

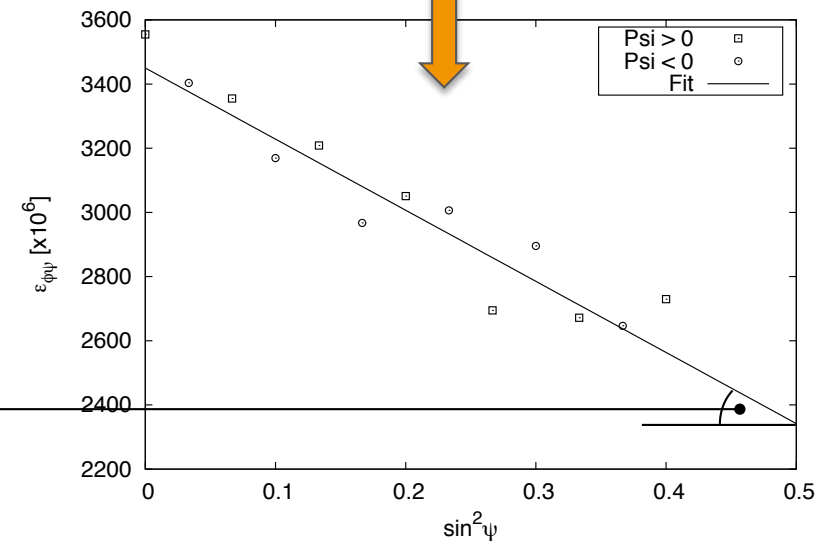
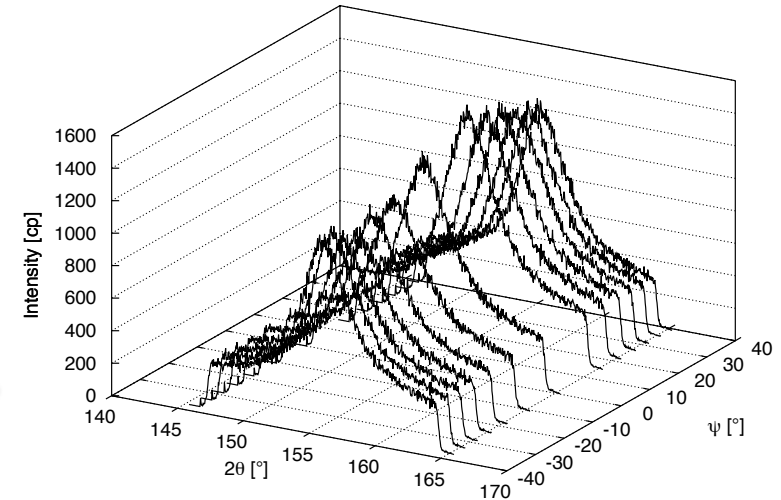
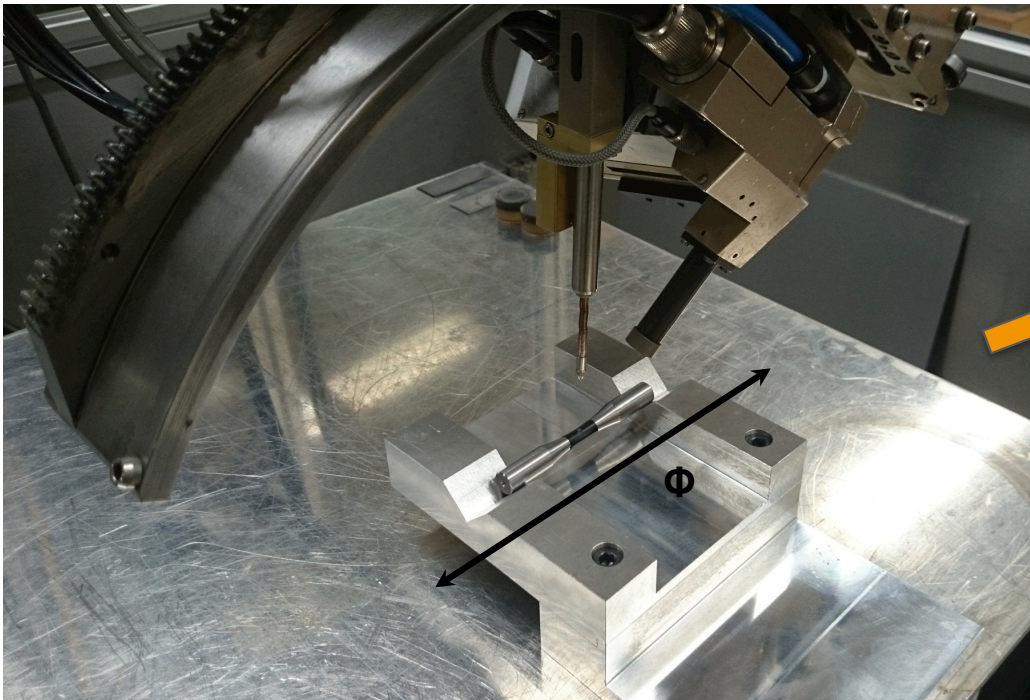
Méthodes diffractométriques ...

... Vers l'analyse des matériaux cristallins et de leurs propriétés

Sébastien JÉGOU, 19 octobre 2016



Ex. Analyse de contraintes résiduelles



$$\sigma_{\phi} = \frac{\left(\frac{\partial \epsilon_{\phi\psi}^{hkl}}{\partial \sin^2 \psi} \right)}{\frac{1}{2} S_{2}^{hkl}}$$

Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
 - Historique (X)
 - Rappel : phénomène de diffraction
 - Rappel : cristallographie
 - Diffraction d'un matériau cristallin
 - Loi de Bragg
 - Intensité diffractée
 - Spectre de diffraction: Montage Bragg-Brentano
 - Qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
 - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
 - Méthodes diffractométriques
 - Dualité onde/particule
 - Natures du faisceau incident
 - Équipements

Partie 2 : Vers l'analyse des matériaux par diffraction des rayons X

► Les rayons X

- Nature
- Spectres continu et caractéristiques (émission)
- Spectre d'absorption
- Source de rayons X
- Filtrage

► Intensité diffractée

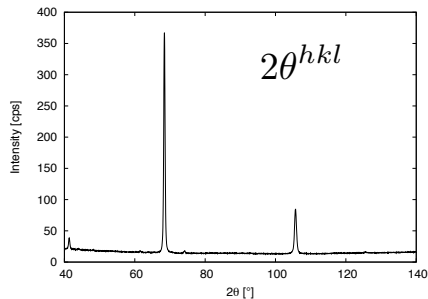
- Généralisation : équation de Laue
- Facteur de structure
- Facteur de polarisation
- Facteur de diffusion atomique
- Facteur de multiplicité
- Facteur de Lorentz
- Facteur de température

► Volume d'analyse

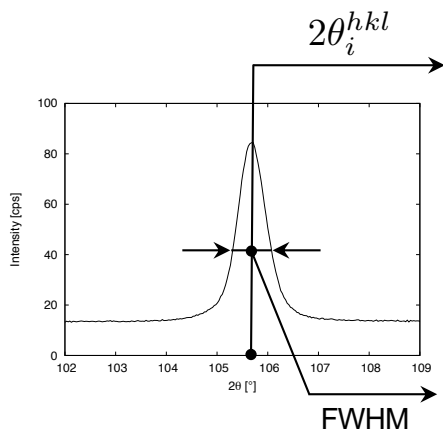
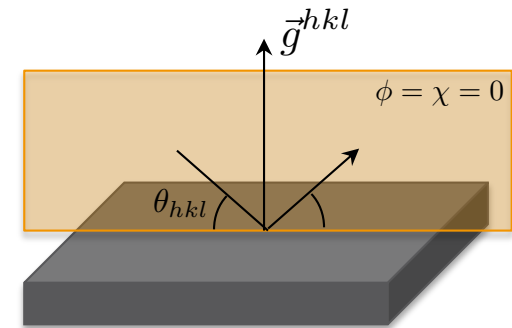
- Profondeur de pénétration
- Volume de diffraction

Partie 3 : Vers l'analyse des propriétés des matériaux cristallins ?

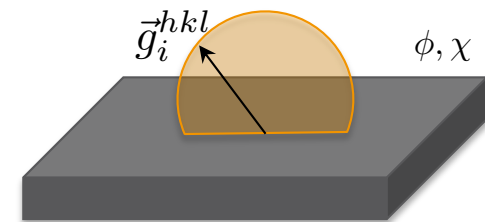
► Applications de la diffraction des rayons X



- Analyse de phases
 - Qualitative
 - Quantitative
- Détermination des paramètres de mailles



- Texture cristallographique
- **Analyse des contraintes résiduelles**



- Taille des volumes diffractants
- Hétérogénéités de déformations

Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

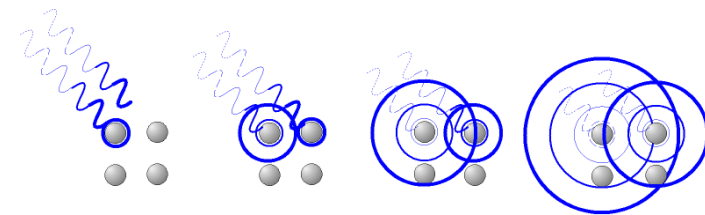
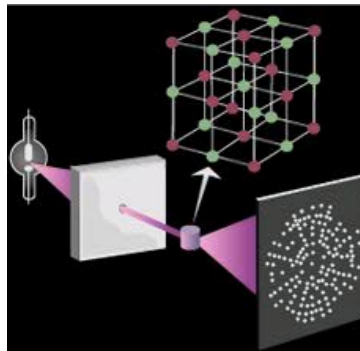
- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
 - Historique (X)
 - Rappel : phénomène de diffraction
 - Rappel : cristallographie
 - Diffraction d'un matériau cristallin
 - Loi de Bragg
 - Intensité diffractée
 - Spectre de diffraction (Ex: montage Bragg-Brentano)
 - Mais qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
 - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
 - Méthodes diffractométriques
 - Dualité onde/particule
 - Natures du faisceau incident
 - Équipements

La diffraction des rayons X

- ▶ 1895 → Prix Nobel de Physique de 1901, Wilhelm Röntgen
 - Découverte des rayons X
- ▶ 1912 → Prix Nobel de Physique de 1914, Max von Laue
 - Découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux
- ▶ 1912-15 → Prix Nobel de Physique de 1915, Bragg (père et fils)
 - Analyse des structures cristallines par rayons X
 - Loi de Bragg



Radiophotographie de la main de Mme. Röntgen (22.12.1895)



- 1- Rayons X = ondes électromagnétiques
- 2- Cristal = arrangement périodique d'atomes

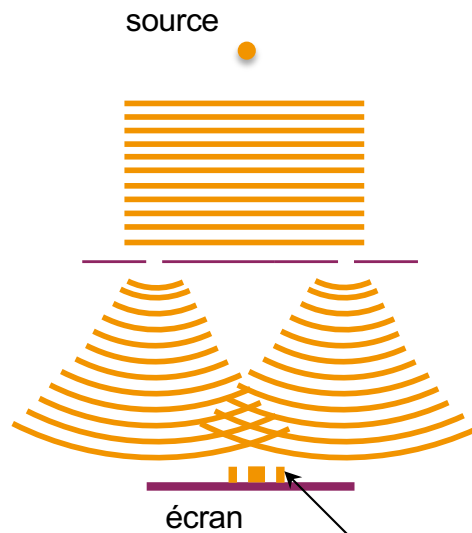
Phénomène de diffraction

► Définition

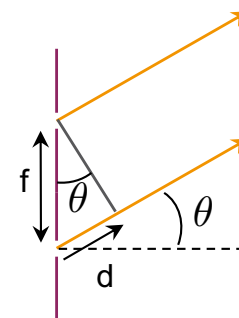
- Ondes planes électromagnétiques
- Diffusions élastiques
- Déphasage d (différence de chemin optique) des ondes diffusées
- Interférences « constructives », I_{max} : déphasage multiple de la longueur d'onde λ

► Mise en évidence : fentes de Young

- Fentes espacées de f
- Distance écran-fentes $D \gg f$
- Fente = centre de diffusion

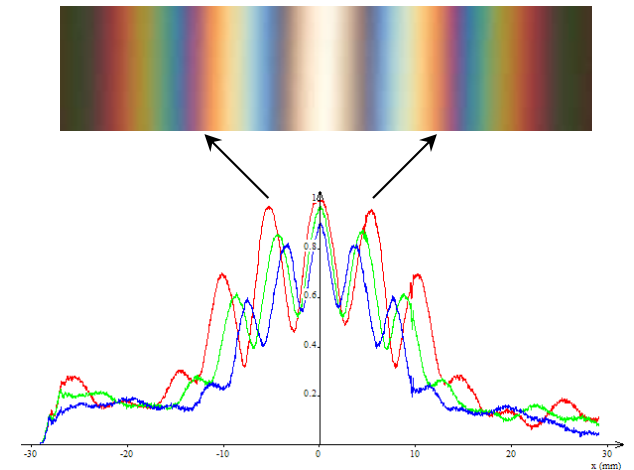


Hypothèse :
écran à l'infini



$$d = f \cdot \sin(\theta) \simeq f \cdot \theta$$

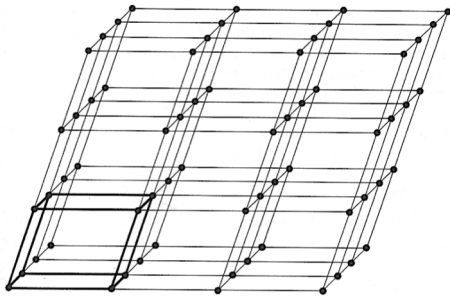
$$= n \cdot \lambda$$



Cristallographie

► Matériau cristallin

- Solide composé d'atomes arrangés suivant un schéma périodique dans les 3 dimensions de l'espace
- Maillage atomique : arrangement d'atomes tel que chaque atome à le **même voisinage**



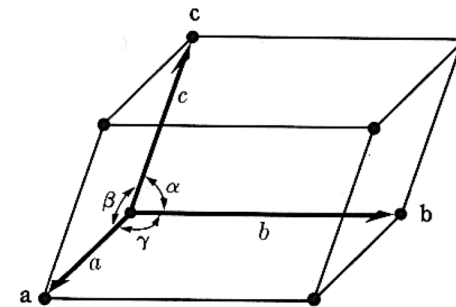
⇒ maillage atomique selon une direction en un point = maillage atomique suivant la même direction en un second point

– Maille élémentaire :

- 3 vecteurs : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

ou

- 3 paramètres de maille (a, b, c)
- 3 angles (α, β, γ)

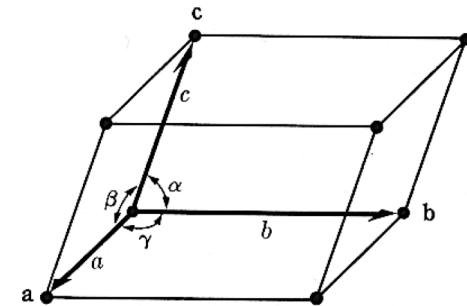


⇒ maillage atomique = translation suivant $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

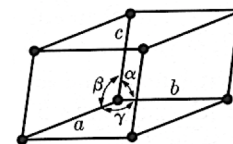
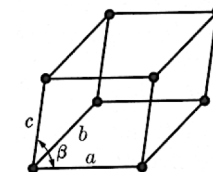
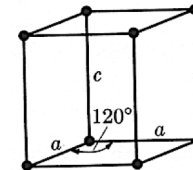
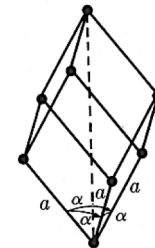
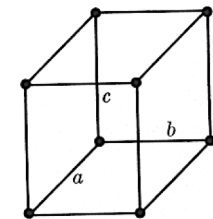
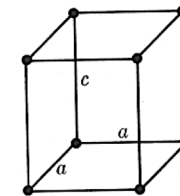
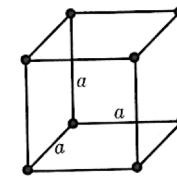
⇒ coordonnée d'un atome : $P\vec{a}, Q\vec{b}, R\vec{c}$ avec P, Q et R nombres entiers

Cristallographie

- ▶ **Système cristallin** $\overleftarrow{a}, \overleftarrow{b}, \overleftarrow{c}$ (a, b, c)
 (α, β, γ)
 - 7 systèmes (de translations)



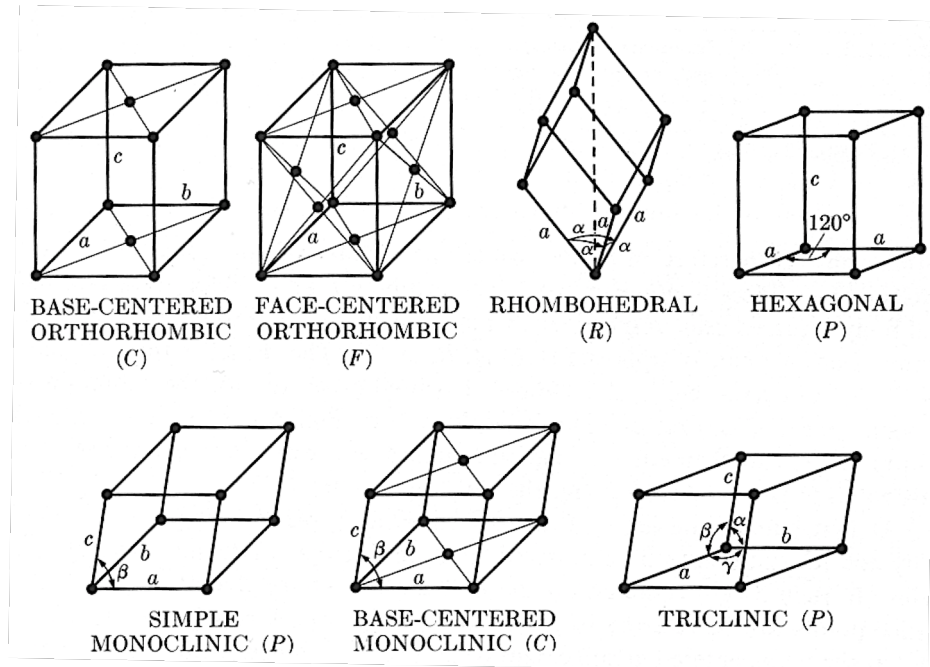
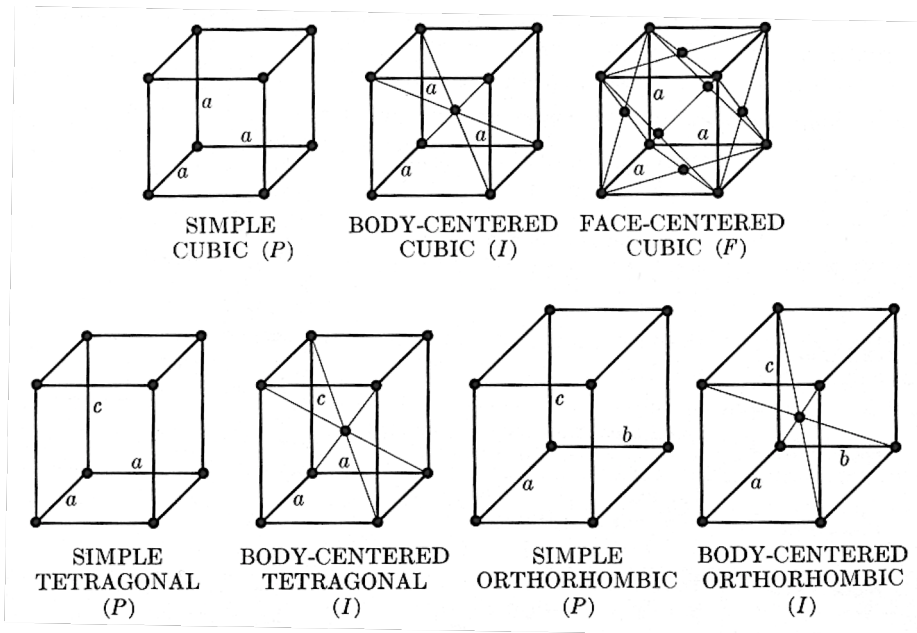
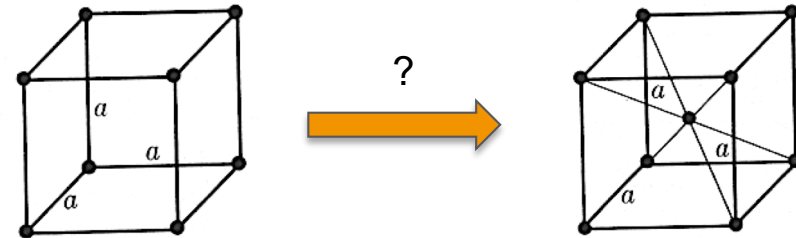
System	Axial lengths and angles
Cubic	Three equal axes at right angles $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Three axes at right angles, two equal $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	Three unequal axes at right angles $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhombohedral*	Three equal axes, equally inclined $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Two equal coplanar axes at 120° , third axis at right angles $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
Monoclinic	Three unequal axes, one pair not at right angles $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	Three unequal axes, unequally inclined and none at right angles $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



* Also called trigonal.

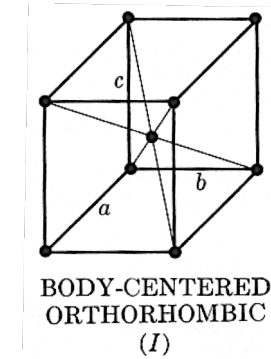
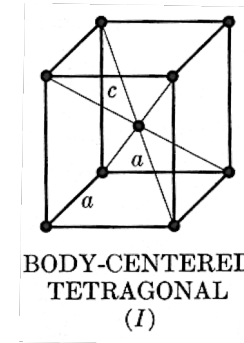
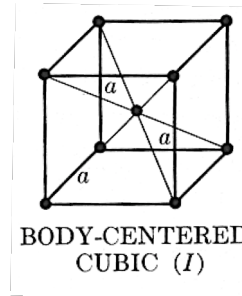
Cristallographie

- ▶ **Système cristallin**
 - Même voisinage !
 - 14 réseaux de Bravais



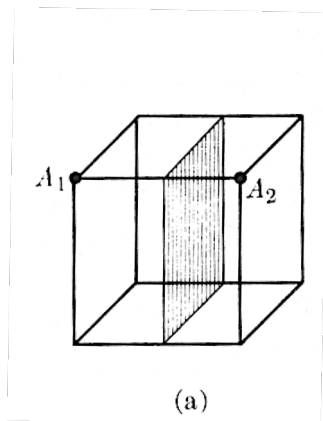
Cristallographie

- Symétrie cristalline
 - Maille de type I ?

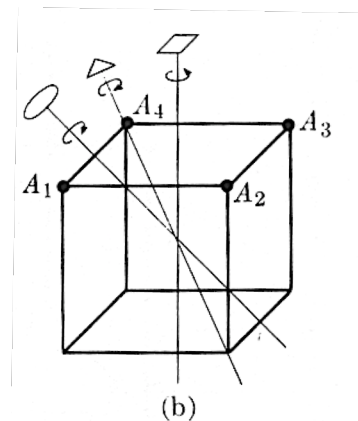


- Opérations de symétrie suivant les 3 axes cristallographiques !

- Ex. maille cubique :

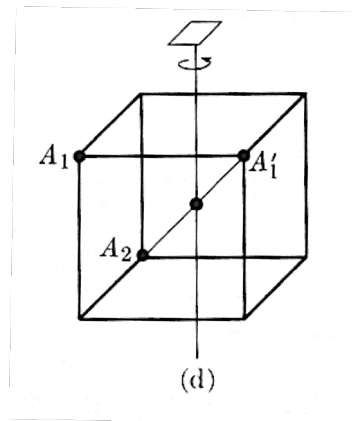


Plan de réflexion (miroir m)



Axe de rotation n ($360^\circ/n$)

- 2 : $A_1 \Rightarrow A_4$
- 3 : $A_1 \Rightarrow A_3$
- 4 : $A_1 \Rightarrow A_2$



Axe de rotation inverse

Rotation + centre d'inversion

- $\bar{4}$: $A_1 \Rightarrow A_1' \Rightarrow A_2$

Mais aussi :

- Vis x_y : rotation $1/x$ suivant un axe combiné à translation de y/x fois le vecteur de cet axe
 - Glissement plan (a, b, c, n ou d) : symétrie plane + translation selon un vecteur du plan
- (n : demi diagonale de la face)
(d : quart de la grande diagonale de la maille)

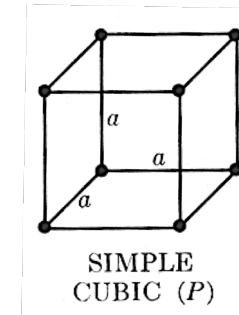
Cristallographie

► Symétrie cristalline

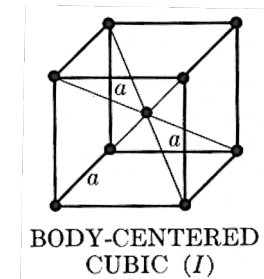
– Groupes d'espace

- 7 systèmes cristallins (translations)
- Symétries cristallines, l'ordre indiquant l'axe ou le plan de symétrie

Rq: 230 groupes d'espaces !



$Pm\bar{3}m$



$Im\bar{3}m$ ou $Im3m$

► Structure cristalline : les atomes dans tout cela ?

– 14 structures de Bravais (1 atome !)

– Maille HCP ??

- 2 atomes : $(0,0,0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$
- GP: $P6/mmm$

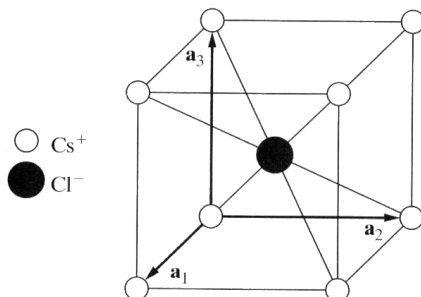
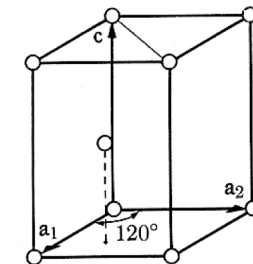
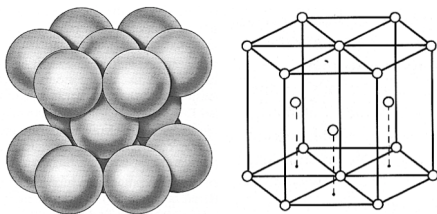
⇒ Nombre d'atomes et leur position dans le motif élémentaire

- Maille CS : 1 atome : $(0,0,0)$
- Maille CC : 2 atomes : $(0,0,0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$
- Maille CFC : 4 atomes

– CICs : maille CC ?

- 2 mailles $Pm\bar{3}m$ dont une translatée de $(1/2, 1/2, 1/2)$
- 2 atomes : Cs $(0,0,0)$ et Cl $((1/2, 1/2, 1/2))$

⇒ Décomposition d'une structure à N motifs élémentaires en N sous-structures dites simples



Cristallographie (indice de Miller)

► Directions cristallographiques

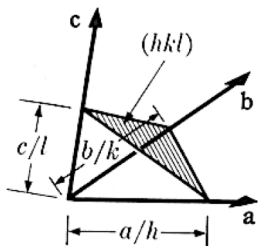
- Coordonnées d'un point : u, v, w
- Système cristallin : $\overleftarrow{a}, \overleftarrow{b}, \overleftarrow{c}$
- ⇒ direction cristalline $[u \ v \ w]$
- Conversion en un triplet de plus petite valeur entière

$$\left[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1\right] // [112] // [224]$$

- Directions identiques par opérations de symétrie : famille de direction $\langle u \ v \ w \rangle$

► Plans cristallographiques

- Orientation : interception avec les axes cristallographiques principaux
 - Interception : distance entre l'origine et le point d'intersection avec un axe
- ⇒ orientation d'un plan dépend de la maille élémentaire (paramètres de maille)
- Système indépendant en divisant par la longueur de chaque axe de référence
 - Paramètre de maille ramené à une valeur unitaire
 - Orientation d'un plan : $1/h \ 1/k \ 1/l$



- Plan parallèle à un axe ⇒ ∞ ??

⇒ Solution : prendre l'inverse des coordonnées fractionnaires : $\infty \Rightarrow 0$!!

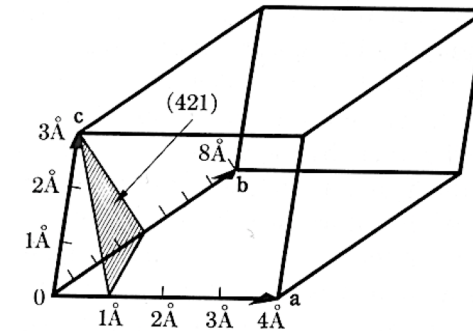
⇒ **Indice de Miller : h k l**

Cristallographie

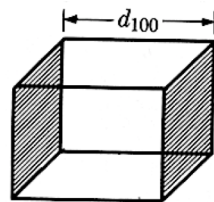
► Indice de Miller : exemple de manipulation

Axe de référence	\vec{a}	\vec{b}	\vec{c}
Paramètres de mailles [Å]	4	8	3
Intersection [Å]	1	4	3
Fraction unitaire	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Indice de Miller	4	2	1

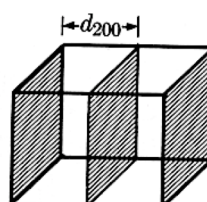
⇒ plan (4 2 1)



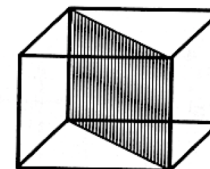
► Exemple de plans atomiques



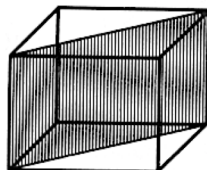
(100)



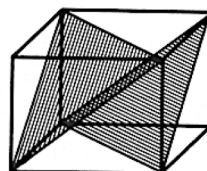
(200)



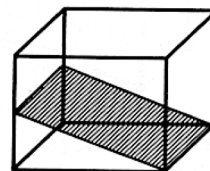
(110)



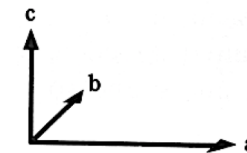
($\bar{1}10$)



($11\bar{1}$)



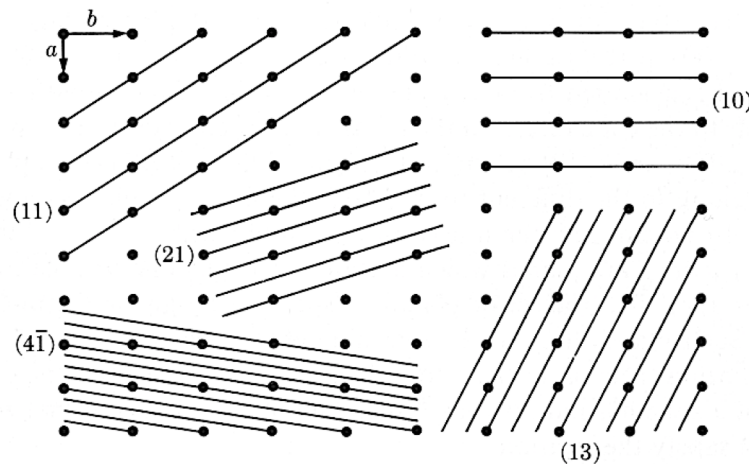
(102)



Cristallographie

► Distance interréticulaire d_{hkl}

- Distance entre deux plans parallèles successifs
- Grand distance \Rightarrow faible indice hkl + forte densité atomique



- Maille cubique

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

- Maille orthorombique

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

- Maille Quadratique

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}}$$

► Famille de directions et de plans cristallographiques

- Directions (plans) identiques par opérations de symétries
- Famille de directions : $\langle h k l \rangle$
 - Ex: maille cubique : axes de référence : $\langle 100 \rangle$: $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$...
- Famille de plans : $\{h k l\}$
 - Ex: maille cubique : face du cubique : $\{100\}$

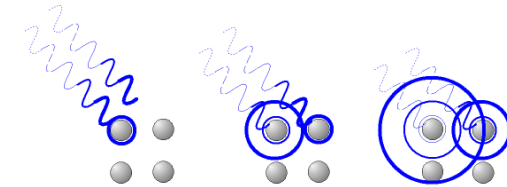
Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
 - Historique (X)
 - Rappel : phénomène de diffraction
 - Rappel : cristallographie
 - Diffraction d'un matériau cristallin
 - Loi de Bragg
 - Intensité diffractée
 - Spectre de diffraction (Ex: montage Bragg-Brentano)
 - Mais qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
 - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
 - Méthodes diffractométriques
 - Dualité onde/particule
 - Natures du faisceau incident
 - Équipements

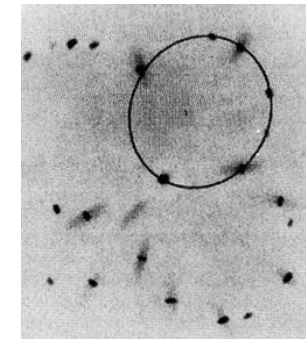
Cas des matériaux cristallin

(Max von Laue –
1912, Prix Nobel
de Physique
1914)

- ▶ **Atome = centre de diffusion ponctuel**
 - Constitué d'électrons
 - Électrons : particule chargé
 - Électrons diffusent de manière cohérente une onde électromagnétique
 - Intensité diffusée proportionnelle aux nombre d'électrons



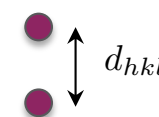
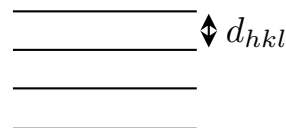
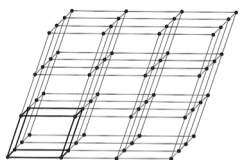
- ▶ **Matériau cristallin : arrangement périodique d'atomes**
 - $\lambda_{incident} \sim$ distance entre atomes
 - Phénomène de diffraction



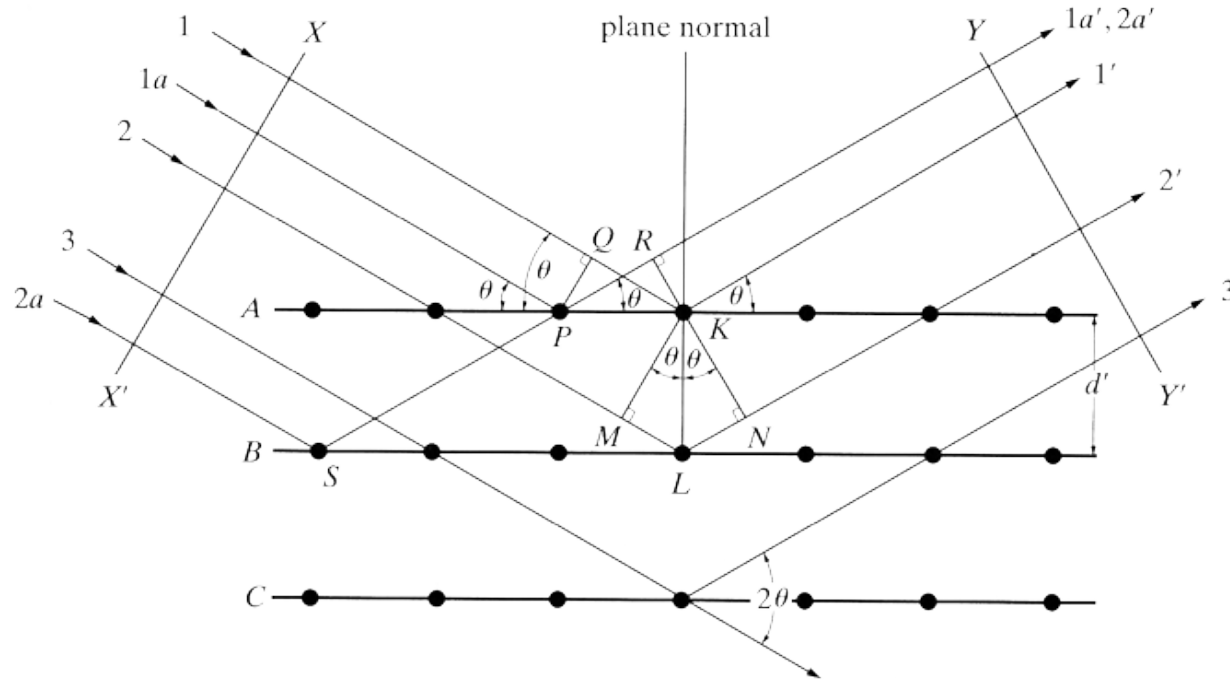
(Bragg – Prix
Nobel de
Physique 1915)

- ▶ **Simplification du problème**
 - Structure cristalline
 - Structure élémentaire périodique
 - Regroupement des centres de diffusion par plans cristallographiques
 - Aucun déphasage des ondes diffusées par les atomes d'un même plan

⇒ Regroupement des centres de diffusions par famille de plans réticulaires $\{hkl\}$



Simplification : Loi de Bragg



A, B, C \in {hkl}

Interférences « constructives », I_{max} : déphasage multiple de la longueur d'onde λ

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

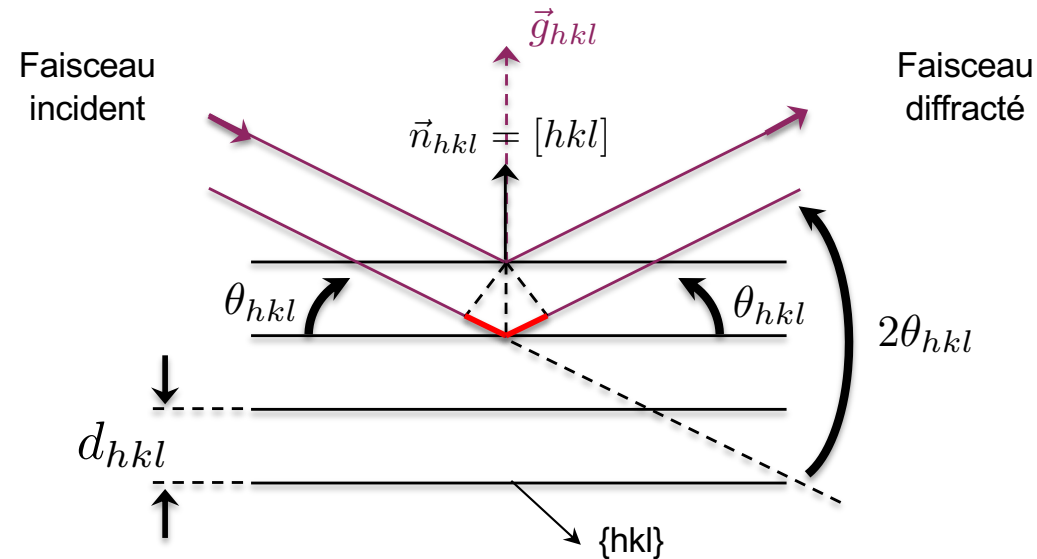
Distance interréticulaire
de la famille de plan {hkl}

Angle de diffusion
« sélective »

Ordre
d'interférence

Longueur d'onde

Que nous raconte la Loi de Bragg ?

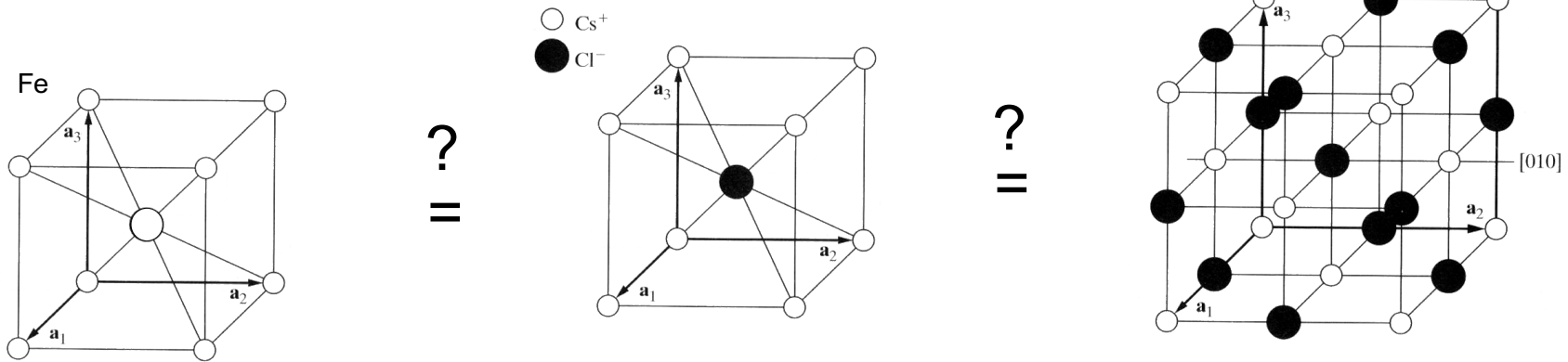


$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

- ▶ Colinéarité entre normal \vec{n}_{hkl} et vecteur diffraction \vec{g}_{hkl}
 - La famille de plans qui diffractent est perpendiculaire au plan formé par le faisceau incident et le faisceau diffracté

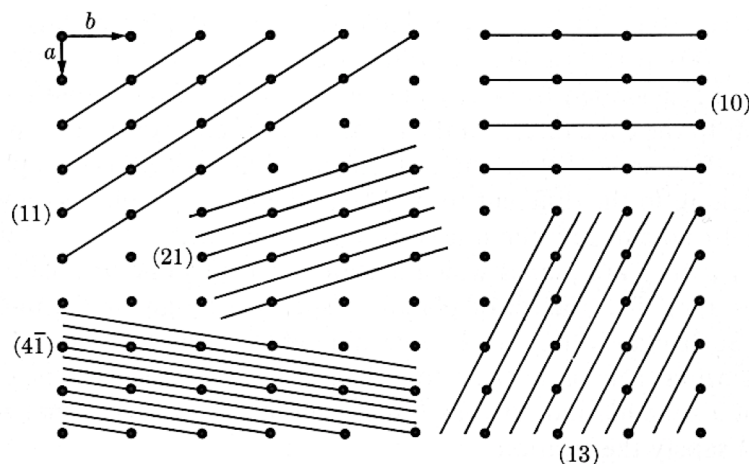
- ▶ Triplet $(d_{hkl}; \theta_{hkl}; \lambda)$
 - Pour une longueur d'onde λ donnée, à une famille de plan $\{hkl\}$ correspond un seul et unique angle de diffraction $2\theta_{hkl}$

Et les atomes dans tout cela ?



► **Distance interréticulaire** d_{hkl}

- Distance entre deux plans parallèles successifs
- Grand distance \Rightarrow faible indice hkl + forte densité atomique



- \Rightarrow Grande distance d_{hkl} (faible angle θ_{hkl}), intensité diffractée importante
- \Rightarrow Atomes de différentes natures, variation de l'intensité diffractée
- \Rightarrow Structure cristalline différente (caractérisée par des sous structures), variation de l'intensité diffractée

Intensité diffractée (introduction)

► Facteur de structure

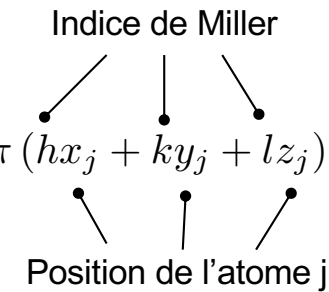
- Phénomène de diffraction entre les sous structures

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$= \sum_{j=1}^m N_j f_j [\cos (2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) + j \sin (2\pi (hx_j + ky_j + lz_j))]$$

Fraction de site j occupé par de l'élément j

Facteur de diffusion atomique de l'élément j



► Intensité diffractée

- Amplitude complexe de l'onde totale $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

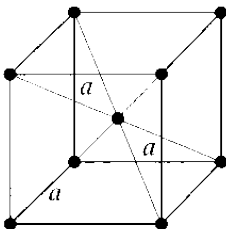
► Conditions d'extinction en fonction de la structure cristalline et nature des atomes

- Ex.: maille cubique centré de fer

$$\exp(-jm\pi) = \exp(jm\pi) = (-1)^m$$

$$h + k + l = 2n \Rightarrow |F_{hkl}| = 2f_{Fe} \quad : \text{Interférence constructive}$$

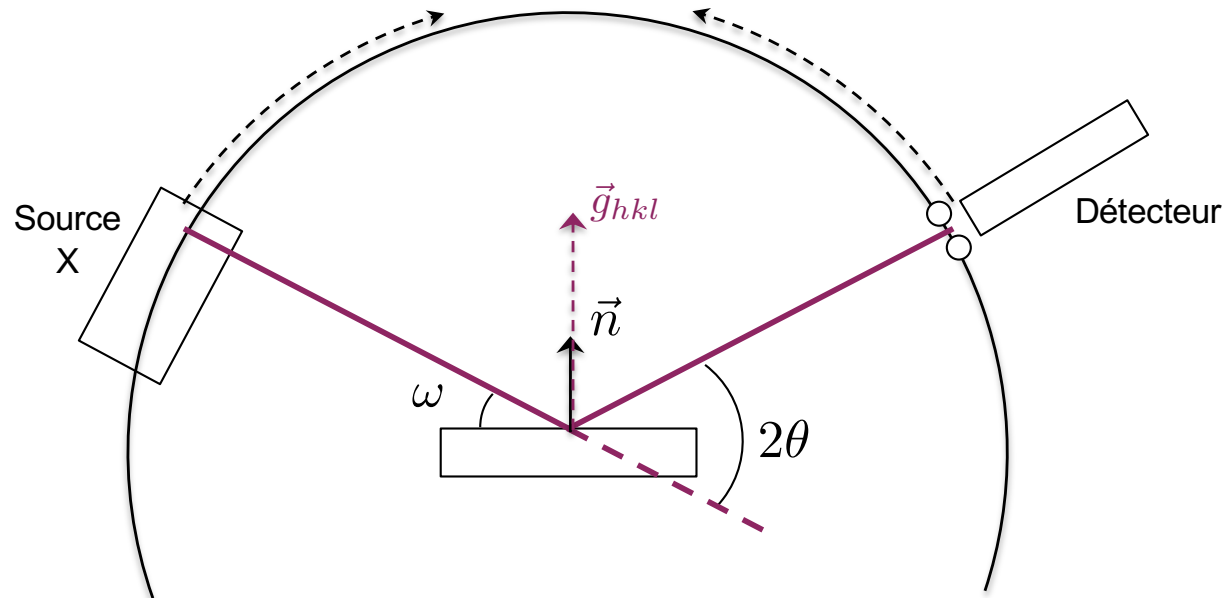
$$h + k + l = 2n + 1 \Rightarrow |F_{hkl}| = 0 \quad : \text{Interférence destructive}$$



Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

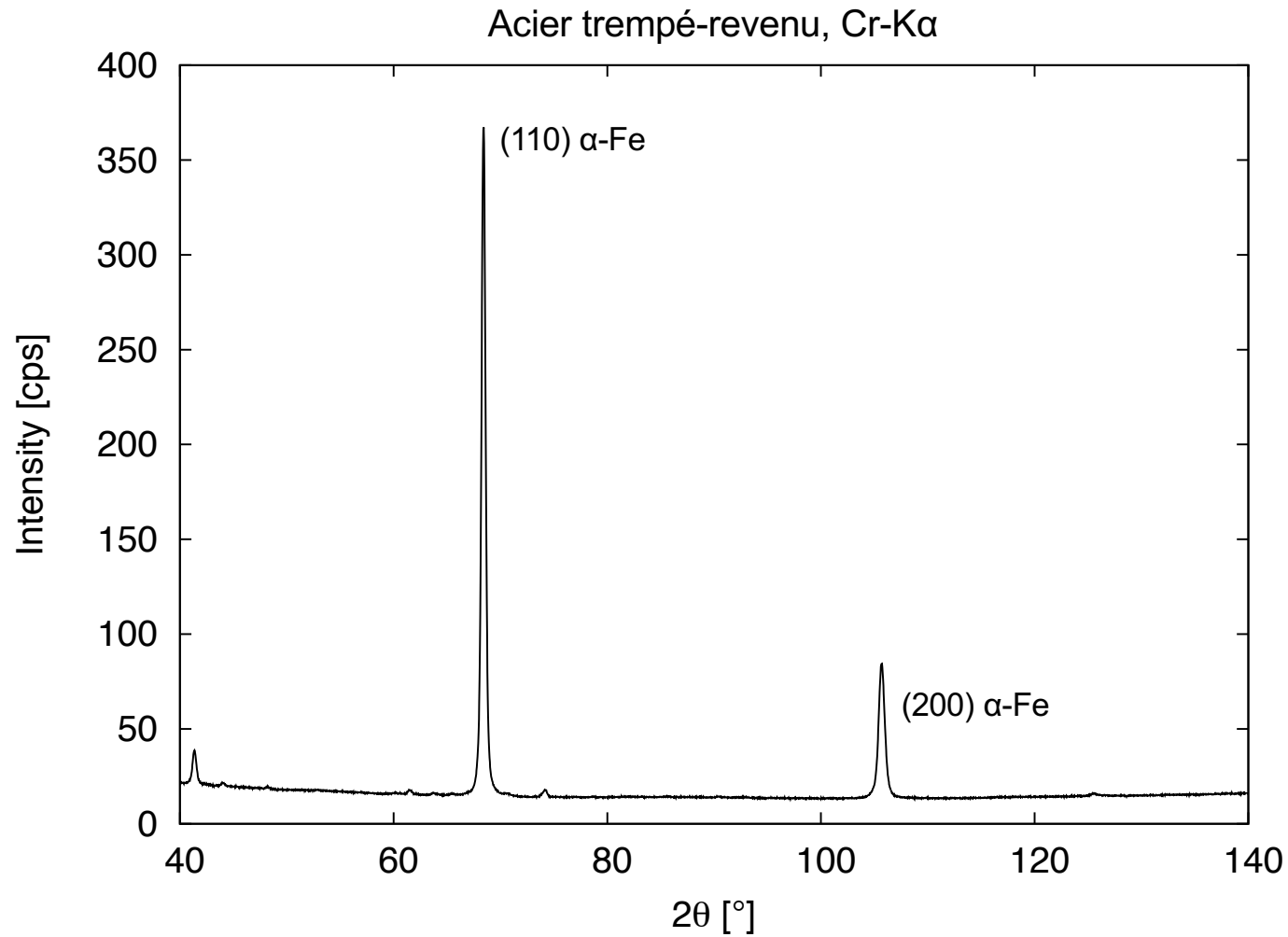
- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
 - Historique (X)
 - Rappel : phénomène de diffraction
 - Rappel : cristallographie
 - Diffraction d'un matériau cristallin
 - Loi de Bragg
 - Intensité diffractée
 - Spectre de diffraction (Ex: montage Bragg-Brentano)
 - Mais qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
 - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
 - Méthodes diffractométriques
 - Dualité onde/particule
 - Natures du faisceau incident
 - Équipements

Exemple de la géométrie de Bragg-Brentano

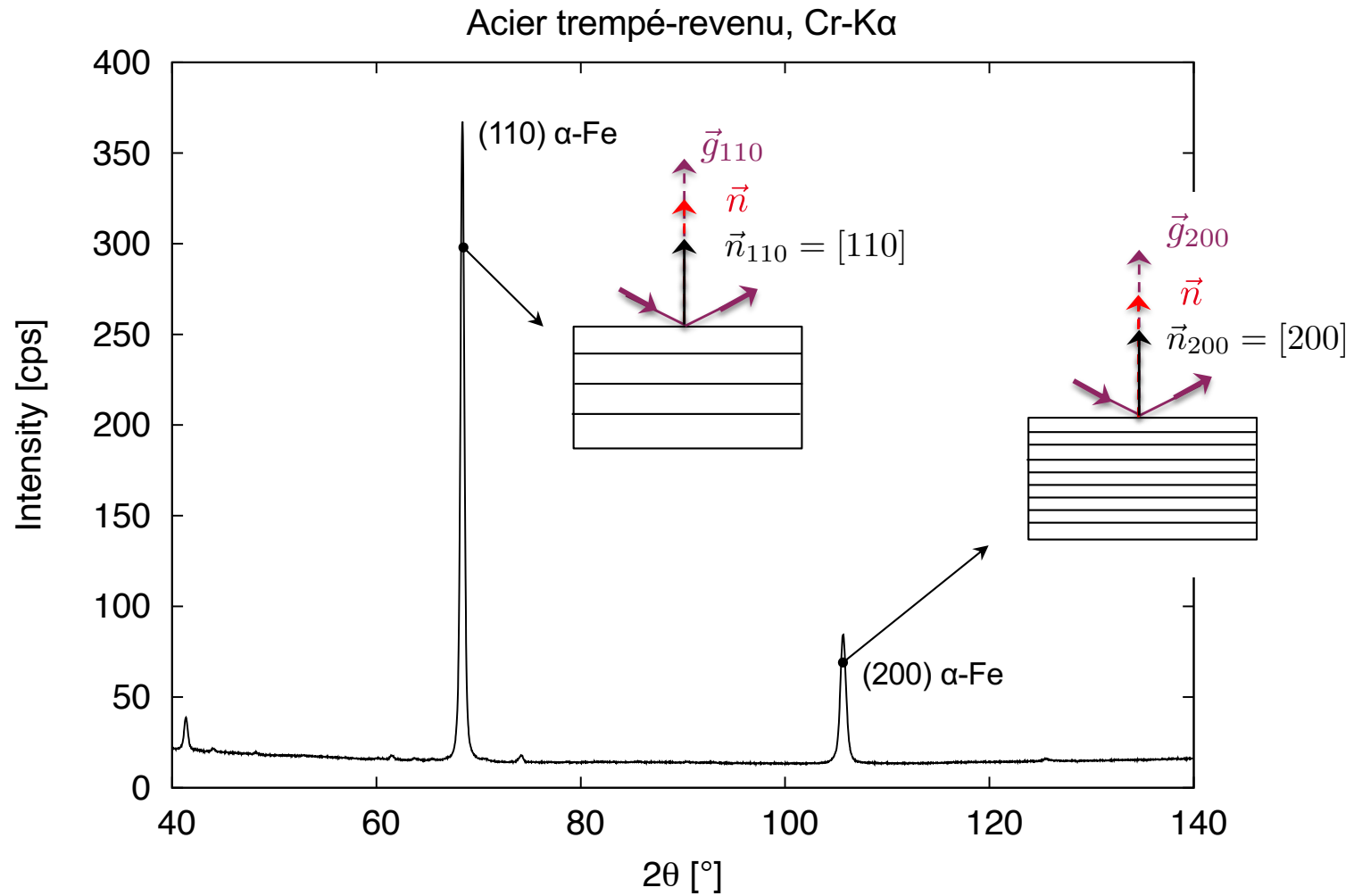


- ▶ **Colinéarité entre vecteur de diffraction \vec{g}_{hkl} et normal à l'échantillon \vec{n}**
 - Surface de l'échantillon est perpendiculaire au plan formé par le faisceau incident et diffracté
 - ⇒ similitude avec la définition de la loi de Bragg
- ▶ **Spectre de diffraction**
 - Balayage en $(\omega; 2\theta)$

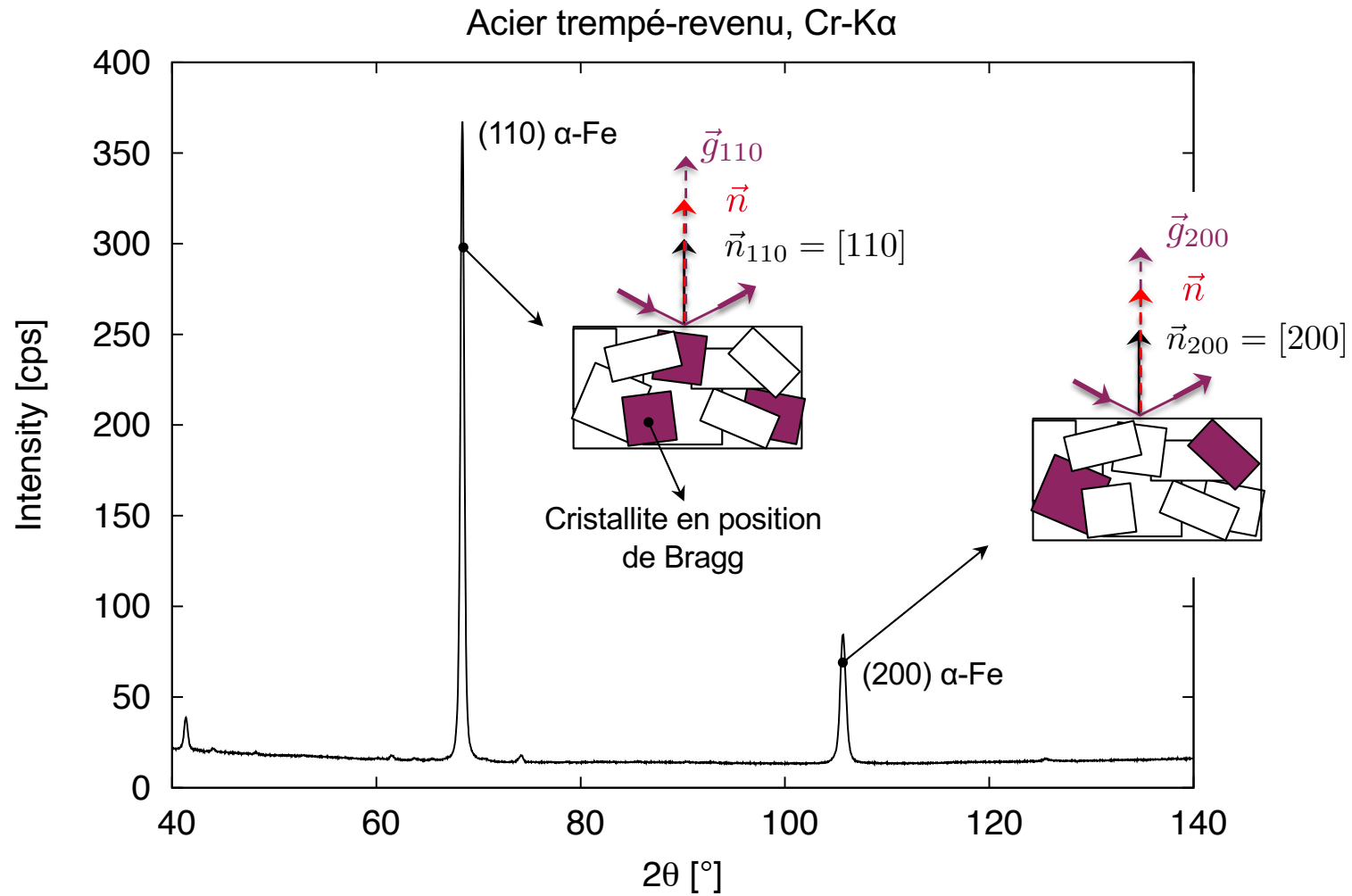
Exemple de spectre de diffraction



Mais qu'est ce qui diffracte ?



Mais qu'est ce qui diffracte ?



⇒ matériau polycristallin: isotrope ? texturé ? gros grains ?

Notion de volume diffractant

- ▶ Tout le volume de matériau ne diffracte pas en même temps
 - Seul une fraction en position de Bragg diffracte

- ▶ Définition de volumes élémentaires diffractant (cristallites)
 - Volume sans perturbation de la structure cristalline
 - Dimensions définies par :
 - Joints de grains
 - Structure de dislocations
 - Précipités
 - ...
 - Caractérisés par une orientation cristalline

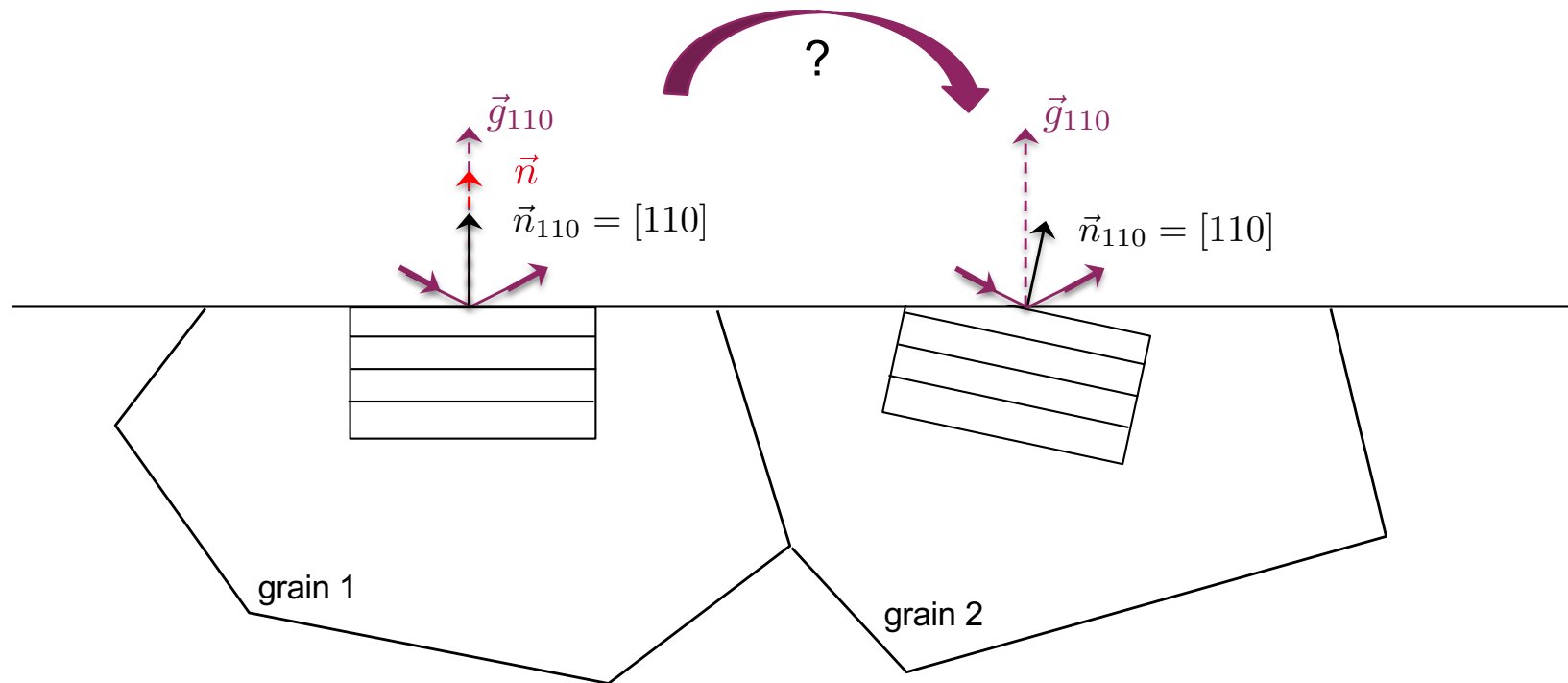
- ▶ Intensité diffractée fonction
 - Nombre de cristallites (en position de Bragg)
 - Tailles des cristallites

⇒ Matériau mono/polycristallin ?

⇒ Texture cristalline ?

⇒ Taille de grains vs. Taille source ?

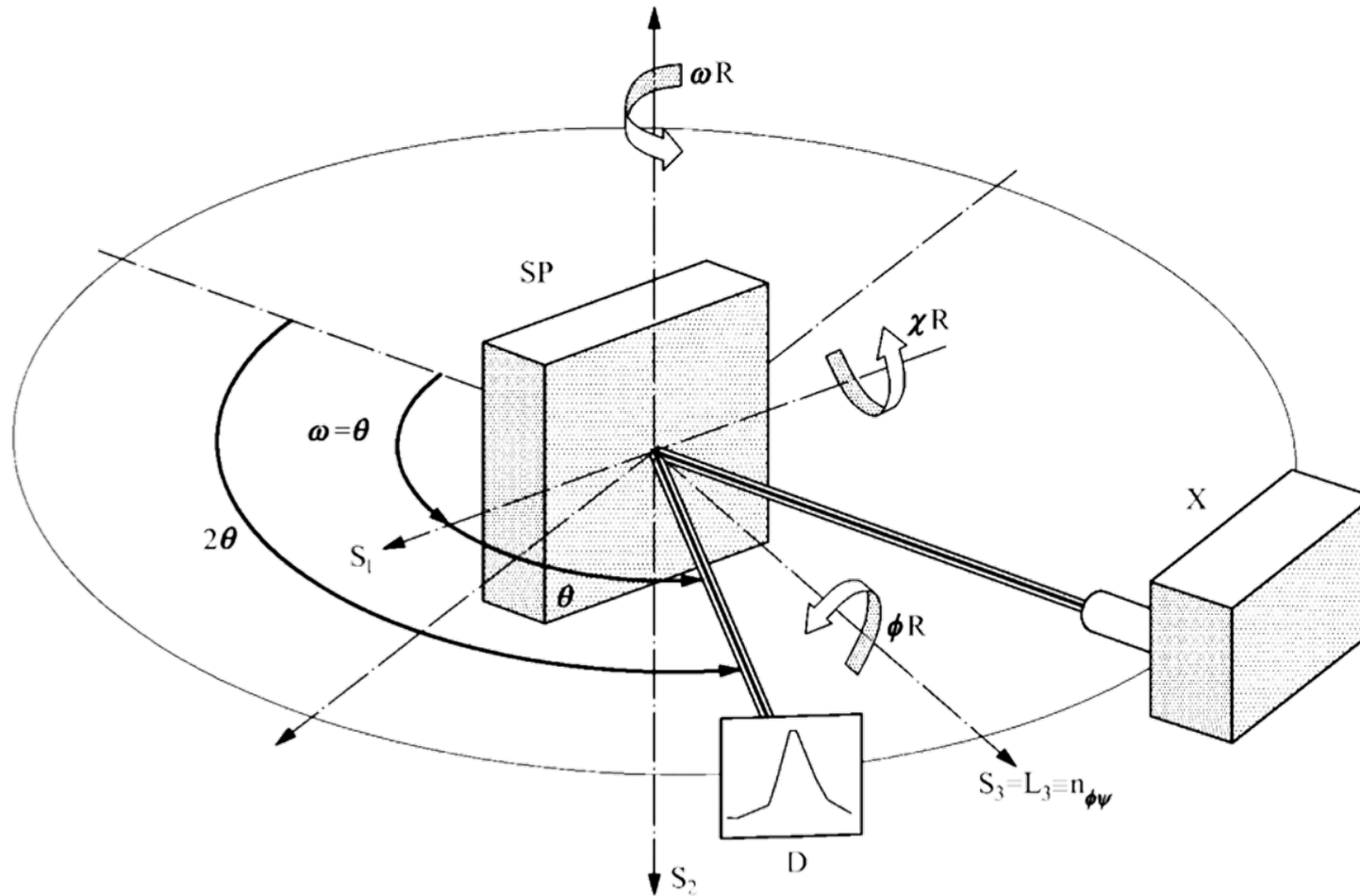
Vers une orientation cristalline préférentielle ?



⇒ alignement de \vec{n}_{hkl} avec \vec{g}_{hkl}

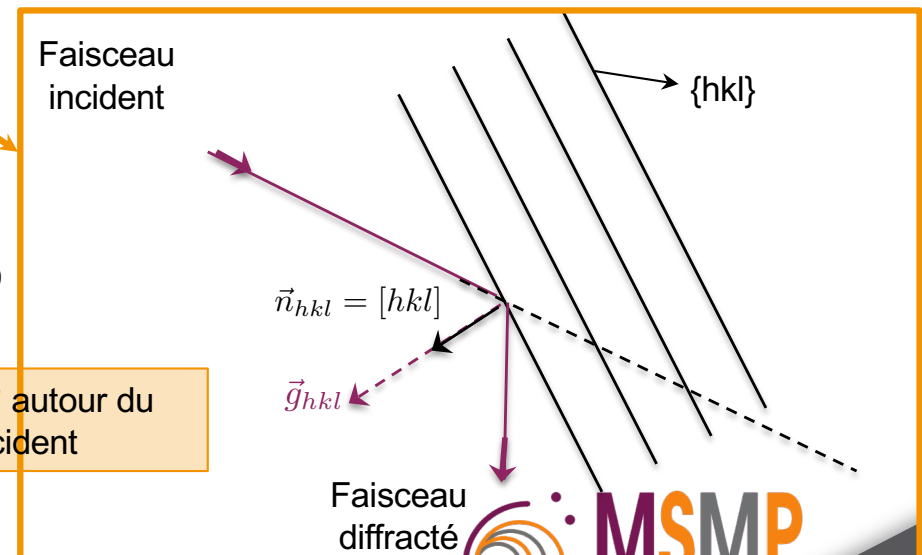
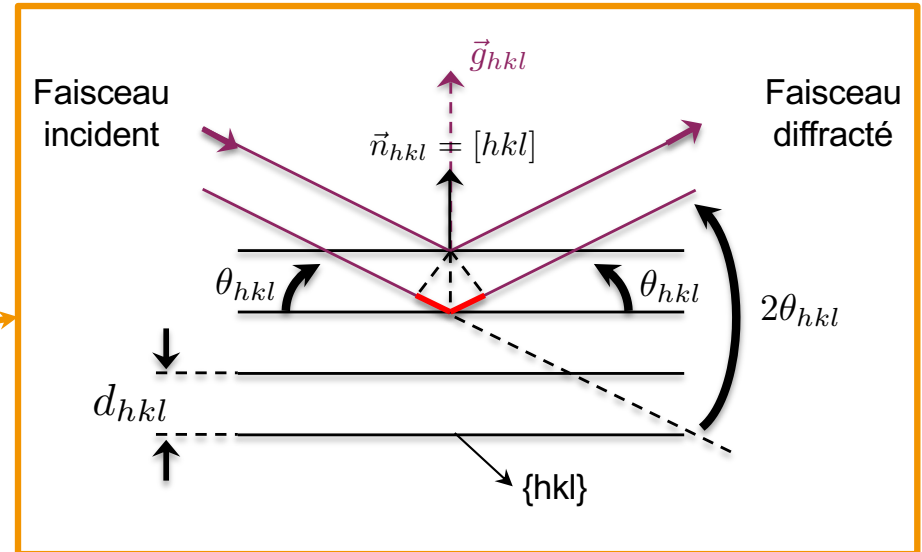
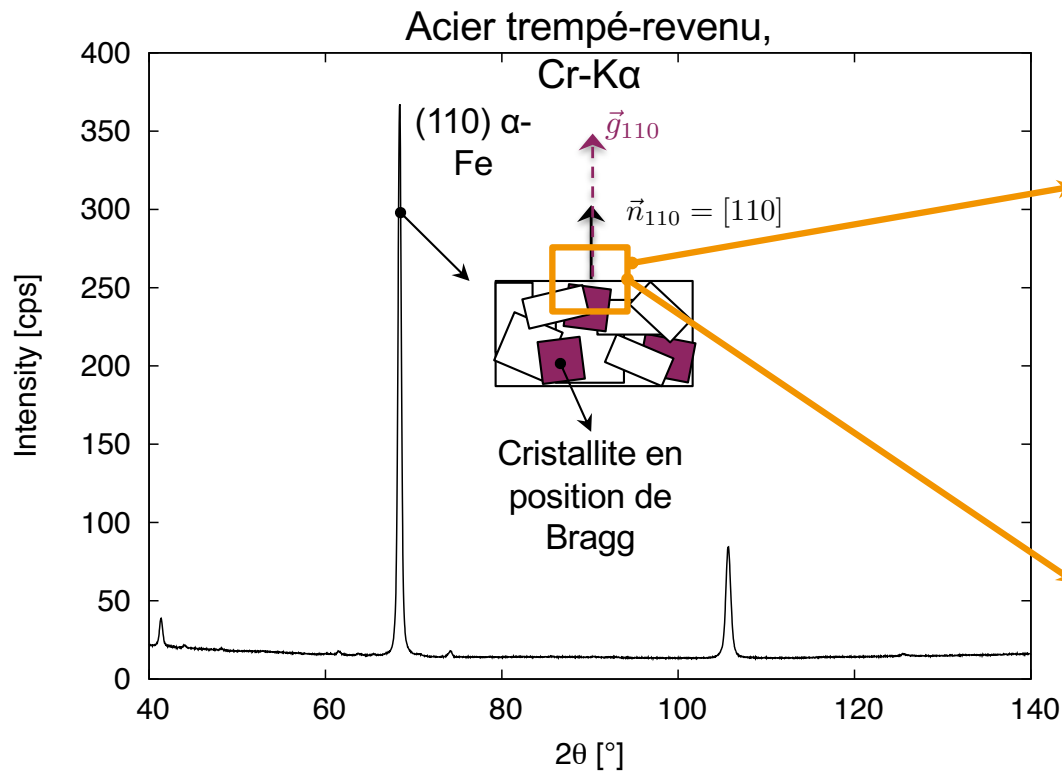
⇒ rotation de l'échantillon suivant $(\phi; \chi)$

Vers une orientation cristalline préférentielle ?



Nombre de cristallites suffisant pour avoir tous les orientations cristallines représentées statistiquement

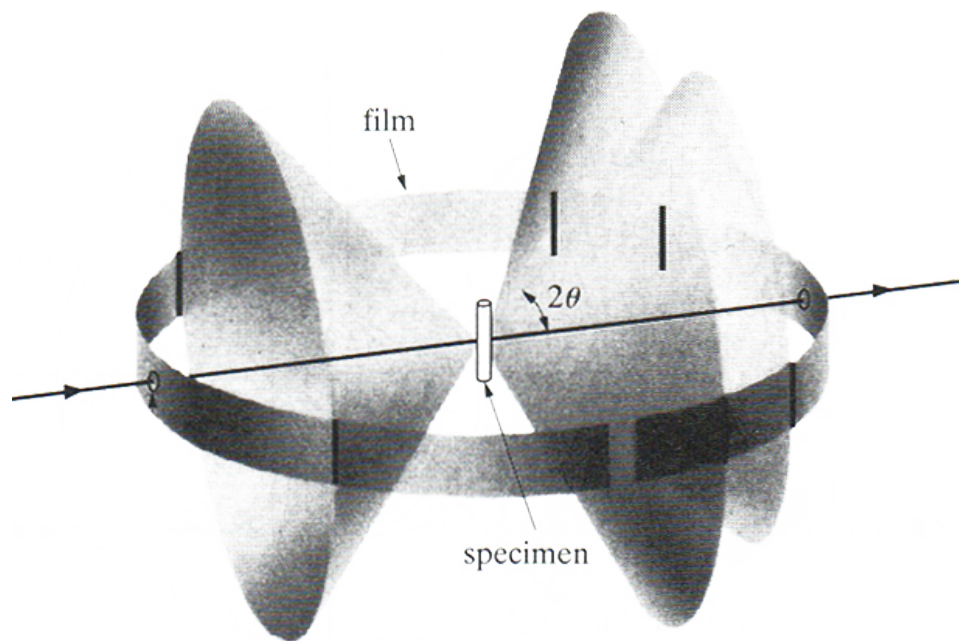
Ex.: poudre



Rotation de 180° autour du faisceau incident

Cône de diffraction

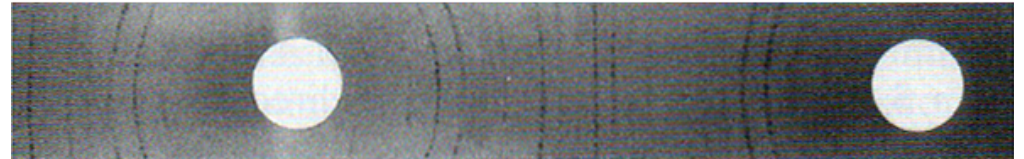
- ▶ Exemple : Chambre de Debye-Scherrer
 - Analyse en transmission de poudres cristallines



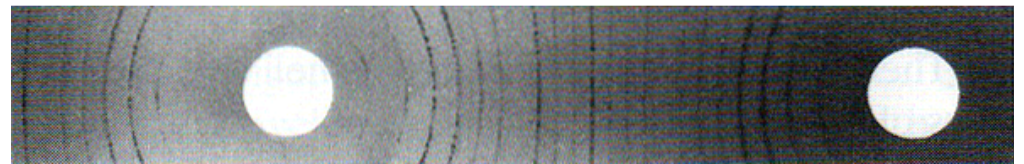
Cu (fcc)



W (bcc)

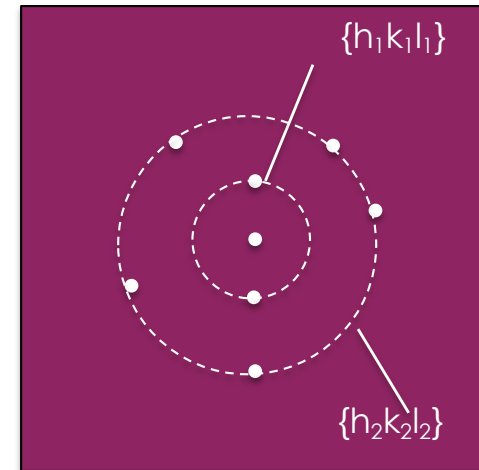
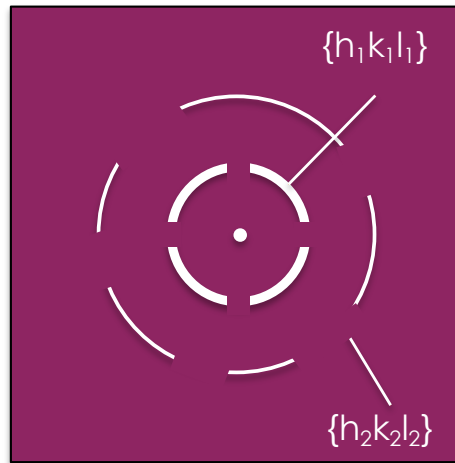
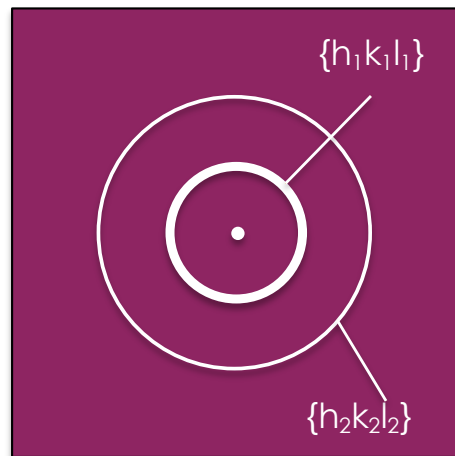
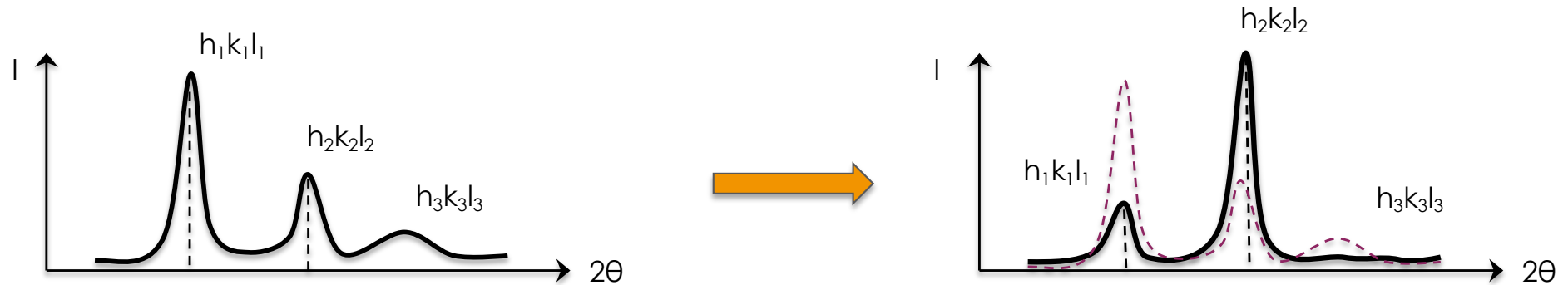


Zn (hcp)



- ▶ Exemple : Montage Bragg-Brentano
 - Analyse en réflexion
 - ⇒ Analyse d'une petite fraction des cônes de diffraction

Vers une orientation cristalline préférentielle ?



Détecteur 2D

Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

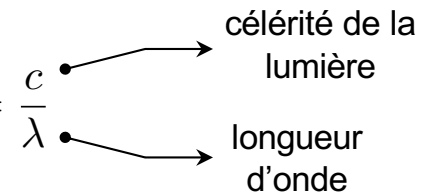
- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
 - Historique (X)
 - Rappel : phénomène de diffraction
 - Rappel : cristallographie
 - Diffraction d'un matériau cristallin
 - Loi de Bragg
 - Intensité diffractée
 - Spectre de diffraction (Ex: montage Bragg-Brentano)
 - Mais qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
 - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
 - **Méthodes diffractométriques**
 - Dualité onde/particule
 - Natures du faisceau incident
 - Équipements

Une dualité onde/particule

▶ Onde

– Equation de Maxwell

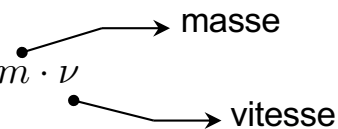
– Champs électromagnétique \Rightarrow fréquence : $\nu = \frac{c}{\lambda}$



▶ Particule

– Equation de Schrödinger

– Masse \Rightarrow énergie : $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v$



▶ Dualité onde/particule

– Onde : phénomène de diffraction

– Particule : détection par impact sur un écran

– Relation : $E = f(\lambda)$

- Détection : intensité proportionnelle au flux de particules
- Longueur d'onde
 - Étude d'objets de très petites tailles
- Énergie
 - Volume sonde
 - Profondeur de pénétration
- Flux de particules
 - Volume sonde
 - Profondeur de pénétration
- Interaction avec la matière
 - Profondeur de pénétration

Nature des faisceaux

onde

Photon

Charge = 0 C

Masse < 10^{-54} kg

⇒ Interaction avec le cortège électronique

$$E[keV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.4}{\lambda[\text{Å}]}$$

- h : constante de Planck
= $6,626 \cdot 10^{-34}$ m².kg.s⁻¹

Ex: $\lambda = 1\text{Å} \Rightarrow E = 12,4keV$

particule

Neutron

Charge = 0 C

Masse = $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg

⇒ Interaction avec les noyaux atomiques

$$E[meV] = \frac{81.8}{\lambda^2[\text{Å}^2]} = 0.086 \cdot T[k]$$

$T = 300K : E = 25meV \Rightarrow \lambda = 1,8\text{Å}$

Électron

Charge = - e = $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

Masse = $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

⇒ Interaction électromagnétique avec le cortège électronique

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}}$$

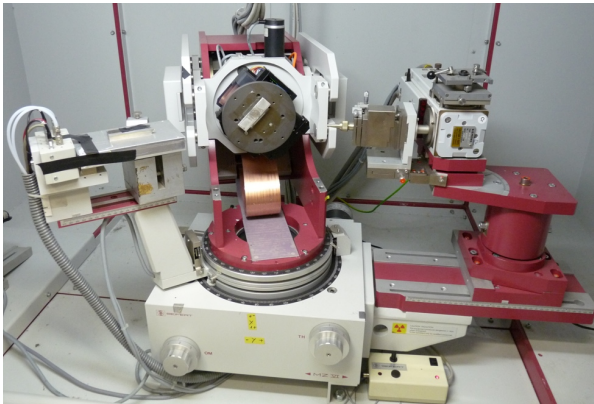
- m_0 : masse d'un électron
- e : charge d'un électron
- U : tension d'accélération en V

$U = 30kV : \lambda = 0,07\text{Å}$

Équipements

onde

Photon



Diffractomètre de laboratoire (DRX)
⇒ Tube X ~ 40 cm

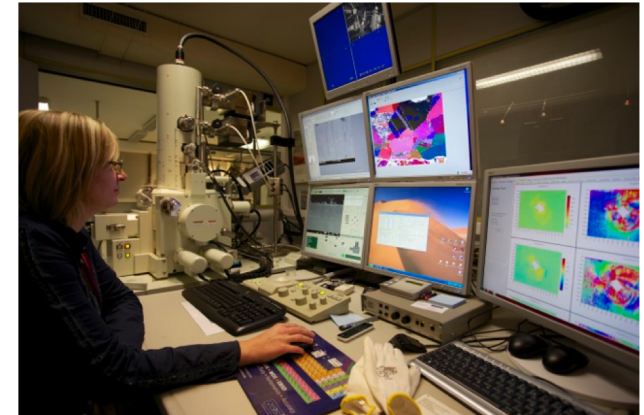
particule

Neutron



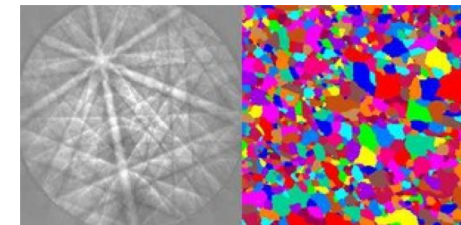
Réacteur

Électron

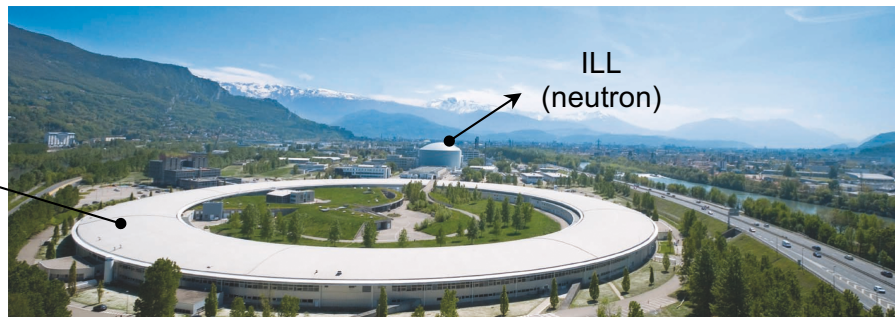


Microscope électronique à balayage

EBSD



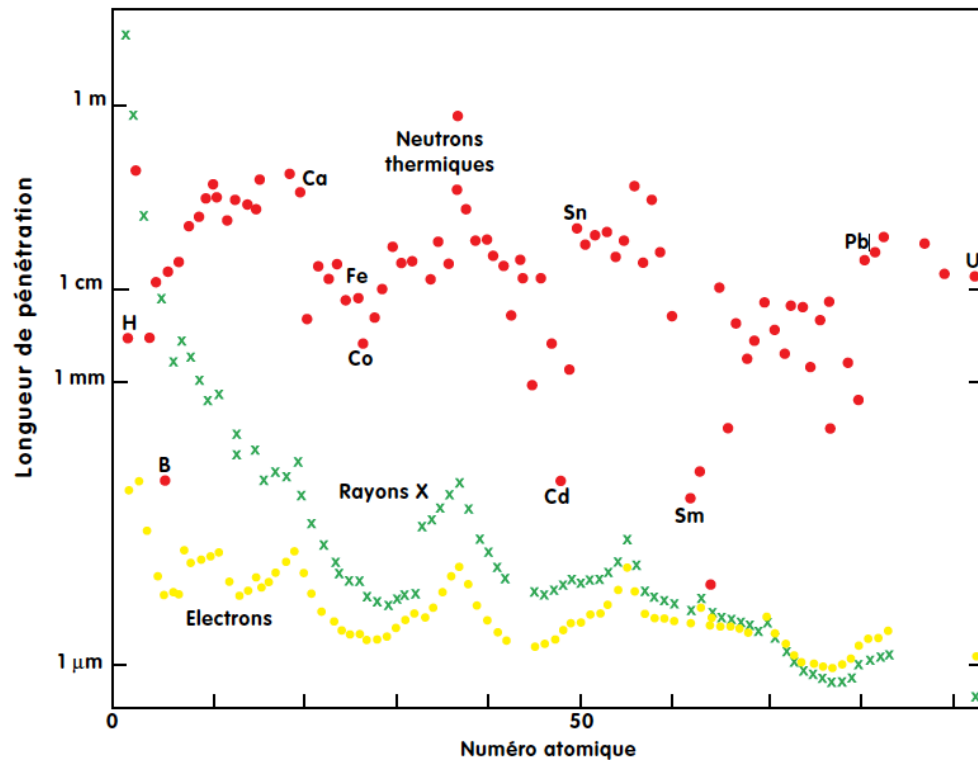
ESRF
(synchrotron)
⇒ « Tube X » ~ 3,5 km



Grands Instruments

Nature des faisceaux

► Profondeur de pénétration



Profondeur de pénétration d'un faisceau de neutrons thermiques (0,18 nm), de rayons X (0,1 nm) ou d'électrons (0,003 nm) en fonction du numéro atomique. (Notez l'échelle logarithmique en ordonnée).

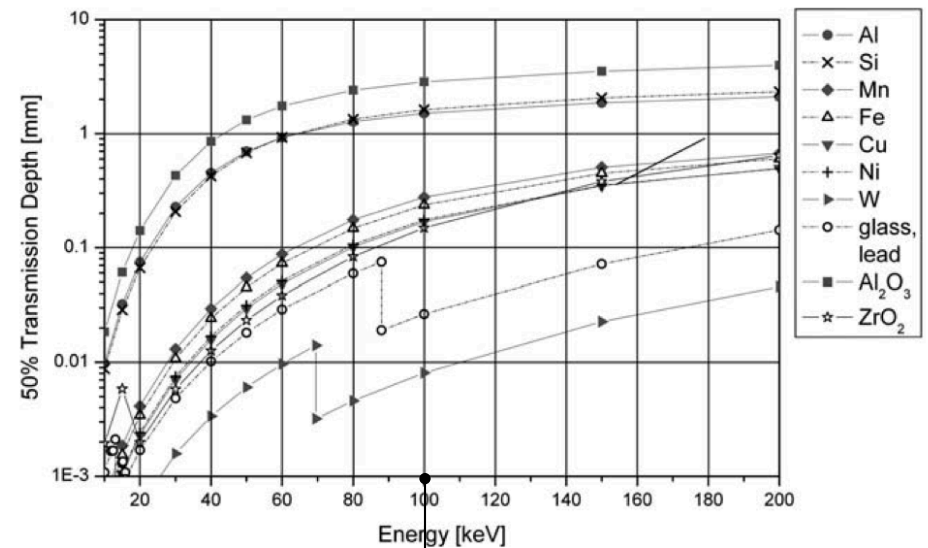


Figure 10.2.1 Dependence of the 50% transmission depth on the synchrotron radiation energy.

36% Transmis : Fe : 3,46 mm