagramme est de type eutectique, ce qui signifie qu'il existe un point eutectique à 251,7 °C et 11,1 % en poids d'antimoine. En dessous de ce point, le système est composé d'un mélange eutectique de phases solides Pb et Sb.

Description des phases

- **Phase α (Pb)** : Cette phase est une solution solide de Sb dans Pb. La solubilité maximale de Sb dans Pb est d'environ 3,5 % en poids à la température de fusion du Pb (327,5 °C).
- **Phase β (Sb)** : Cette phase est l'antimoine pur.
- **Phase L** : Cette phase est le liquide.

Transformations

- **Fusion** : Le plomb fond à 327,5 °C et l'antimoine fond à 630,755 °C.
- **Solidification** : Le liquide se solidifie en un mélange eutectique de phases α et β au point eutectique.
- **Peritectique** : À 610 °C, la phase β réagit avec le liquide pour former la phase α .

Propriétés des alliages

- **Alliages hypoeutectiques** : Les alliages hypoeutectiques (moins de 11,1 % en poids d'antimoine) sont composés de grains de phase α entourés d'un mélange eutectique de phases α et β . Ces alliages sont généralement plus ductiles et malléables que les alliages hypereutectiques.
- **Alliages hypereutectiques** : Les alliages hypereutectiques (plus de 11,1 % en poids d'antimoine) sont composés de grains de phase β entourés d'un mélange eutectique de phases α et β . Ces alliages sont généralement plus durs et plus cassants que les alliages hypoeutectiques.
- **Alliage eutectique** : L'alliage eutectique (11,1 % en poids d'antimoine) est composé d'un mélange finement dispersé de phases α et β . Cet alliage a le point de fusion le plus bas de tous les alliages Pb-Sb et présente de bonnes propriétés de mouillage.

(figure II.9) présente le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage1

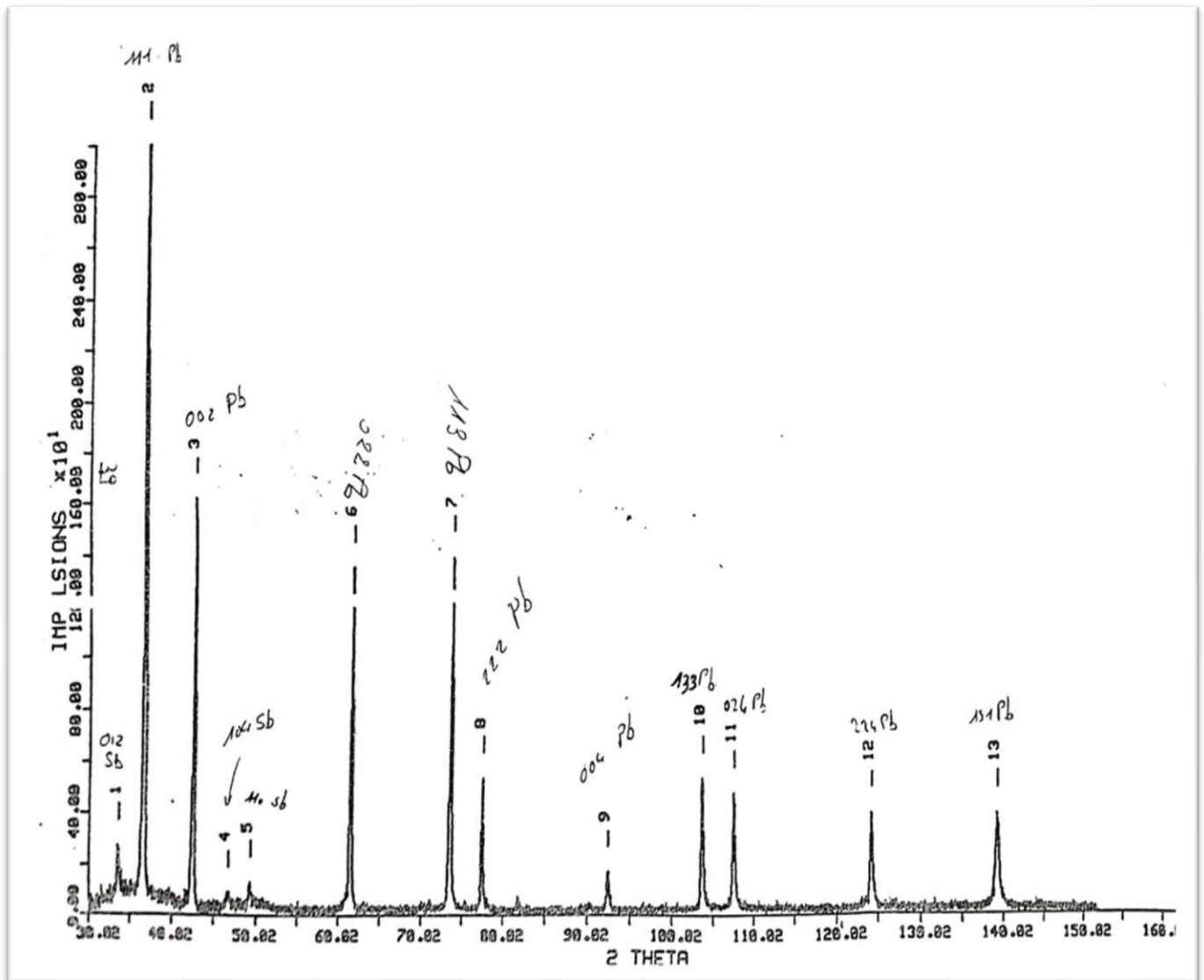


Figure II.10 : spectres de diffraction de rx de l'alliage1

D'après le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage1, nous trouvons 2θ puis calculons θ . Après nous allons à la fiche ASTM pour trouver les indices de Miller (hkl). Après tout ça, on fait le calcul de la distance réticulaire (d)

Le calcul sera en annexe à la fin, et nous n'incluons que les valeurs dans le tableau ci-dessous.

	PIC	2θ	θ	$\sin \theta$	d
1	PIC	33.491	16.745	0.288	3.1045
2	PIC	36.553	18.276	0.314	2.8523
3	PIC	42.417	21.208	0.362	2.4726
4	PIC	46.703	23.352	0.396	2.2567
5	PIC	49.279	24.639	0.417	2.1455
6	PIC	61.503	30.751	0.511	1.7494
7	PIC	73.618	36.809	0.599	1.4929
8	PIC	77.457	38.728	0.626	1.4297
9	PIC	92.476	46.238	0.722	1.2385
10	PIC	103.794	51.897	0.787	1.1367
11	PIC	107.654	53.827	0.807	1.1081
12	PIC	124.296	62.148	0.884	1.0117
13	PIC	139.254	69.627	0.937	0.1562

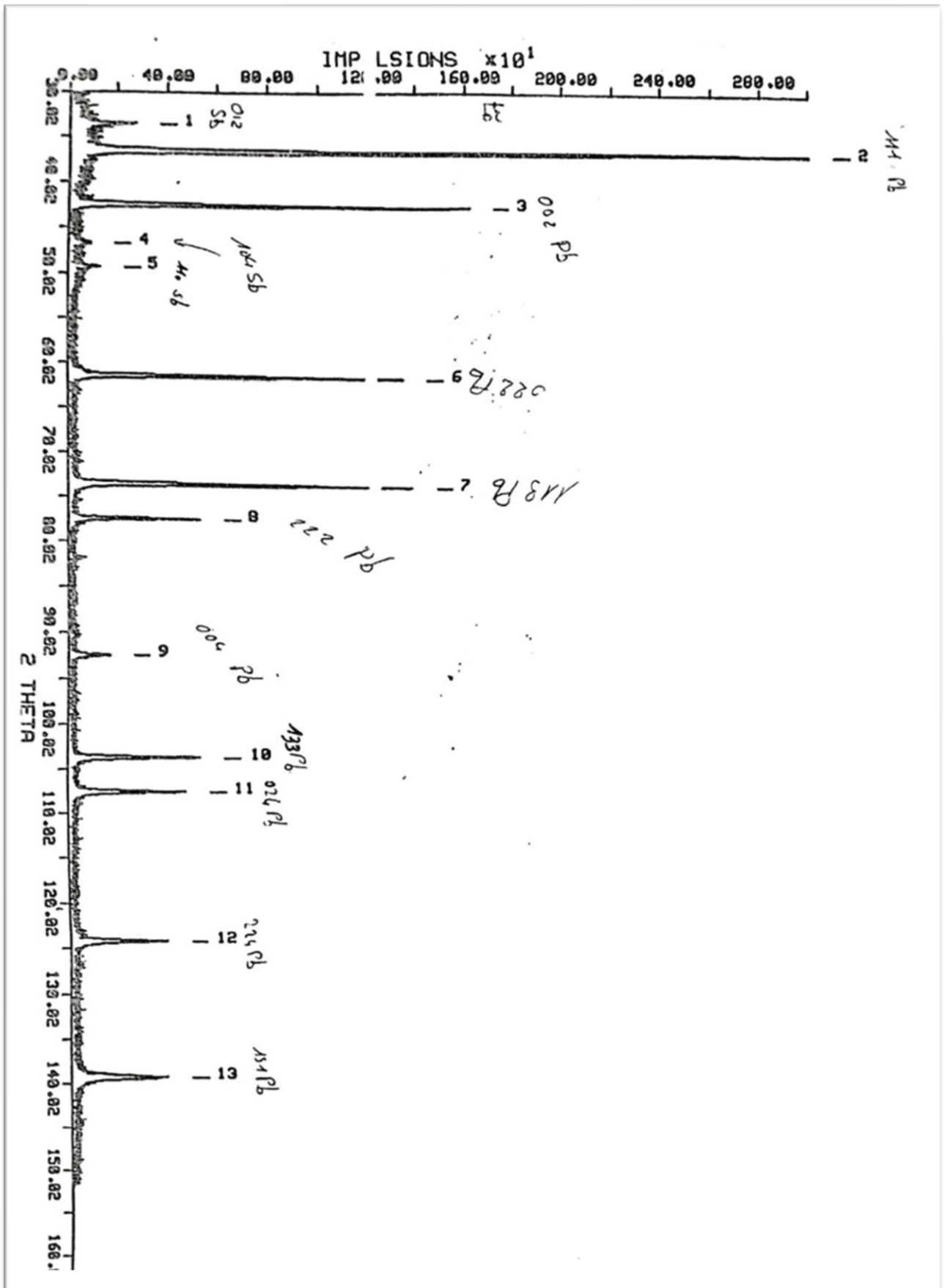
Tableau II.6 : Fiche ASTM de l'alliage I

Puis calculer (**a**) et (**c**) par l'équation de deuxième degré. On va trouver les résultats suivants :

N	<i>d</i>	<i>Indices hKL</i>	<i>a</i>	<i>am</i>	<i>c</i>	<i>La Phase</i>
1	3.1045	012	4,2913		7,9630	Sb

4	2.2567	104		//		
5	2.1455	110				
2	2.6523	111	4.9401	4,9504	//	Pb
3	2.4726	002	4.9452			
6	1.7494	022	4.9473			
7	1.4929	113	4.9504			
8	1.4297	222	4.9524			
9	1.2365	004	4.954			
10	1.1367	133	4.9537			
11	1.1061	024	4.9554			
12	1.0117	224	4.9553			
13	0.1562	//	//			

Tableau II.7 : La distance atomique de l'alliage1



II.3.2. Diffraction des rayons X de l'alliage 2

(figure II.11) présente le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage2

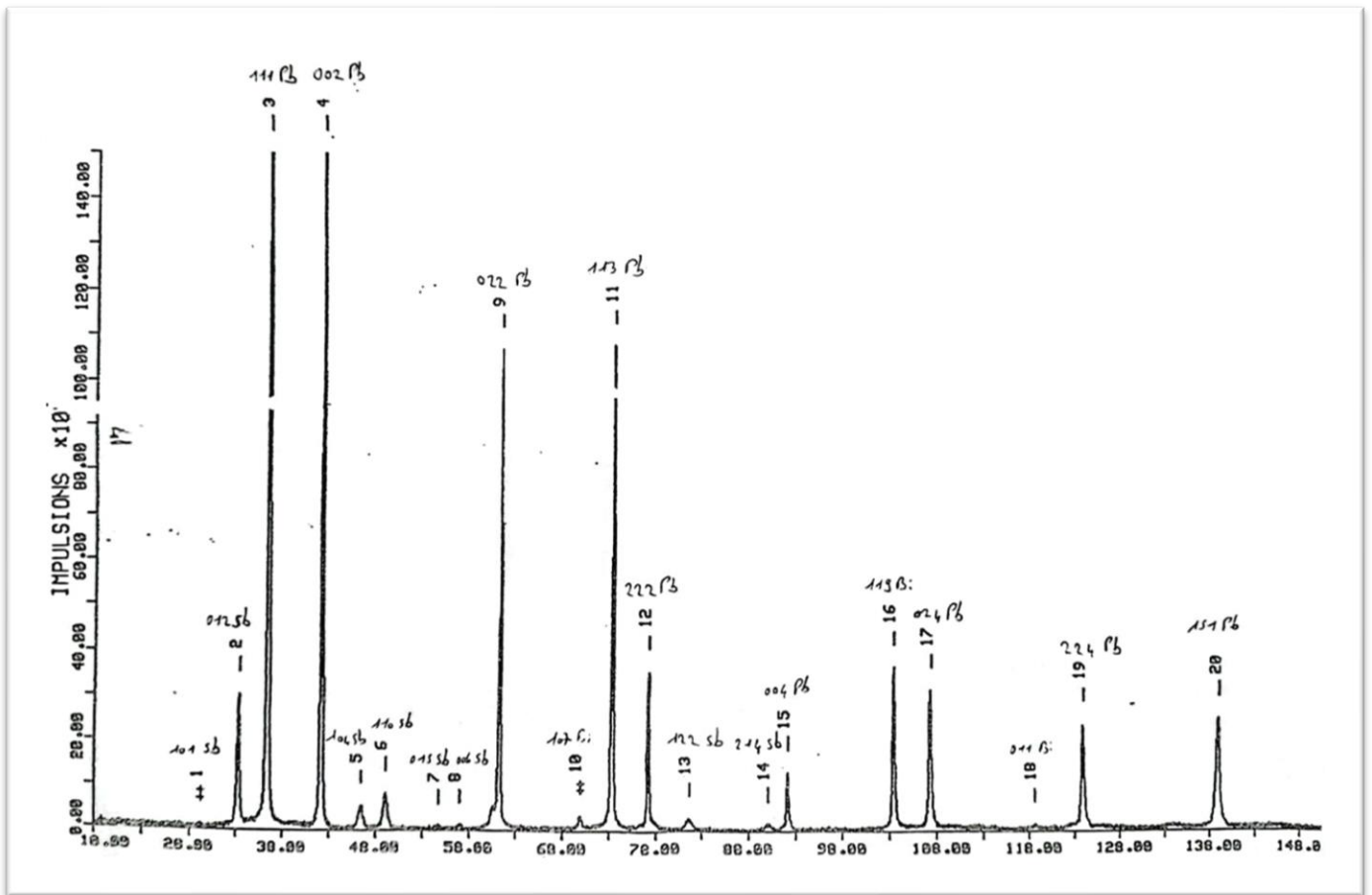


Figure II.11 : Spectre de diffraction de rx de l'alliage2

À partir de (la Figure II.11), nous mesurons l'angle 2θ . En utilisant cette mesure, nous calculons l'angle θ , ensuite nous consultons la fiche ASTM (ou un autre type de base de données) pour identifier les indices de Miller (hkl) associés à cet angle θ . Avec les indices de Miller déterminés, nous calculons la distance réticulaire d à partir de la loi de Bragg

Le calcul sera en annexe à la fin, et nous n'inclurons que les valeurs dans le tableau ci-dessous.

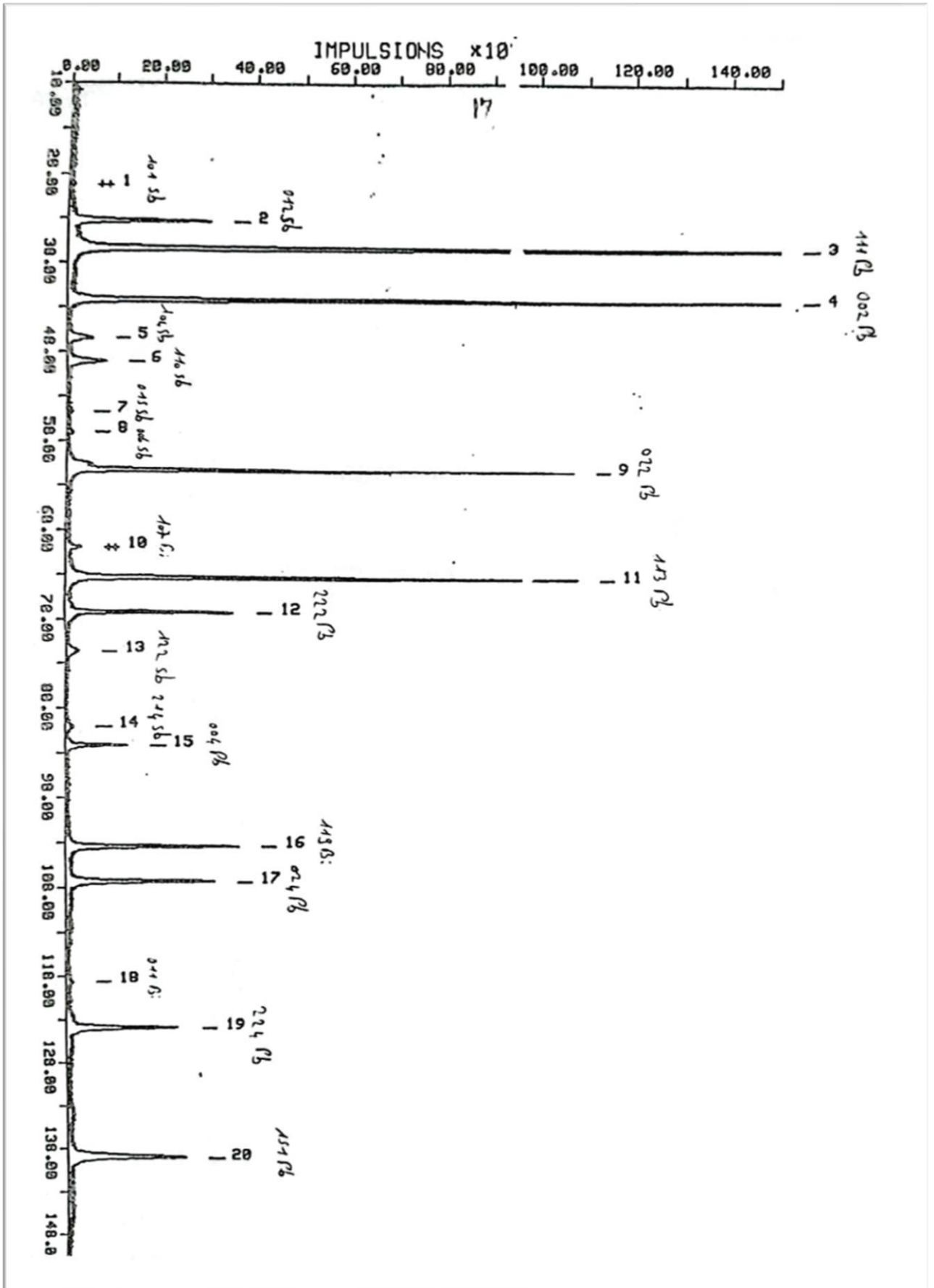
	Typ	2θ	θ	Sin θ	d
1	?	29.168	14.584	0.251	3.5523
2	PIC	33.243	16.622	0.286	3.1270
3	PIC	36.318	18.159	0.312	2.8701
4	PIC	42.173	21.087	0.360	2.4862
5	PIC	46.451	23.225	0.394	2.2682
6	PIC	49.021	24.510	0.415	2.1561
7	PIC	54.668	27.334	0.459	1.9480
8	PIC	56.958	28.479	0.477	1.8758
9	PIC	61.237	30.618	0.509	1.7562
10	?	69.904	34.952	0.573	1.5613
11	PIC	73.348	36.674	0.597	1.4976
12	PIC	77.217	38.608	0.624	1.4335
13	PIC	81.584	40.792	0.653	1.3691
14	PIC	90.072	45.036	0.708	1.2642
15	PIC	92.191	46.096	0.721	1.2415
16	PIC	103.474	51.737	0.785	1.1392
17	PIC	107.362	53.681	0.806	1.1101
18	PIC	118.644	59.322	0.860	1.0400
19	PIC	123.935	61.967	0.883	1.0134
20	PIC	138.885	69.443	0.936	0.9553

Tableau II.8 : Fiche ASTM de l'alliage2

Puis calculer (a) et (c) par l'équation de deuxième degré. On va trouver les résultats suivants :

Pic	d	Les Indices hkl	a	am	c	La Phase
1	3.5523	101	4,3123	///	11,5468	Sb
2	3.1270	012				
5	2.2662	104				
6	2.1561	110				
7	1.94	015				
8	1.8758	006				
13	1.3691	122				
14	1.2642	214				
3	3.8701	111	6.7030	4,8355	///	Pb
4	2.4862	002	3.5154			
9	1.7562	022	3.5124			
11	1.4976	113	4.966			
12	1.4335	222	4.9656			
15	1.2415	004	4.960			
17	1.1101	024	4.9643			
19	1.0134	224	4.9636			
20	0.9553	151	4.9637			
10	1.5613	107	3,8440	///	12,7295	Bi
16	1.1392	119				
18	1.04	011				

Tableau II.9 : La distance atomique de l'alliage2



On peut conclure toutes les valeurs que nous obtenons 'a' et 'c' dans cette tableau

	Métaux purs			Alliages					
	Pb	Bi	Sb	90% Pb 5% Bi 5% Sb			80% Pb 10% Bi % Sb		
				α Pb	β Sb	Bi	α Pb	β' Sb	β'' Bi
a	4,8451	4,5484	4,3180	4,9504	4,2913	//	4,8355	4,3123	3,8440
c	//	11,9340	11,3211	//	7,9630	//	//	11,5468	12,7295

Le tableau présente une comparaison pertinente des valeurs 'a' et 'c' pour trois métaux purs - **plomb, bismuth et antimoine** - ainsi que pour deux alliages différents (**90%Pb 5%Bi , 5%Sb**) et (**80%Pb , 10% Bi , 10%Sb**) . Pour les métaux purs, le plomb présente une valeur de 'a' élevée à 4,8451, suivie du bismuth à 4,5484 et de l'antimoine à 4,318. Ces valeurs montrent une diminution progressive de 'a' à mesure que nous passons de lourds éléments métalliques vers des éléments plus légers.

Les alliages introduisent une dynamique intéressante avec des valeurs de 'a' significativement différentes : l'alliage 1 affiche 2 'a' de α Pb = 4,9504 et β Sb = 4,2913 tandis que l'alliage 2 présente 3 'a' , α Pb = 4,8355 et β' Sb = 4,3123 et β'' Bi = 3,8440 . Cette variation suggère une composition atomique distincte qui influence probablement les propriétés mécaniques et thermiques de ces alliages.

Quant au paramètre 'c', utilisé pour décrire la structure cristalline, le plomb n'est pas répertorié car il cristallise dans un système (CFC). En revanche, le bismuth montre une valeur de 'c' à 11,9340 et l'antimoine à 11,3211, indiquant des arrangements atomiques différents qui affectent leur stabilité structurale. Les alliages révèlent également des valeurs de 'c' distinctes : l'alliage 1 avec 'c' à β Sb = 7,9630 et l'alliage 2 à β' Sb = 11,5468 et β'' Bi = 12,7295 , mettant en évidence des

différences significatives dans leurs structures cristallines et leurs comportements thermodynamiques.

II.4. Conclusion

L'objectif principal de ce travail est le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X. Ce calcul a été réalisé sur 3 métaux purs et 2 alliages.

Les positions des pics de diffraction de RX des composés étudiés ont été calculées à partir de la loi de Bragg en utilisant les paramètres de la maille donnés par les fiches ASTM.

On peut conclure que pour les métaux purs, les paramètres de la maille de chaque métal, ils ne sont pas différents, contrairement à d'autres alliages, ses paramètres de la maille ils sont différents, en raison de la présence de plusieurs éléments ou plusieurs phases.

CHAPITRE III

La Méthode de diffraction des poudres par les rayons X

III.1. Introduction

En cristallographie, le terme de « poudre » est généralement associé à une substance solide divisée en très petites particules homogènes, mais peut aussi bien être appliqué à un matériau poly cristallin compact comme une pièce de métal, de céramique ou de polymère. En effet, les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide. une poudre idéale pour une expérience de diffraction doit être constituée d'un grand nombre de petits cristallites aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres.

III.2. Etude de cas

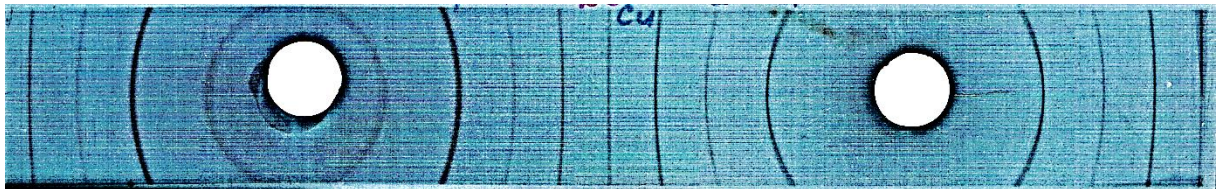


Figure III.1 : le cliché de Debye-Sherrer d'un échantillon de cuivre

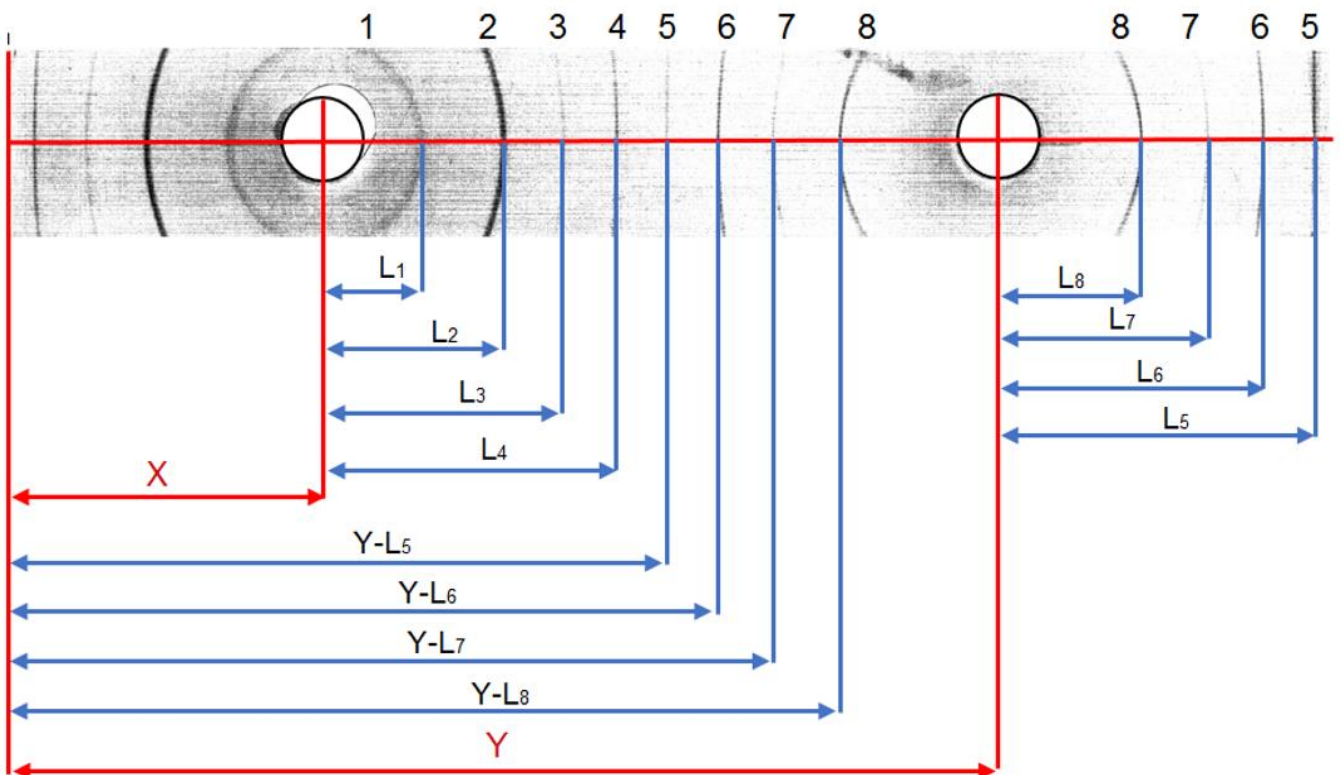


Figure III.2 : la mesure des distances entre le centre de la sortie x et chaque raie

III.2.1. Mesure des diagrammes asymétriques

Sur le diagramme de D'eBay asymétrique (**figure III.1**). On peut voir deux trous carrés pondant à la sortie (position x) et à l'entrée (position y).

L'ordre de la succession des raies commence à partir de la sortie (les petites angles) jusqu'à l'entrée (les grands angles). Huit raies de 1 à 8 sont représentées sur la (figure). Les raies à gauche de la sortie et à droite de l'entrée sont symétriques à celles entre les deux trous ; et servent à la correction comme nous le verrons plus loin. La mesure des angles Θ comporte, la mesure des distances entre le centre de la sortie x et chaque raie.

Ces distances peuvent être désignées par la lettre L_i . Pour trouver la position du centre x précisément il est nécessaire de mesurer les positions des raies symétriques. C'est ta dire :

- En mesurant les positions des raies à droite de la sortie ou obtient les valeurs : $\mathbf{X} + \mathbf{L}_i$
- En mesurant les positions des raies à gauche de la sortie ou obtient les valeurs : $\mathbf{X} - \mathbf{L}_i$

Les mêmes mesures s'effectuent aux a l'entour de l'entrée c'est ta dire :

- En mesurant les raies à gauche de l'entrée on obtient les valeurs : $\mathbf{Y} - \mathbf{L}_j$
- Et en mesurant les raies à droite de l'entrée on obtient les valeurs : $\mathbf{Y} + \mathbf{L}_j$.

A partir de ces mesures on calcule les valeurs des X_i et Y_i selon les relations suivantes :

$$X_i = \frac{(X + l_i) + (X - l_i)}{2}$$

Ensuite on calcule les moyennes arithmétiques X_m et Y_m en utilisant les relations suivantes :

$$X_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$Y_m = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Y_j$$

Pour calculer les valeurs L_1, L_2, \dots, L_i correspondant aux angles $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$, on doit prendre la différence entre la succession $(X+L_i$ et $X_m)$ et $(Y+L_j$ et $X_m)$ c'est-à-dire :

$$L_{ii} = (L_i + X) - X_m.$$

$$L_{jj} = (Y - L_j) - X_m.$$

En tenant compte de l'erreur systématique causée par le changement des dimensions de la pellicule lors du développement ou des conditions extérieures on obtient la succession de L_i correcte. La correction des dimensions de la pellicule est calculée par la formule suivante :

$$\xi = \frac{Y_m - X_m}{90}$$

En multipliant ξ par L_i on obtient la succession L_i correcte : $L_{i \text{ cor}} = L_i \times \xi$

En multipliant ξ par L_j on obtient la succession L_j correcte : $L_{j \text{ cor}} = L_j \times \xi$

III.2.2. Erreur d'absorption

Les erreurs dues à l'absorption dépendent, de l'angle de réflexion θ selon la fonction suivante :

$$\Delta \rho = \rho(1 + \cos 2\theta)$$

$\Delta \rho$: erreur d'absorption.

ρ : le rayon de l'échantillon.

θ : angle de réflexion.

Cette erreur systématique augmente les valeurs de « θ » voilà pourquoi il faut diminuer chacune des valeurs de « L ». Selon l'appendice. On détermine « $\Delta \rho$ » en fonction de « L » calculée. Et finalement on calcule les angles correspondant d'après la formule suivante :

$$\theta = L_{i,j \text{ cor}} - \frac{1}{2} \Delta \rho$$

Les valeurs de $\frac{d}{n}$ sont déterminées d'après l'équation de Woulf-Bragg.

Pour les raies $K\alpha$ on a : $\lambda = 1.54$

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

Après avoir calculé les distances réticulaires on compare les valeurs obtenues à celles données dans les aides mémoire. Si toutes les raies de la substance étudiée et la substance probable coïncident a lors c'est la même substance. Cette opération s'appelle identification des phases.

Après avoir identifié la substance on calcule les paramètres du réseau (les indices (h, k, l) sont données dans les aides mémoires en fonction des distances réticulaire).

III.2.3. Calcul de la fonction d'erreur

La fonction d'erreur est donnée par la formule suivante : $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Aussi la calcul de $\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right)$

III.2.4. Calcul du diagramme

Après la calcul dans l'Annex , on a cette tableau

Nº de raie	1	2	3	4		5	6	7	8
I/M	Fort	T. fort	Fort	Faible		Moyen	T. fort	T. fort	T.faible
X+Li	60	69	76.5	83.5					
X-Li	20	11	3.5	absent					
Y+Lj						179.5	186.5	189.5	206.5
Y-Lj						79.5	72.5	69.5	52.5
Xi	40	40	40	40					
Yi						129.5	129.5	129.5	129.5
Xm	40								
Ym						129.5			
Lii	20	29	36.5	43.5					
Ljj						39.5	32.5	29.5	12.5
ξ	0.994	0.994	0.994	0.994		0.994	0.994	0.994	0.994
Licor	19.88	28.82	36.28	43.23					
Ljcor						49.7	56.56	59.64	76.53
Δ ρ	0.888	0.773	0.652	0.531		0.417	0.299	0.180	0.050
θ	19.43	28.80	35.95	42.97		49.49	56.41	59.55	76.51
Sin θ	0.332	0.481	0.587	0.681		0.760	0.833	0.862	0.972
d_{hkl}	2.319	1.600	1.311	1.130		1.013	0.924	0.893	0.792

d_{hkl}/d_1	1	0.698	0.566	0.488		0.437	0.399	0.368	0.342
hkl	110	200	211	220		310	222	321	330
$\frac{\Delta a}{a}$	0.414	0.812	0.567	0.398		0.281	0.186	0.150	0.028
a (Å)	3.279	3.200	3.211	3.196		3.203	3.200	3.341	3.360
Δa	1,3575	2,5984	1,8206	1.2720		0.9000	0.5952	0.5011	0.0941

Tableau III.1 : Identification des raies

On a ces informations

Rayonnement : Cuivre

Type de réseau : CC

Elément : tungstène

Paramètre vrai : $a_m = 3.1652$ (D'après la fiche ASTM)

III.2.4. La fonction d'erreur

N° de raie	1	2	3	4	5	6	7	8
a (Å)	3.279	3.2	3.211	3.196	3.203	3.2	3.341	3.360
θ	19.43	28.8	35.95	42.97	49.49	56.41	59.55	76.51
$\frac{\Delta a}{a}$	0.414	0.812	0.567	0.398	0.281	0.186	0.15	0.028
Sin θ	0.332	0.481	0.681	0.76	0.833	0.862	0.862	0.972

Tableau III.2 : La calcul de la fonction d'erreur

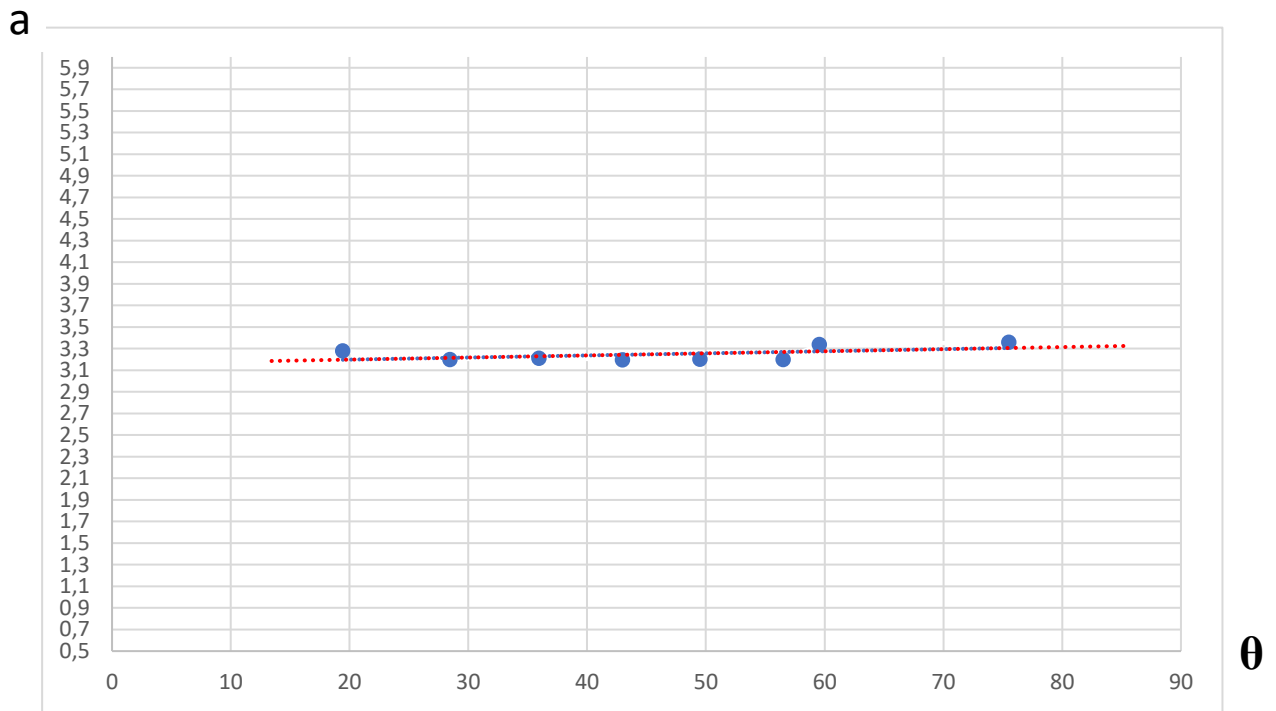


Figure III.2 : Le diagramme de fonction d'erreur

Le paramètre vrai « $a = 3,1652 \text{ \AA}$ » et d'après la courbe le paramètre vrai « $a = 3,124 \text{ \AA}$ ».

Ce paramètre représente la valeur réelle de la constante de réseau cristallin du matériau étudié. Cette valeur est obtenue par une méthode expérimentale précise, comme la diffraction des rayons X. Elle est considérée comme la valeur exacte de la constante de réseau.

Paramètre " $a = 3,124 \text{ \AA}$ " d'après la courbe : Ce paramètre représente la valeur de la constante de réseau obtenue à partir d'une courbe, généralement une courbe de diffraction des rayons X. Cette valeur peut être légèrement différente de la valeur réelle (" $a = 3,1652 \text{ \AA}$ ") en raison de divers facteurs, tels que les erreurs expérimentales ou l'utilisation d'un modèle approximatif pour analyser les données.

Comparaison des deux paramètres : La différence entre les deux paramètres (" $a = 3,1652 \text{ \AA}$ " et " $a = 3,124 \text{ \AA}$ ") peut être interprétée de différentes manières :

- **Erreur expérimentale** : Si la différence est petite, elle peut être attribuée à des erreurs expérimentales inhérentes à la méthode de mesure de la constante de réseau.
- **Modèle approximatif** : Si la différence est plus importante, elle peut indiquer que le modèle utilisé pour analyser les données de diffraction des rayons X n'est pas parfaitement adapté au matériau étudié. Il peut être nécessaire d'utiliser un modèle plus complexe pour obtenir une meilleure estimation de la constante de réseau.
- **Déformation du matériau** : Dans certains cas, une différence significative entre les deux paramètres peut également être indicative d'une déformation du matériau étudié. La déformation peut provenir de divers facteurs, tels que des contraintes mécaniques ou des défauts cristallins.

III.3. Conclusion

Grâce à la diffraction des rayons X et à la méthode de Debye-Scherrer, il a été possible de déterminer les paramètres cristallins d'un échantillon de cuivre.

Ce travail a démontré la puissance de la diffraction des rayons X comme outil d'analyse de la structure des matériaux. Il a également permis de mettre en pratique les connaissances théoriques acquises en cours

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette fin, et après une large recherche bibliographique ayant demandée un temps non négligeable et une étude portée sur les différentes techniques d'analyse de données de diffraction sur poudre, nécessaire pour la réalisation de ce travail. Cette étude a porté sur l'utilisation de la diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristalline de matériaux. Les objectifs principaux étaient de calculer les diagrammes de diffraction des rayons X pour des métaux purs et des alliages, et d'appliquer la méthode de Debye-Scherrer pour déterminer les paramètres cristallins d'un échantillon de cuivre. Cette étude a permis de démontrer la puissance de la diffraction des rayons X comme outil d'analyse de la structure des matériaux. La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui peut fournir des informations précieuses sur la structure cristalline, la composition et les propriétés des matériaux. Les résultats de cette étude peuvent être utilisés pour une variété d'applications, y compris le contrôle de la qualité, le développement de nouveaux matériaux et la recherche scientifique fondamentale.

Ce mémoire ouvre la voie à de nouvelles recherches sur l'utilisation de la diffraction des rayons X pour l'analyse des matériaux. Il serait intéressant de poursuivre les travaux dans les directions suivantes :

- **Étude d'autres matériaux :** La méthode de Debye-Scherrer peut être appliquée à une large gamme de matériaux. Il serait intéressant d'étudier d'autres matériaux afin de mieux comprendre leurs propriétés cristallines.
- **Développement de nouvelles méthodes d'analyse :** La diffraction des rayons X est un domaine en constante évolution. De nouvelles méthodes d'analyse sont développées en permanence. Il serait intéressant de se familiariser avec ces nouvelles méthodes et de les appliquer à l'étude des matériaux.
- **Utilisation de la diffraction des rayons X pour l'étude de matériaux non cristallins :** La diffraction des rayons X peut également être utilisée pour étudier des matériaux non cristallins. Il serait intéressant d'explorer cette application de la diffraction des rayons X.

Résumé

Résumé

Cette mémoire porte sur une étude utilisant la diffraction des rayons X sur des échantillons en poudre pour déterminer les paramètres du réseau cristallin. Elle est appliquée à des métaux purs (plomb, bismuth, antimoine) ainsi qu'à deux alliages spécifiques : **90%Pb-5%Sb-5%Bi** et **80%Pb-10%Sb-10%Bi**. L'objectif est d'analyser et de comparer les structures cristallines de ces matériaux pour comprendre leurs propriétés physiques et chimiques

المخلص

العنوان يناقش دراسة تستخدم تقنية تشتيت أشعة الأشعة السينية على عينات مسحوق لتحديد معالم الشبكة البلورية. يتم تطبيق هذه الطريقة على المعادن النقية (الرصاص والبيزموث والاثمد) وأيضاً على سبيكتين محددتين: **90%Pb-5%Sb-5%Bi** و **80%Pb-10%Sb-10%Bi**-الهدف هو تحليل ومقارنة الهياكل البلورية لهذه المواد لفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل أفضل.

Abstract

This study focuses on using X-ray diffraction on powder samples to determine the parameters of the crystal lattice. It applies to pure metals (lead, bismuth, antimony) as well as two specific alloys: **90%Pb-5%Sb-5%Bi** and **80%Pb-10%Sb-10%Bi**. The goal is to analyze and compare the crystal structures of these materials to understand their physical and chemical properties.

ANNEXES

On a 2 Annexes , Annexe de le chapitre 2 , et l'Annexe de le chapitre 3 :

II.2.1. Diffraction des rayons X du plomb

Le plomb cristallise en système C.F.C :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + L^2}}$$

$$a = d\sqrt{h^2 + K^2 + L^2}$$

Exemple :

PIC_1 : (hkl)=(111) : $2\Theta=36.394 \rightarrow d=2.8643$;

$$a = 2.8643\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}$$

$$a = 4.9609A^\circ$$

$$a = \frac{a_1 + a_3 + a_5 + a_6 + a_7 + a_8 + a_9 + a_{10} + a_{11} + a_{12}}{10}$$

$$a = \frac{4.9609 + 5.0434 + 4.9555 + 4.9554 + 4.9559 + 4.9556 + 4.9531 + 4.9517}{8}$$

$$a_m = 4.8451 A^\circ$$

II.2.2. Diffraction des rayons X de bismuth

Sa structure est hexagonale compacte, on va trouver les résultats suivants :

On utilise 2 pics pour trouver deux équations à 2 inconnu et résoudre la . encore on utilise autre 4 pics pour trouver 2 a et 2 c puis calculer la moyenne

→ À partir le pic n° 05 on trouve (a) :

On a :

ANNEXES

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Avec :

$$(h k l)_5 = (110)$$

$$d_5 = 2.2798$$

On trouve :

$$\frac{1}{2.2798^2} = \frac{4 \cdot 1^2 + 1 + 1^2}{3a^2} + \frac{0^2}{c^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{2.2798^2 \cdot 4}{1}}$$

$$a = 4.5596$$

→ À partir le pic n° 03 on trouve (c) :

$$(h k l)_3 = (0 1 2)$$

$$d_3 = 3.2953$$

On trouve :

$$\frac{1}{3.2953^2} = \frac{4 \cdot 0^2 + 0 + 1^2}{3a^2} + \frac{2^2}{c^2}$$

$$c = 11.9616$$

- Pour la deuxième mesure, on utilise les 3 pics (Pic n° 06, pic n° 07, pic n° 16), et on fait le même travail, on trouve :

$$a = 4.5514$$

$$c = 11.8644$$

ANNEXES

- Pour la deuxième mesure, on utilise les 3 pics (Pic n° 02, pic n° 08, pic n° 21), et on fait le même travail, on trouve :

$$a = 4.5484$$

$$c = 11.934$$

puis calculer la moyenne

$$am = 4,5484$$

$$cm = 11,9340$$

II.2.3. Diffraction des rayons X d'antimoine

Sa structure est hexagonale compacte, on va trouver les résultats suivants :

- Pour cette mesure, on utilise 3 pics (Pic n° 01, pic n° 02, pic n° 05) avec les indices (h k l) suivants (0 0 3 – 1 0 1 - 1 1 0), et on fait le même travail, on trouve :

$$a = 4.3180$$

$$c = 11.3211$$

II.3.1. Diffraction des rayons X du l'alliage1

Pour calculer les paramètres cristallins on utilise deux raies, et résoudre un système de deux équations à deux inconnues dans la phase βSb et bien sûr calculer 'a' de la phase αPb , donc on fait le même travail, on trouve :

- Pour βSb , on utilise 2 pics (Pic n° 01, pic n° 05, on trouve :

→ À partir le pic n° 05 on trouve (c) :

$$c = 7,9630$$

ANNEXES

→ À partir le pic n° 01 on trouve (a) :

$$a = 4,2913$$

- Pour αPb , on calcule les autres 'a' puis la moyenne de 'a'

$$am = 4,9504$$

II.3.2. Diffraction des rayons X De l'alliage2

Pour calculer les paramètres cristallins on utilise deux raies, et résoudre un système de deux équations à deux inconnues dans la phase $\beta'\text{Sb}$ et $\beta''\text{Bi}$ et bien sûr calculer 'a' de la phase αPb , donc on fait le même travail, on trouve :

- Pour $\beta'\text{Sb}$, on utilise 2 pics (Pic n° 06, pic n° 08) , on trouve :

→ À partir le pic n° 06 on trouve (c) :

$$c = 11,5468$$

→ À partir le pic n° 08 on trouve (a) :

$$a = 4,3123$$

- Pour αPb , on calcule les autres 'a' puis la moyenne de 'a'

$$am = 4,8355$$

- Pour $\beta''\text{Bi}$, on utilise 2 pics (Pic n° 10, pic n° 16) , on trouve :

ANNEXES

→ À partir le pic n° 10 on trouve (c) :

$$c = 12,7295$$

→ À partir le pic n° 16 on trouve (a) :

$$a = 3,8440$$

III.2.1. Mesure des diagrammes asymétriques

$$X + L_1 = 40 + 20 = 60$$

$$X + L_2 = 40 + 29 = 69$$

$$X + L_3 = 40 + 36.5 = 76.5$$

$$X + L_4 = 40 + 43.5 = 83.5$$

et

$$X - L_1 = 40 - 20 = 20$$

$$X - L_2 = 40 - 29 = 11$$

$$X - L_3 = 40 - 36.5 = 3.5$$

$$X - L_4 = 40 - 43.5 = \text{absente}$$

•

$$Y - L_5 = 129.5 - 50 = 79.5$$

$$Y - L_6 = 129.5 - 57 = 72.5$$

$$Y - L_7 = 129.5 - 60 = 69.5$$

$$Y - L_8 = 130 - 77 = 53$$

et

$$Y + L_5 = 129.5 + 50 = 179.5$$

ANNEXES

$$Y + L_6 = 129.5 + 57 = 186.5$$

$$Y + L_7 = 129.5 + 60 = 189.5$$

$$Y + L_8 = 130 + 77 = 207$$

$$X_1 = \frac{(60) + (20)}{2} = 40$$

$$X_2 = \frac{(69) + (11)}{2} = 40$$

$$X_3 = \frac{(76.5) + (3.5)}{2} = 40$$

$$X_4 = \frac{(83.5)}{2} \approx 40$$

et

$$Y_5 = \frac{(Y+l_j) + (Y-l_j)}{2} = 129.5$$

$$Y_6 = \frac{(Y+l_j) + (Y-l_j)}{2} = 129.5$$

$$Y_7 = \frac{(Y+l_j) + (Y-l_j)}{2} = 129.5$$

$$Y_8 = \frac{(Y+l_j) + (Y-l_j)}{2} = 130$$

•

$$X_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = 40$$

$$Y_m = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Y_j = 129.5$$

•

$$L_{i1} = (20+40) - 40 = 20$$

$$L_{i2} = (29+40) - 40 = 29$$

$$L_{i3} = (36.5+40) - 40 = 36.5$$

ANNEXES

$$L_{i4} = (43.5+40) - 40 = 43.5$$

$$L_{j5} = 129.5 - (50 + 40) = 39.5$$

$$L_{j6} = 129.5 - (57 + 40) = 32.5$$

$$L_{j7} = 129.5 - (60 + 40) = 29.5$$

$$L_{j8} = 129.5 - (77 + 40) = 12.5$$

•

$$\xi = \frac{Y_m - X_m}{90} = \frac{129.5 - 40}{90} = 0.994$$

Et

$$L_{i \text{ cor } 1} = 20 \times 0,994 = 19.88$$

$$L_{i \text{ cor } 2} = 29 \times 0,994 = 28.826$$

$$L_{i \text{ cor } 3} = 36.5 \times 0,994 = 36.281$$

$$L_{i \text{ cor } 4} = 43.5 \times 0,994 = 43.239$$

$$L_{j \text{ cor } 5} = 50 \times 0,994 = 49.7$$

$$L_{j \text{ cor } 4} = 57 \times 0,994 = 56.568$$

$$L_{j \text{ cor } 6} = 60 \times 0,994 = 59.64$$

$$L_{j \text{ cor } 8} = 77 \times 0,994 = 76.538$$

III.2.2. Erreur d'absorption

$$\Delta \rho_1 = 0.5(1 + \cos 2(19.47)) = 0.888$$

ANNEXES

$$\Delta \rho_2 = 0.5(1 + \cos 2(28.45)) = 0.773$$

$$\Delta \rho_3 = 0.5(1 + \cos 2(36.12)) = 0.652$$

$$\Delta \rho_4 = 0.5(1 + \cos 2(43.19)) = 0.531$$

$$\Delta \rho_5 = 0.5(1 + \cos 2(49.75)) = 0.417$$

$$\Delta \rho_6 = 0.5(1 + \cos 2(56.82)) = 0.299$$

$$\Delta \rho_7 = 0.5(1 + \cos 2(64.89)) = 0.180$$

$$\Delta \rho_8 = 0.5(1 + \cos 2(76.97)) = 0.050$$

et

$$\theta_1 = 19.88 - \frac{1}{2} (0.888) = 19.43$$

$$\theta_2 = 28.829 - \frac{1}{2} (0.113) = 28.806$$

$$\theta_3 = 36.28 - \frac{1}{2} (0.652) = 35.95$$

$$\theta_4 = 43.239 - \frac{1}{2} (0.531) = 42.973$$

$$\theta_5 = 49.70 - \frac{1}{2} (0.417) = 49.49$$

$$\theta_6 = 56.568 - \frac{1}{2} (0.299) = 56.418$$

$$\theta_7 = 59.64 - \frac{1}{2} (0.180) = 59.55$$

$$\theta_8 = 76.538 - \frac{1}{2} (0.050) = 76.51$$

En calculant les valeurs de **sin θ**

$$\sin \theta_1 = \sin (19.43) = 0.332$$

$$\sin \theta_2 = \sin (28.806) = 0.481$$

$$\sin \theta_3 = \sin (35.95) = 0.587$$

$$\sin \theta_4 = \sin (42.973) = 0.681$$

ANNEXES

$$\sin \theta_5 = \sin (49.49) = 0.760$$

$$\sin \theta_6 = \sin (56.418) = 0.833$$

$$\sin \theta_7 = \sin (59.55) = 0.862$$

$$\sin \theta_8 = \sin (76.51) = 0.972$$

Pour les raies K α on a : $\lambda = 1.54$

$$d_{hkl_1} = \frac{1.54}{2(0.332)} = 2.319$$

$$d_{hkl_2} = \frac{1.54}{2(0.481)} = 1.600$$

$$d_{hkl_3} = \frac{1.54}{2(0.587)} = 1.311$$

$$d_{hkl_4} = \frac{1.54}{2(0.681)} = 1.130$$

$$d_{hkl_5} = \frac{1.54}{2(0.760)} = 1.013$$

$$d_{hkl_6} = \frac{1.54}{2(0.833)} = 0.924$$

$$d_{hkl_7} = \frac{1.54}{2(0.862)} = 0.893$$

$$d_{hkl_8} = \frac{1.54}{2(0.972)} = 0.792$$

III.2.3. Calcul de la fonction d'erreur

$$a_1 = 2.319 \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = 3.279$$

$$a_2 = 1.600 \times \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} = 3.2$$

$$a_3 = 1.311 \times \sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2} = 3.211$$

$$a_4 = 1.130 \times \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 3.196$$

$$a_5 = 1.013 \times \sqrt{3^2 + 1^2 + 0^2} = 3.203$$

ANNEXES

$$a_6 = 0.924 \times \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2} = 3.2$$

$$a_7 = 0.893 \times \sqrt{3^2 + 2^2 + 1^2} = 3.341$$

$$a_8 = 0.792 \times \sqrt{3^2 + 3^2 + 0^2} = 3.360$$

Et

$$\frac{\Delta a_1}{a_1} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 19.43}{19.43} + \frac{\cos^2 19.43}{\sin 19.43} \right) = 0.414$$

$$\frac{\Delta a_2}{a_2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 28.80}{28.80} + \frac{\cos^2 28.80}{\sin 28.80} \right) = 0.812$$

$$\frac{\Delta a_3}{a_3} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 35.95}{35.95} + \frac{\cos^2 35.95}{\sin 35.95} \right) = 0.567$$

$$\frac{\Delta a_4}{a_4} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 42.97}{42.97} + \frac{\cos^2 42.97}{\sin 42.97} \right) = 0.398$$

$$\frac{\Delta a_5}{a_5} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 49.49}{49.49} + \frac{\cos^2 49.49}{\sin 49.49} \right) = 0.281$$

$$\frac{\Delta a_6}{a_6} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 56.41}{56.41} + \frac{\cos^2 56.41}{\sin 56.41} \right) = 0.186$$

$$\frac{\Delta a_7}{a_7} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 59.55}{59.55} + \frac{\cos^2 59.55}{\sin 59.55} \right) = 0.150$$

$$\frac{\Delta a_8}{a_8} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 76.51}{76.51} + \frac{\cos^2 76.51}{\sin 76.51} \right) = 0.028$$

Référence

1. Charles Boutron et Maurice Deschamps ; Cristallographie : introduction à la structure des cristaux (2011)
2. André Authier ; La diffraction des rayons X : principes et applications (2001)
3. Caractérisation structurale (diffraction des Rayons X)" - ICMPE - Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
4. Les applications de la diffraction des rayons X" sur le site de l'Institut Laue-Langevin
5. Ulrich J. Röntgen ; Röntgen Rays: An Introduction to X-rays and Electrons (1904)
6. Boaz Pashinsky ; History of Crystallography (2014)
7. Claude Boisson ; Rayons X : Principes et Applications" (X-Rays: Principles and Applications) (2000)
8. Bodie E. Hagstrom et Andrew C. Boensel ; Introduction à l'électromagnétisme (2008)
9. A.R. Wazzan et M.J. Wazzan ; Physique des Rayons X et Applications (3ème édition-2012)
10. Herman C. Dudley et Jay A. Jacobus ; Introduction à la physique des rayonnements (2012)
11. W. H. Bragg ; The diffraction of X-rays by crystals (1913)
12. Leonid A. Vinogradov et Artem Y. Artemyev ; X-ray diffraction: A basic introduction (2012)
13. Donald A. Giannini et Shannon Vaughan ; Introduction à l'optique (2018)
14. William Clegg ; La cristallographie aux rayons X (2015)
15. <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
16. Maurice Rousseau ; Diffraction des rayons X : application aux matériaux
17. Balieu, S. ; Cristallographie géométrique, radiocristallographie. (Ed,Dunod)(2007).
18. C. Barry Carter ; Introduction to Powder Diffraction
19. R.A. Young ; Powder Diffraction: Theory and Practice
20. ENS Lyon ; Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines
21. Charles W. Jones and David Young ; Introduction to Crystallography
22. Charles Bouet et Maurice Le Pape ; Cristallographie physique (2017)
23. Michel De Wolff et Michel Lutz ; Introduction à la cristallographie (1995)
24. B.E. Warren ; Cristallographie et Diffractométrie aux Rayons X (Ed. Technique et Documentation - Lavoisier)
25. Serge Balboni ; Cristallographie aux rayons X : Introduction aux méthodes et applications
26. G.N. Ramachandran et A.G. Kartha ; Cristallographie
27. Charles Kittel ; Cristallographie physique (traduit par Jean-Paul Philibert)

Référence

28. Venkatraman Ramakrishnan ; Structure Determination of Proteins by X-ray Crystallography (2001)
29. "Diffraction des rayons X et structure cristalline" (Université Claude Bernard Lyon 1)
30. Charles Kittel ; Cristallographie physique
31. Diffraction des rayons X in situ à haute température des matériaux polycristallins
32. Gérard Tchoubar et Michel de Launay ; Cristallographie physique et diffractométrie des rayons X (1997)
33. Charles Boudet, Jean-Louis Debrun, et Maurice Wintenberger ; Cristallographie aux rayons X (2019)
34. Christian Burgon et Bernard Pichat ; Principes d'analyse instrumentale
35. Chantal J.G. Lamotte & Daniel Suchet ; Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure (2010)
36. Pierre-Alain Sauvaud ; Diffraction des rayons X
37. J. Roux et M. Volfinger ; Mesures précises à l'aide d'un détecteur courbe (1996)
38. Gérard Tchoubar ; Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines (Ed. Ellipses, 2018)
39. L. Bertrand ; Diffraction des rayons X : une technique d'analyse puissante pour les matériaux
40. Guy Chapuis ; Cristallographie physique : Introduction par (De Boeck Supérieur)
41. B.E. Warren ; Diffraction des rayons X : principes et applications par (McGraw-Hill)
42. Charles Friedel ; Cristallographie aux rayons X (1926)
43. Charles Bouet et Michel Champenois ; Cristallographie physique (De Boeck Supérieur)