

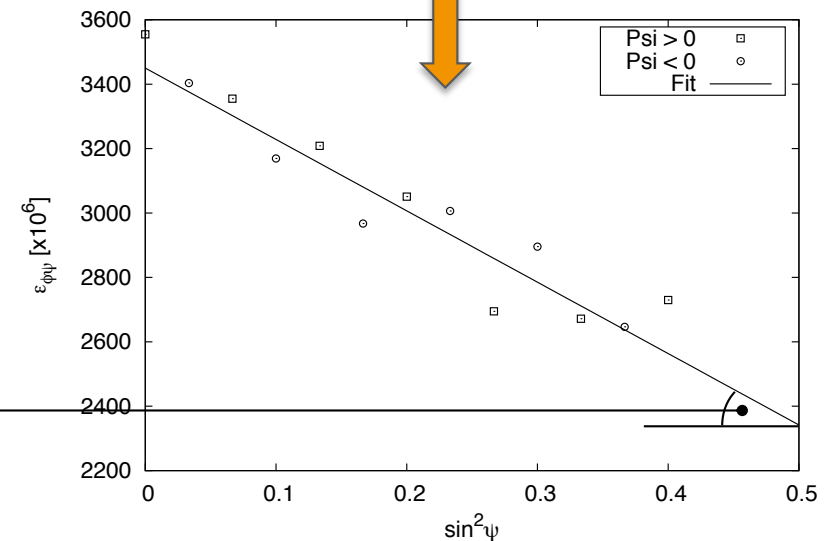
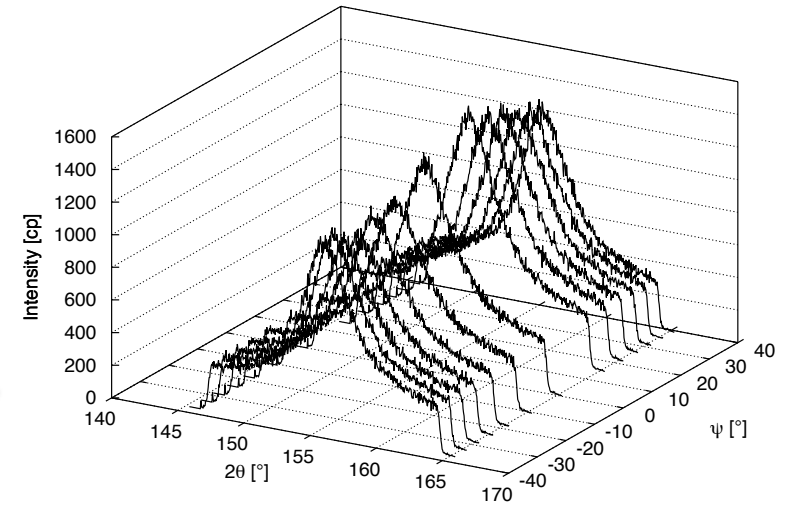
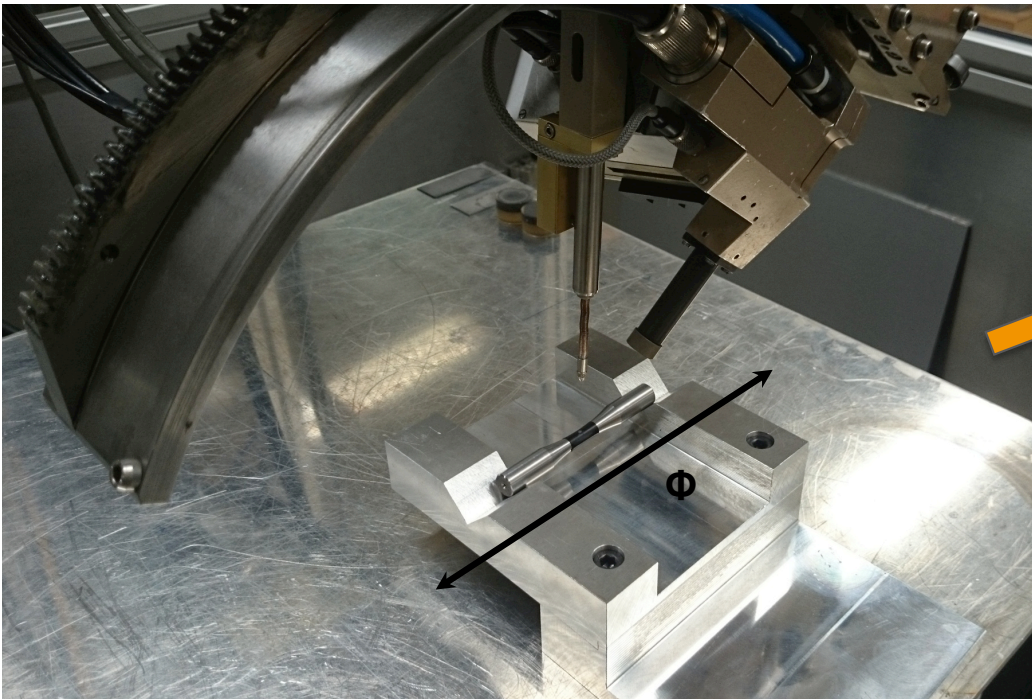
Méthodes diffractométriques ...

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

Sébastien JÉGOU, Master IMS, 4-5 avril 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

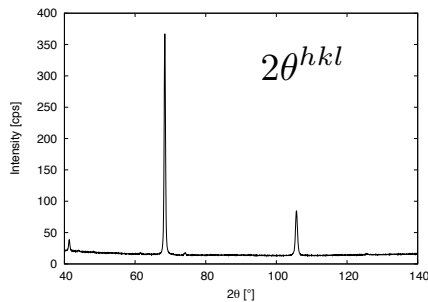
- ▶ **Les rayons X**
 - Nature
 - Spectres continu et caractéristiques (émission)
 - Spectre d'absorption
 - Source de rayons X
 - Filtrage

- ▶ **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

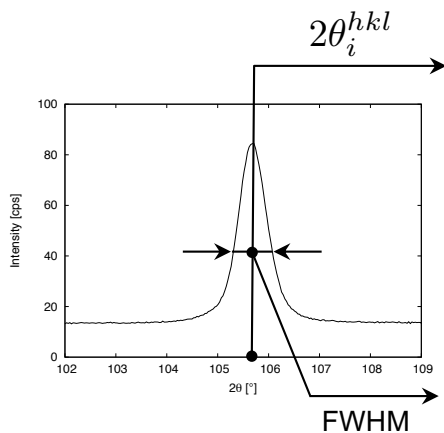
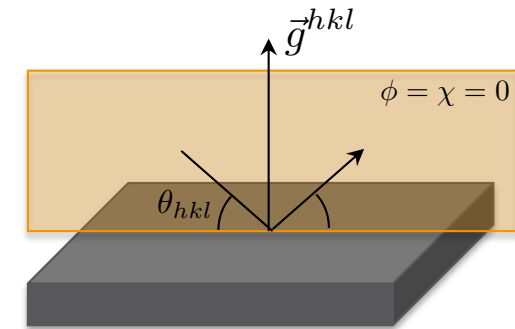
- ▶ **Volume d'analyse**
 - Profondeur de pénétration
 - Volume de diffraction

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

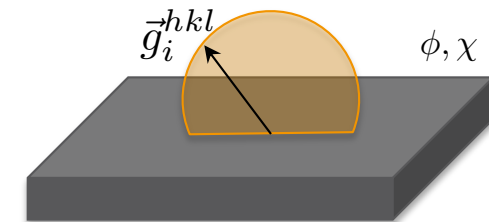
► Applications de la diffraction des rayons X



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



- Texture cristallographique
- **Analyse des contraintes résiduelles**
- Taille des volumes diffractants
- Hétérogénéités de déformations



Partie 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

Nature

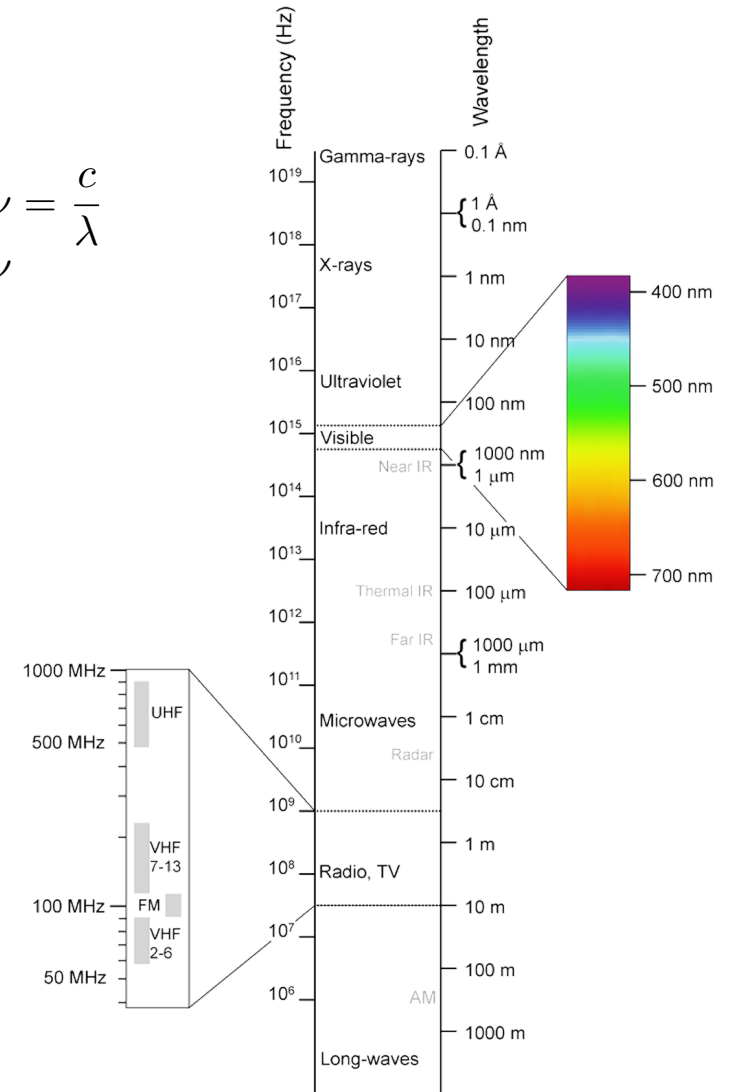
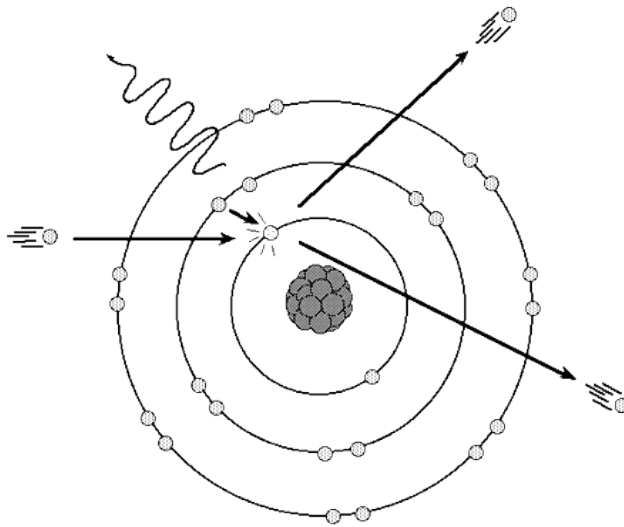
► Propriété double

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

- Onde électromagnétique : fréquence : $\nu = \frac{c}{\lambda}$
- Particule (photons) : énergie : $E = h \cdot \nu$

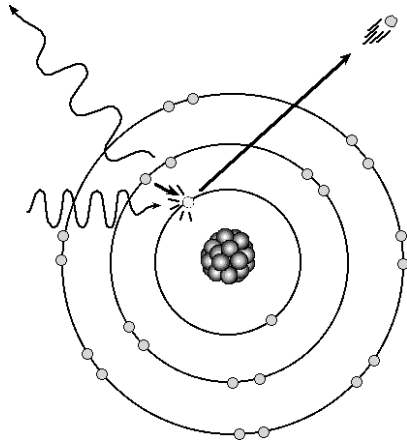
► Définition générale

- Création après désexcitation
- Elle-même faisant suite à une ionisation

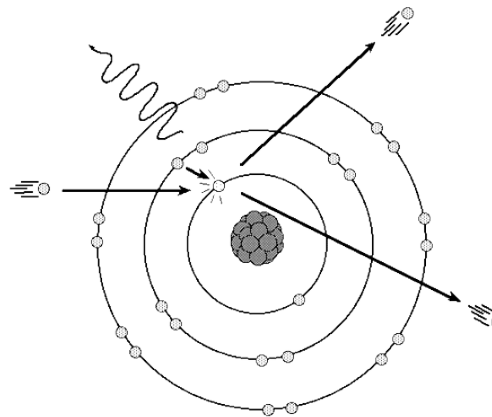


Source de rayonnement X

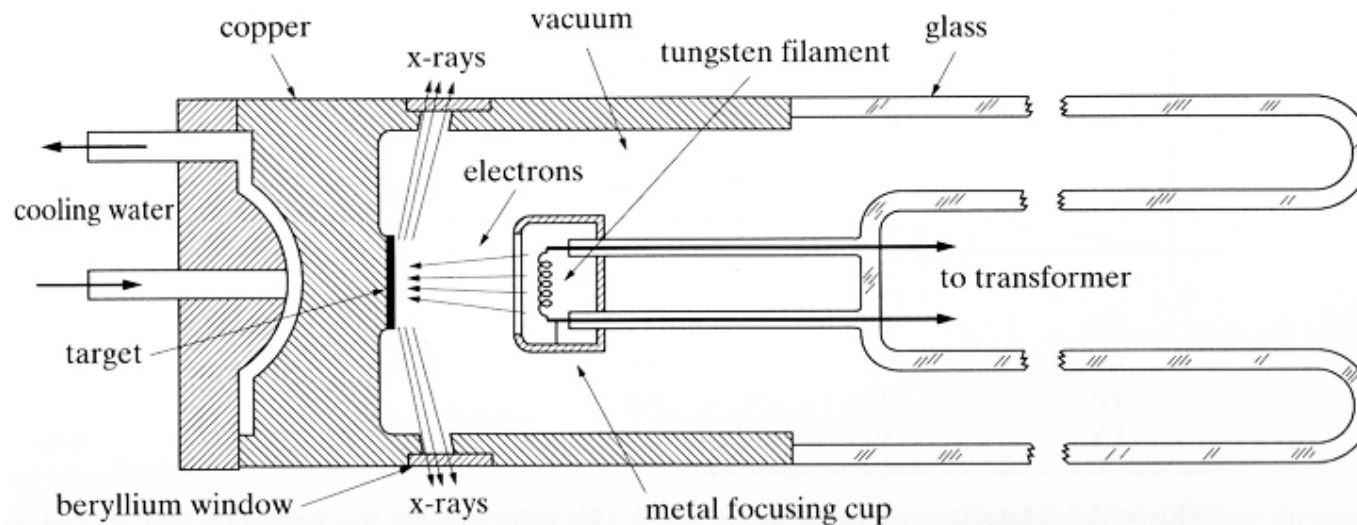
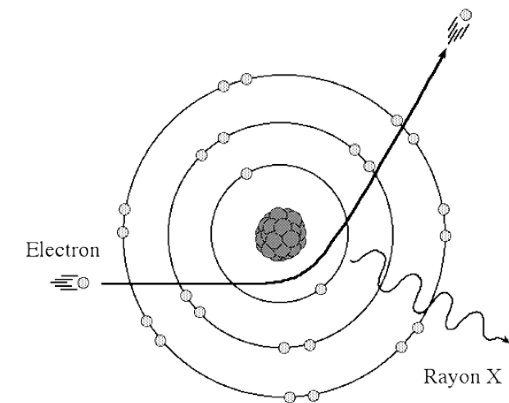
Effet photoélectrique
(filament, ionisation gaz)



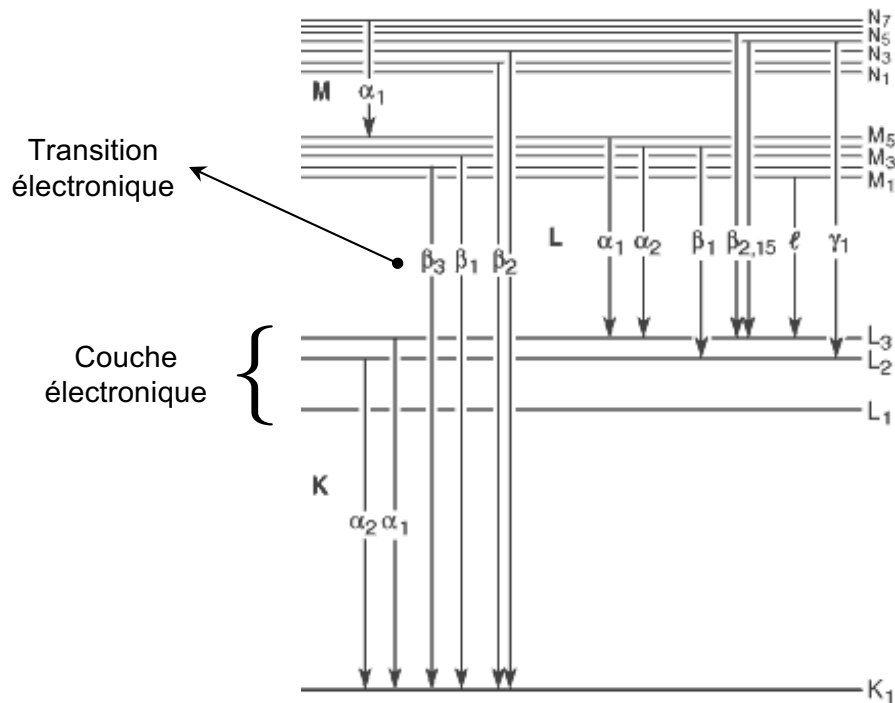
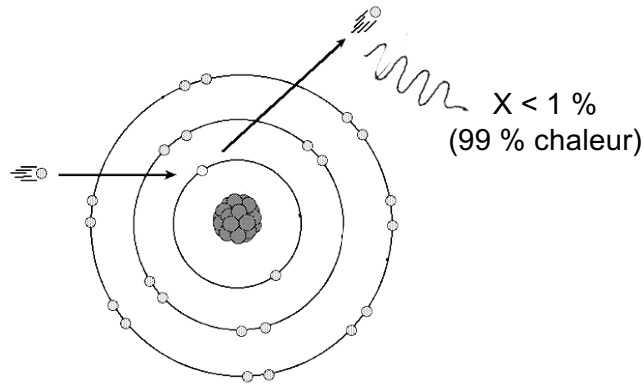
Émission caractéristique
(cible)



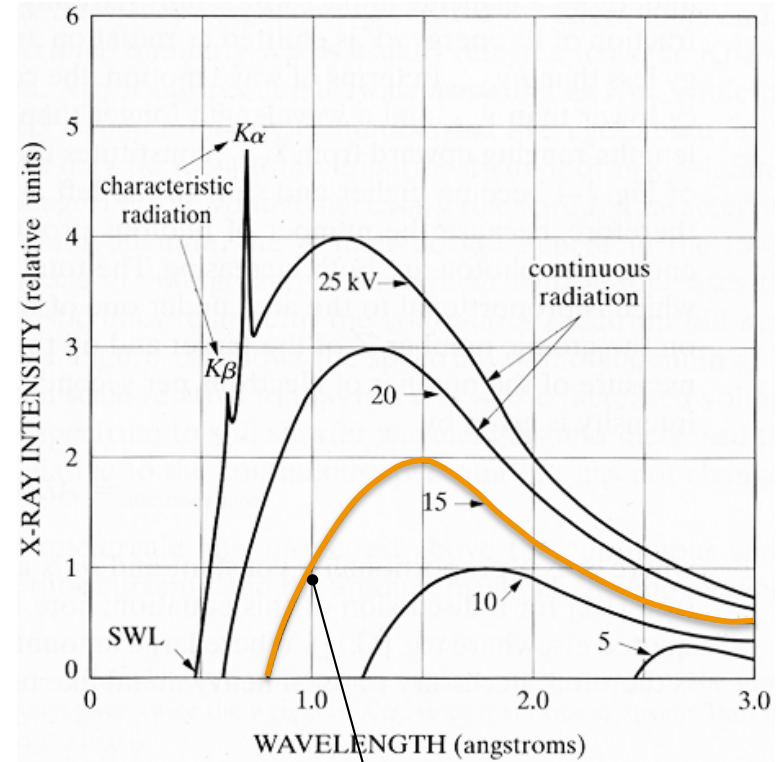
Émission générale
(synchrotron)



Spectre continu Décélération des électrons Chocs inélastiques



Molybdène (schématique)

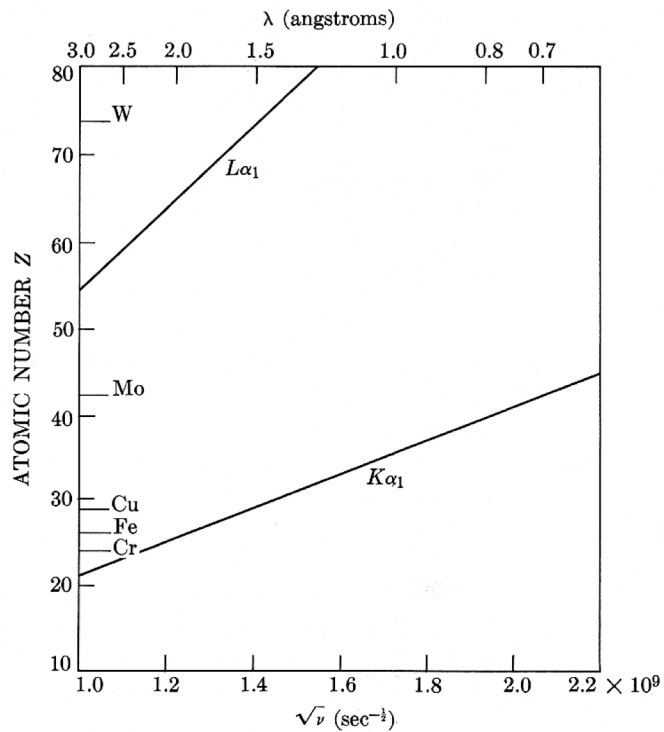
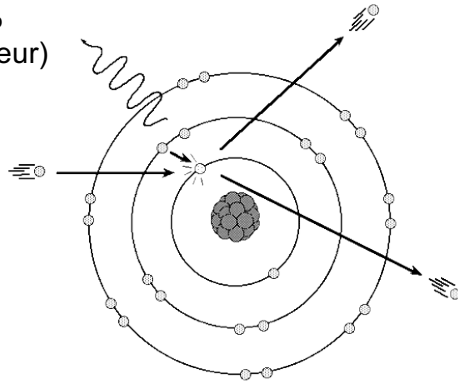


Rayonnement:

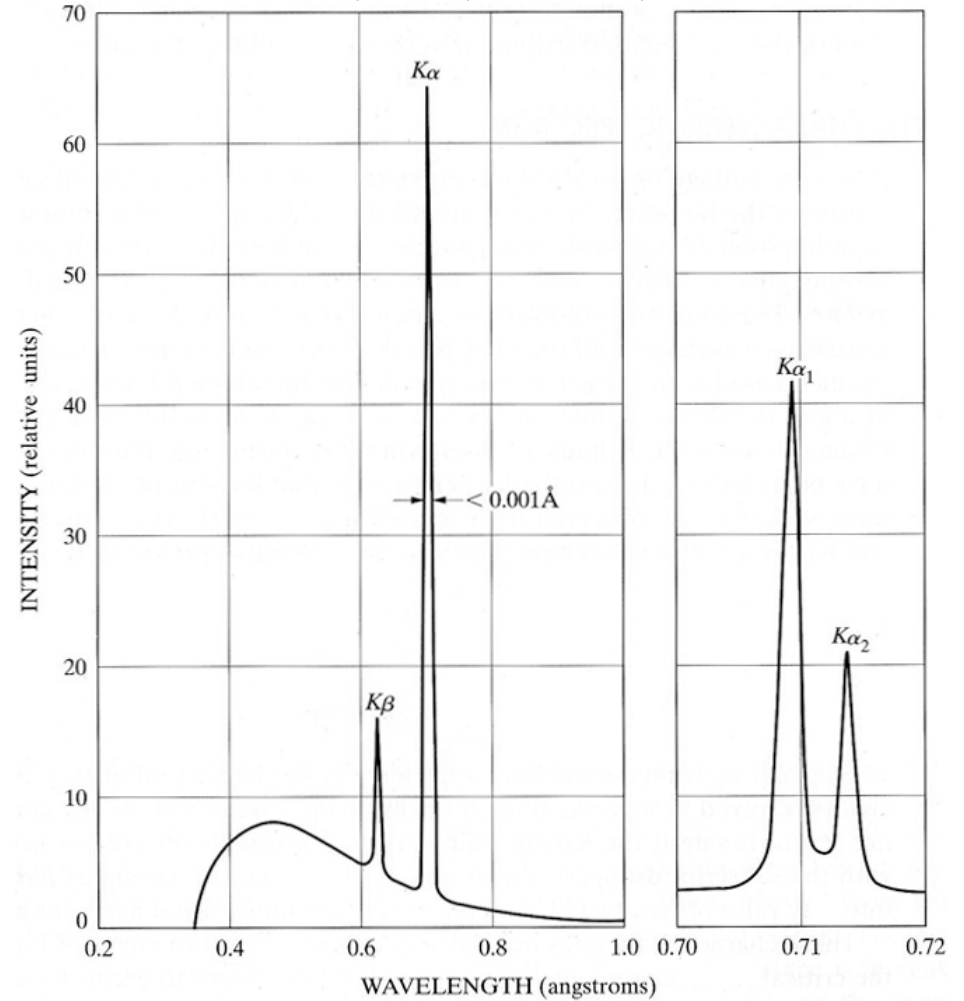
- Continu
- Polychromatique
- « lumière blanche »

Spectre caractéristique

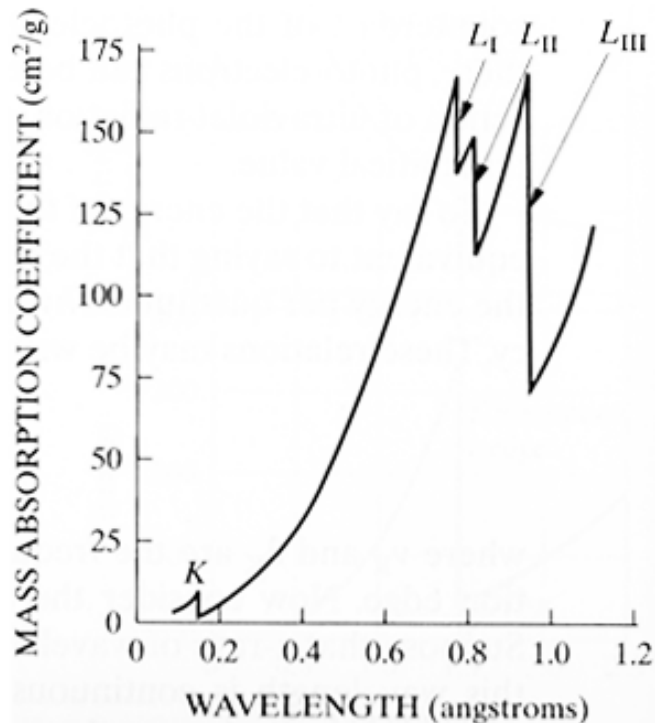
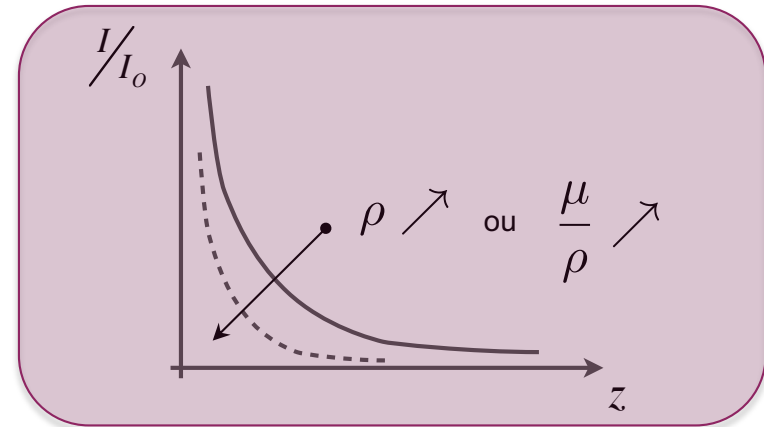
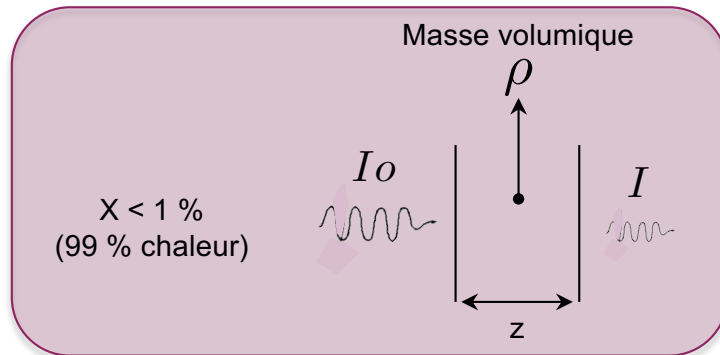
X < 1 %
(99 % chaleur)



Molybdène (schématique)



Spectre d'absorption



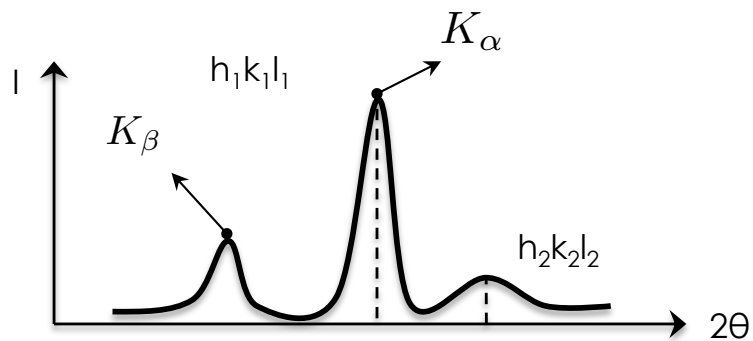
Coefficient d'absorption linéaire

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\underbrace{\left(\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\right)}_{\text{Coefficient d'absorption massique (tabulé)}} \rho z\right)$$

Coefficient d'absorption massique (tabulé)

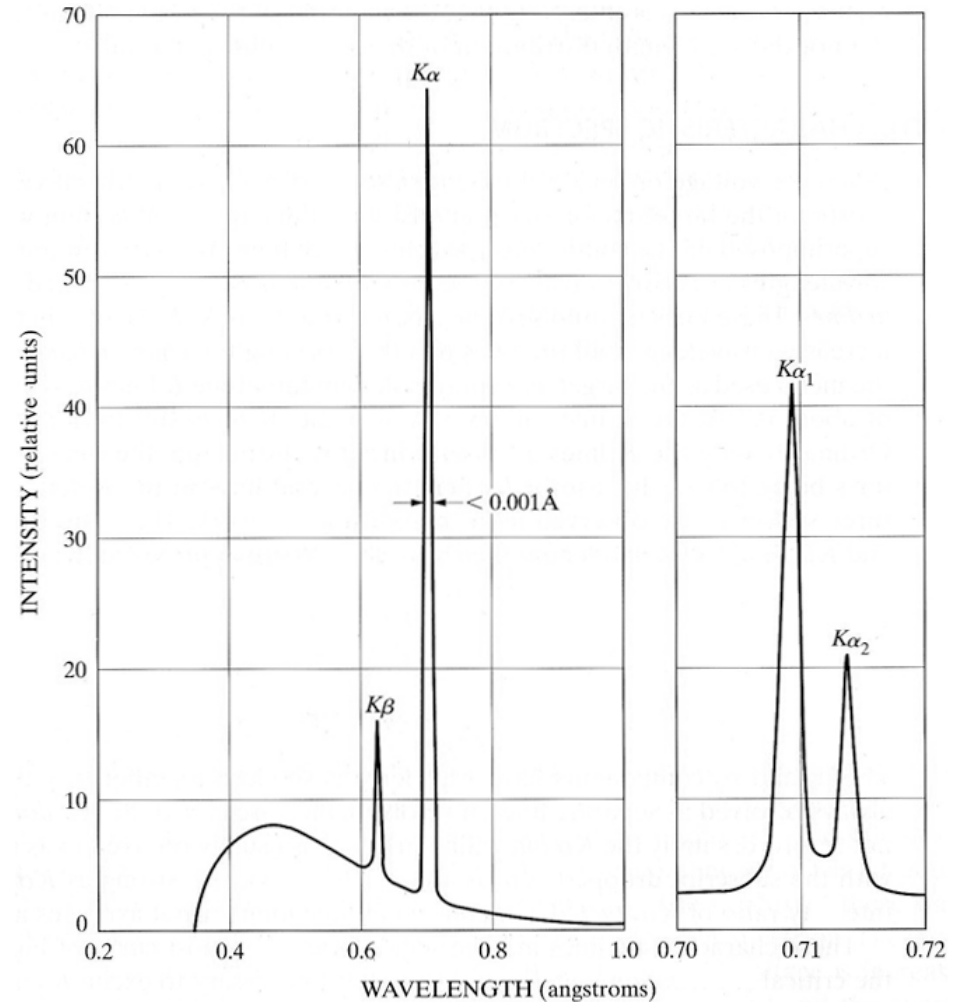
Mais rayonnement polychromatique ?!

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



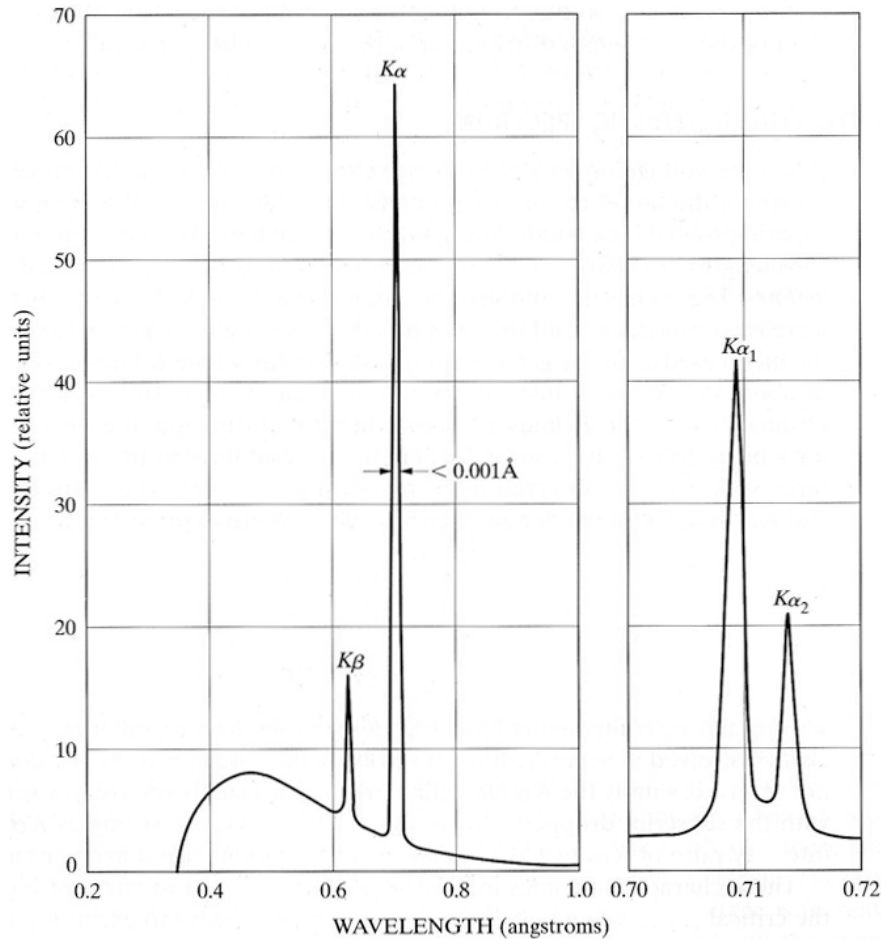
- ⇒ Filtrage nécessaire
- ⇒ Raie la plus intense K_{α}

Molybdène (schématique)



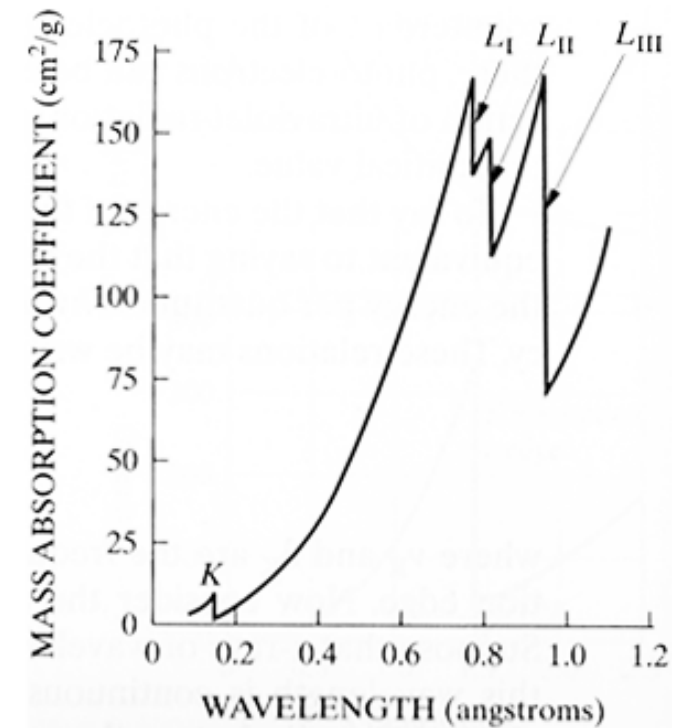
Filtrage du rayonnement

Spectre caractéristique

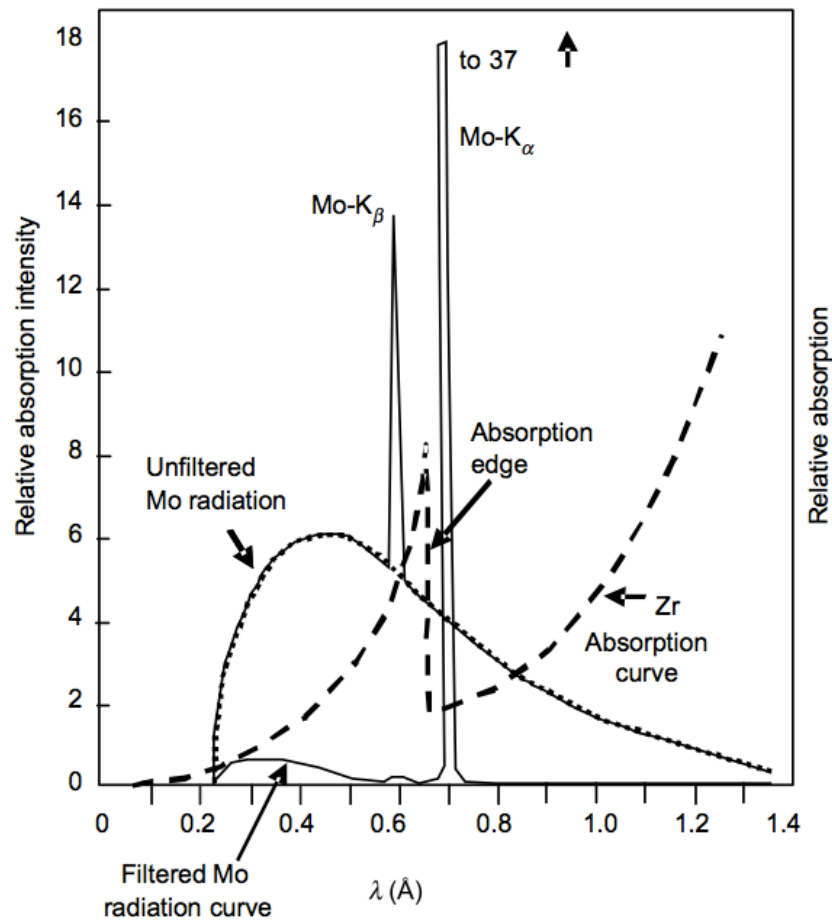


+

Spectre d'absorption



Filtrage du rayonnement



Target	Filter	Incident beam* $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)}$	Filter thickness for $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)} = \frac{500}{1}$ in trans. beam		$\frac{I(K\alpha) \text{ trans}}{I(K\alpha) \text{ incident}}$
			mg/cm ²	in	
Mo	Zr	5.4	77	0.0046	0.29
Cu	Ni	7.5	18	0.0008	0.42
Co	Fe	9.4	14	0.0007	0.46
Fe	Mn	9.0	12	0.0007	0.48
Cr	V	8.5	10	0.0006	0.49

* This is the intensity ratio *at the target* [G.1]. This ratio outside the x-ray tube will be changed somewhat by the differential absorption of K α and K β by the tube window, typically beryllium, 0.01 inch (0.25 mm) thick.

Règle : Cible (Z) \Rightarrow Filtre (Z-1)

Anode	Longueur d'onde [nm]		
Cu	0,154059	0,154443	0,139223
Cr	0,228973	0,229365	0,208489
Fe	0,193604	0,193997	0,175660
Co	0,178900	0,179283	0,162083
Mo	0,070932	0,071361	0,063230

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

Généralisation

- ▶ Somme des ondes diffusées de manière cohérente par chaque atome

- ▶ Position du $i^{\text{ème}}$ atome de la $p^{\text{ème}}$ maille

$$\vec{r} = \vec{r}_p + \vec{r}_i$$

- ▶ Amplitude complexe de l'onde diffusée par tout le cristal

$$A = \sqrt{I_e} \sum_p \sum_i f_i \exp\left(2\pi j \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \vec{r}\right) = \sqrt{I_e} F \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \sum_p \exp\left(2\pi j \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \vec{r}_p\right)$$

- ▶ Cristal parallélépipédique

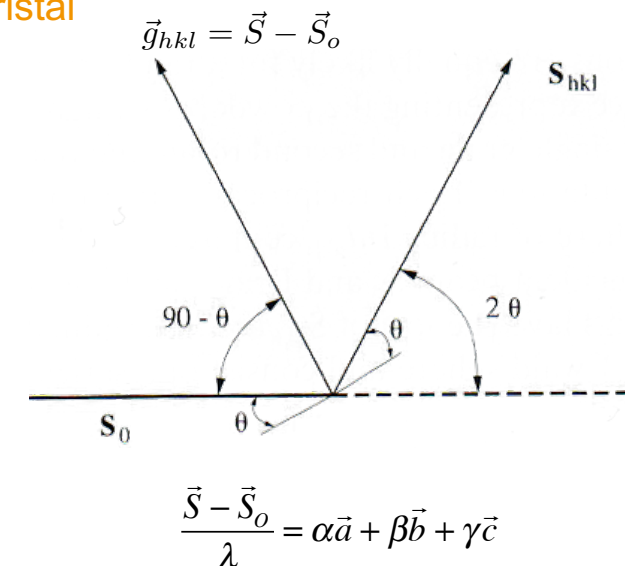
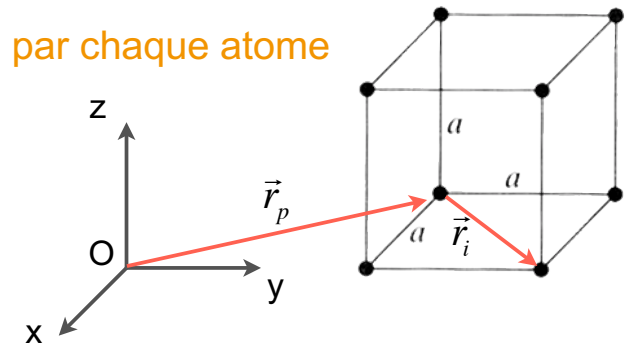
– L, M, N mailles suivant Ox, Oy et Oz

$$A = \sqrt{I_e} F \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \frac{\sin(\pi L \alpha) \sin(\pi M \beta) \sin(\pi N \gamma)}{\sin(\pi \alpha) \sin(\pi \beta) \sin(\pi \gamma)} \exp(\pi j [(L-1)\alpha + (M-1)\beta + (N-1)\gamma])$$

I_e Intensité diffusée par un électron libre

f_i Facteur de diffusion atomique

F Facteur de structure (diffusion par motif élémentaire)



Généralisation

► Équation de Laue

$$I = A.A^* = I_e |F|^2 \frac{\sin^2(\pi L \alpha) \sin^2(\pi M \beta) \sin^2(\pi N \gamma)}{\sin^2(\pi \alpha) \sin^2(\pi \beta) \sin^2(\pi \gamma)}$$

⇒ $I \rightarrow I_e |F|^2 L^2 M^2 N^2$ si : - α, β, γ entiers
 - L, M, N grands

⇒ $I \rightarrow 0$

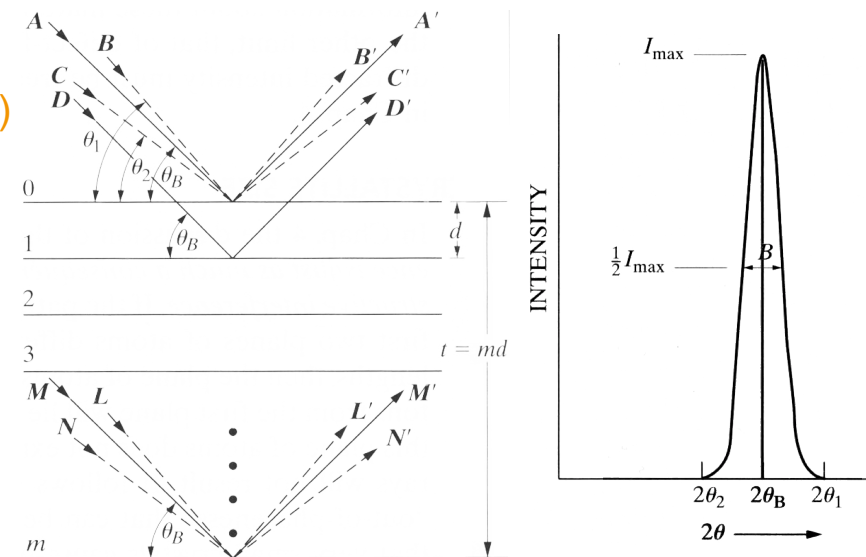
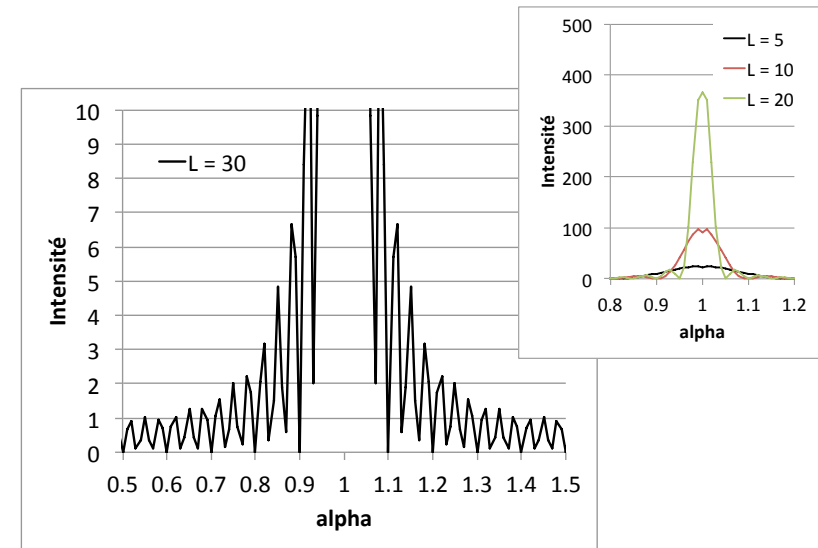
► Intensité maximale (condition de Laue)

$$\alpha = h, \beta = k, \gamma = l$$

► Largeur intégrale (LI)

- Inversement proportionnelle au volume des domaines qui diffractent

$$LI \propto \frac{1}{V^2}$$



Facteur de polarisation

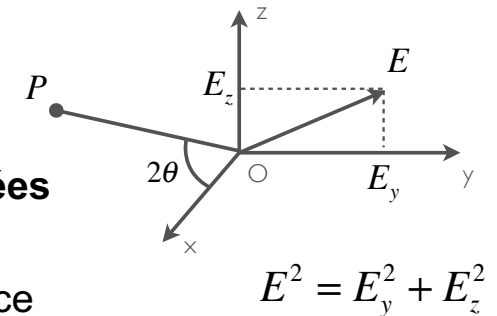
► Interaction

- Rayons X : ondes électromagnétiques **non-polarisées**
- Électrons (atomes) : particules chargées

⇒ Oscillation des électrons autour de leur position de référence

⇒ Phénomène de diffusion cohérente

- Même longueur d'onde
- Même fréquence



► Équation de Thompson

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m.kg.C}^{-2}$$

$$K = 7,94 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

$$I = I_o \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2(\alpha) = I_o \frac{K}{r^2} \sin^2(\alpha)$$

I_o Intensité du faisceau incident
 e charge de l'électron
 m masse de l'électron
 r distance depuis l'électron
 α angle entre direction de diffusion et d'accélération de l'électron

► Intensité diffractée en O $I_{Oy} = I_{Oz} = \frac{1}{2} I_o$

► Intensité diffractée en P $I_P = I_{Py} + I_{Pz} = I_{Oy} \frac{K}{r^2} + I_{Oy} \frac{K}{r^2} \cos^2(2\theta) = I_o \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)$

⇒ Facteur de polarisation $P = 1 + \cos^2(2\theta)$

Facteur de structure

► Intensité diffractée

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

► Facteur de structure

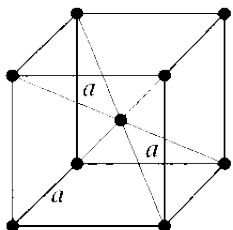
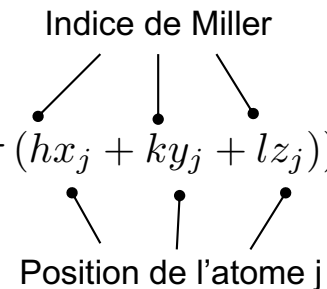
- Phénomène de diffraction entre les sous structures

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

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

Fraction de site j occupé par de l'élément j

Facteur de diffusion atomique de l'élément j



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

- Ex.: maille cubique centré de fer

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

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

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

Facteur de diffusion atomique

- ▶ **Atomes**
 - Z électrons
 - Z protons
- ▶ $m(\text{noyau}) \gg m(\text{électrons})$
- ▶ **Diffusion atomique**
 - Diffusion par chaque électron
 - Somme des amplitudes des ondes émises

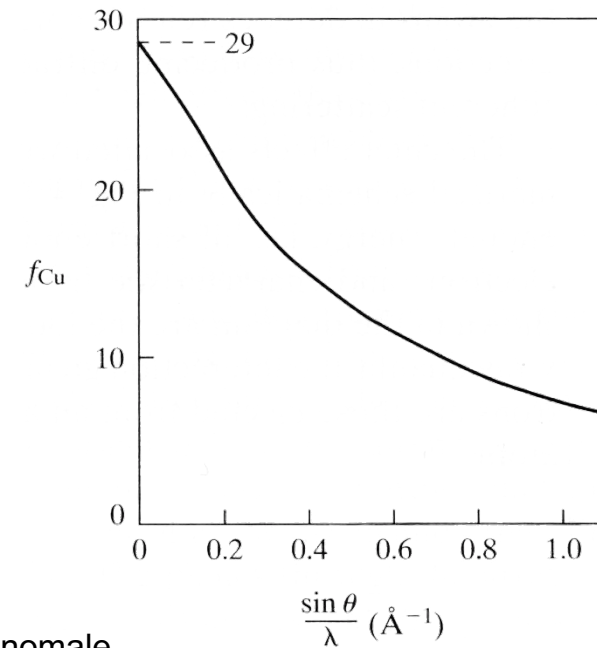
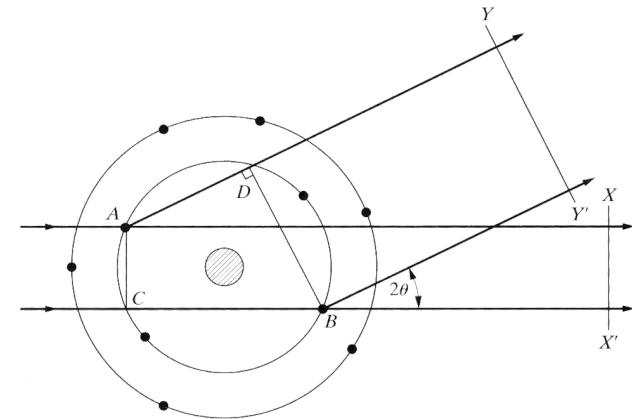
⇒ Facteur de diffusion atomique

$$f_i = \frac{\text{amplitude de l'onde diffusée par un atome}}{\text{amplitude de l'onde diffusée par un électron}}$$

$$f_i \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) = f_o \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) + \underbrace{f'(\lambda) + i.f''(\lambda)}$$

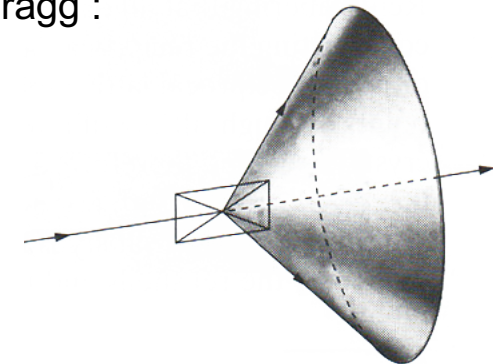
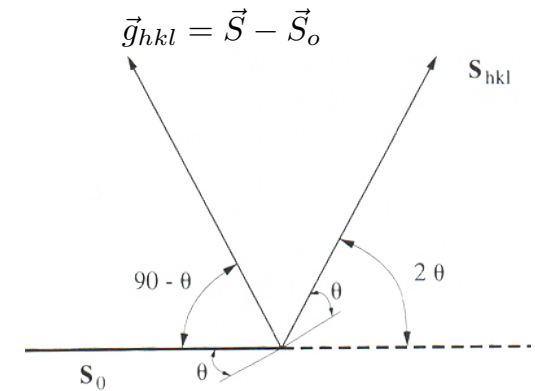
Facteur de diffusion électronique
(hypo: atome sphérique)

Facteur de diffusion anormale
(↗ lorsque λ proche des seuils
d'absorption K, L, M...)



Facteur de multiplicité

- ▶ **Famille de plans de diffraction**
 - Nombre de plan effectif p
- ▶ **Cas d'une poudre**
 - Probabilité de trouver des plans en position de Bragg :
 - Structure cristalline
 - Familles de plans



⇒ **Facteur de multiplicité** $I \propto p$

<i>Cubic</i>	$hkl/48^*$	$hhl/24$	$0kl/24^*$	$0kk/12$	$hhh/8$	$00l/6$	
<i>Hexa./ Rombo.</i>	$hk \cdot l/24^*$	$hh \cdot l/12^*$	$0k \cdot l/12^*$	$hk \cdot 0/12^*$	$hh \cdot 0/6$	$0k \cdot 0/6$	$00 \cdot l/2$
<i>Tetragonal</i>	$hkl/16^*$	$hhl/8$	$0kl/8$	$hk0/8^*$	$hh0/4$	$0k0/4$	$00l/2$
<i>Ortho.</i>	$hkl/8$	$0kl/4$	$h0l/4$	$hk0/4$	$h00/2$	$0k0/2$	$00l/2$
<i>Monoclinic</i>	$hkl/4$	$h0l/2$	$0k0/2$				
<i>Triclinic</i>	$hkl/2$						

* Pas toujours vrai suivant les structure

Facteur de Lorentz

► Dimension latérale de la zone irradiée

- Divergence latérale $\Delta\theta \propto \frac{1}{\sin(\theta)}$
 - Faisceau incident

- Divergence de focalisation $\Delta\theta \propto \frac{1}{\cos(\theta)}$
 - Divergence latérale du faisceau diffractée

► Nombre de cristallites participant à la diffraction

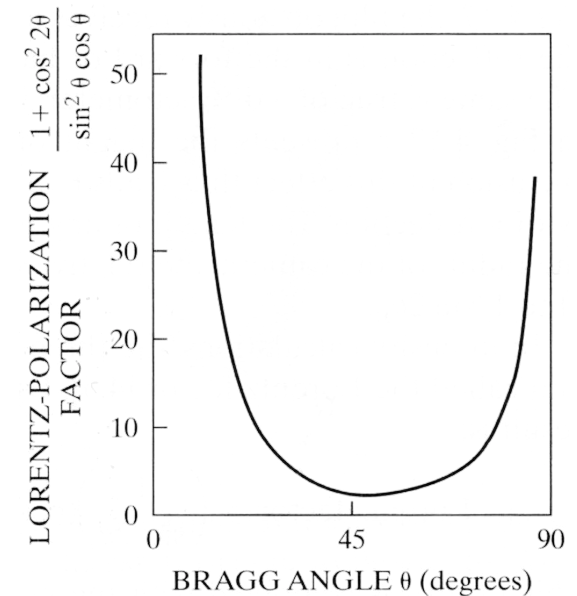
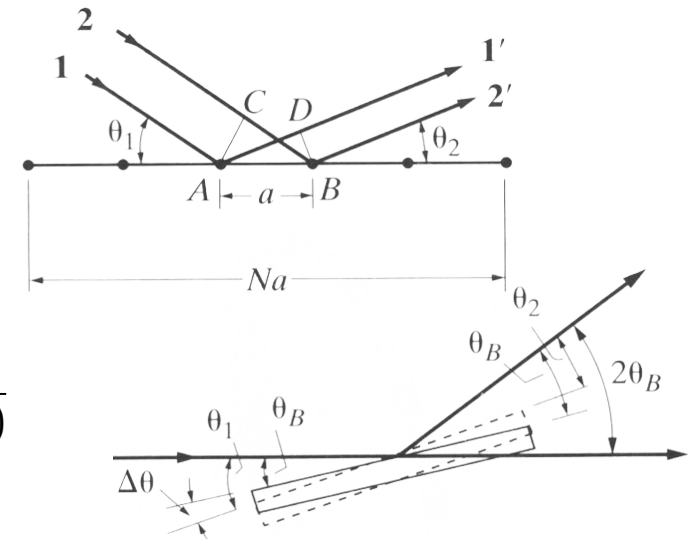
$$\frac{\Delta N}{N} \propto \Delta\theta \cdot \cos(\theta)$$

► Ouverture des cônes de diffraction

$$\Delta\theta \propto \frac{1}{\sin(2\theta)}$$

⇒ Facteur de Lorentz

$$L \propto \left(\frac{1}{\sin(\theta)\cos(\theta)} \right) (\cos(\theta)) \left(\frac{1}{\sin(2\theta)} \right) \propto \frac{1}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)}$$



Facteur de température

- ▶ Oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre
 - Évolution du paramètre de maille
 - ⇒ Diminution de l'intensité diffractée
 - D'autant plus que 2θ augmente (augmentation de la différence de marche)
 - ⇒ Augmentation du bruit de fond
 - Augmentation des conditions de diffraction dans toutes les directions

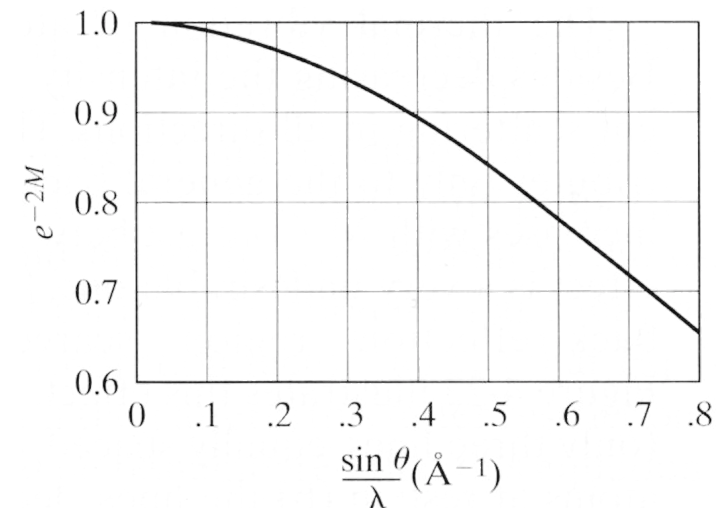
⇒ Facteur de température $f_T \propto \exp(-2M)$

$$M = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2$$

$$x = \frac{\Theta}{T}$$

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\eta}{\exp(\eta) - 1} d\eta$$

h Constante de Planck
 T Température [K]
 m Masse de l'atome
 k Constante de Boltzmann
 Θ Température de Debye



En conclusion

► Convolution des différents effets

$$I = K \frac{1}{2\mu} |F^2|_p \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) \exp(-2M) \frac{1}{V^2} = KR$$

► Connaître

- Structure cristalline
 - Groupe d'espace
 - Motif élémentaire
- Facteurs de diffusion atomique
- Coefficient d'absorption linéaire

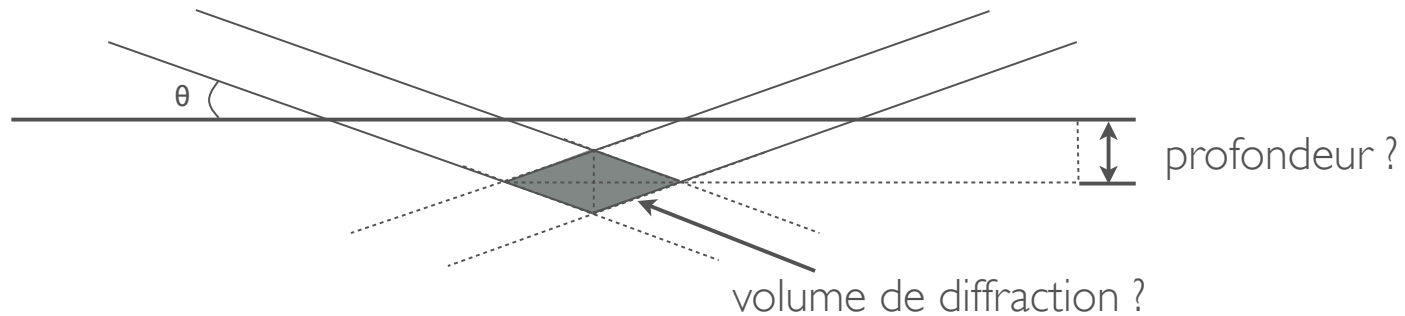
Partie 2 : Vers l'analyse des matériaux par diffraction des rayons X

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

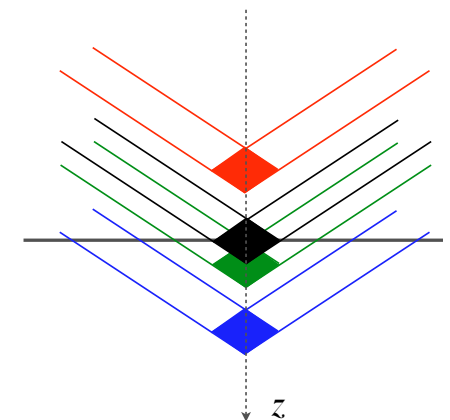
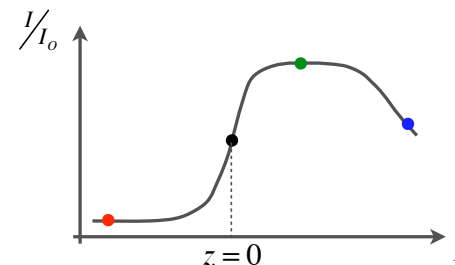
- ▶ Intensité diffractée
 - Généralisation : équation de Laue
 - Facteur de structure
 - Facteur de polarisation
 - Facteur de diffusion atomique
 - Facteur de multiplicité
 - Facteur de Lorentz
 - Facteur de température

- ▶ Volume d'analyse
 - Profondeur de pénétration
 - Volume de diffraction

Profondeur de pénétration



- ▶ Espace réel z
- ▶ Espace de Laplace τ
- ▶ Loi de Beer-Lambert (Bouguer)



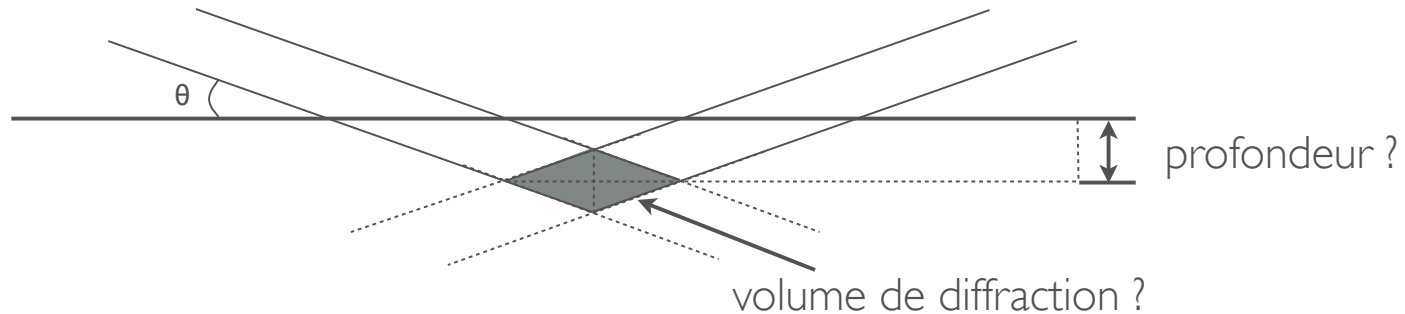
$$I(\lambda, (z, \tau)) = I_o(\lambda) \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\tau}\right)$$

$$k = \frac{2 \sin(\theta) \cos(\psi)}{\sin^2(\theta) - \sin^2(\psi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\psi) \sin^2(\eta)}$$

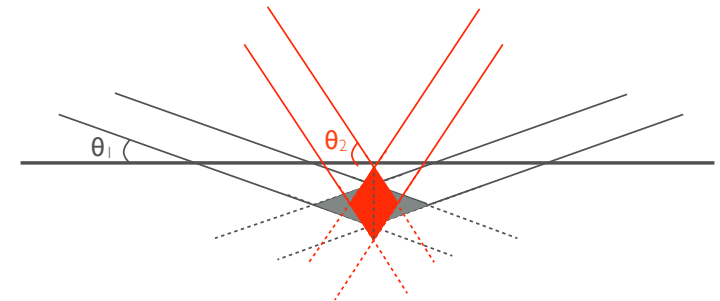
$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{\mu \cdot k} = \frac{\sin^2(\theta) - \sin^2(\psi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\psi) \sin^2(\eta)}{2\mu \sin(\theta) \cos(\psi)}$$

$$\left(\frac{I(\lambda, z)}{I_o(\lambda)} = \frac{1}{e} \approx 0,37 \right)$$

Volume de diffraction : milieu homogène



- ▶ **Dimensions du volume fonction**
 - Conditions de diffraction ($2\theta, \lambda$)
 - Dimensions (utilisation d'optiques)
 - Faisceau incident
 - Faisceau diffractée

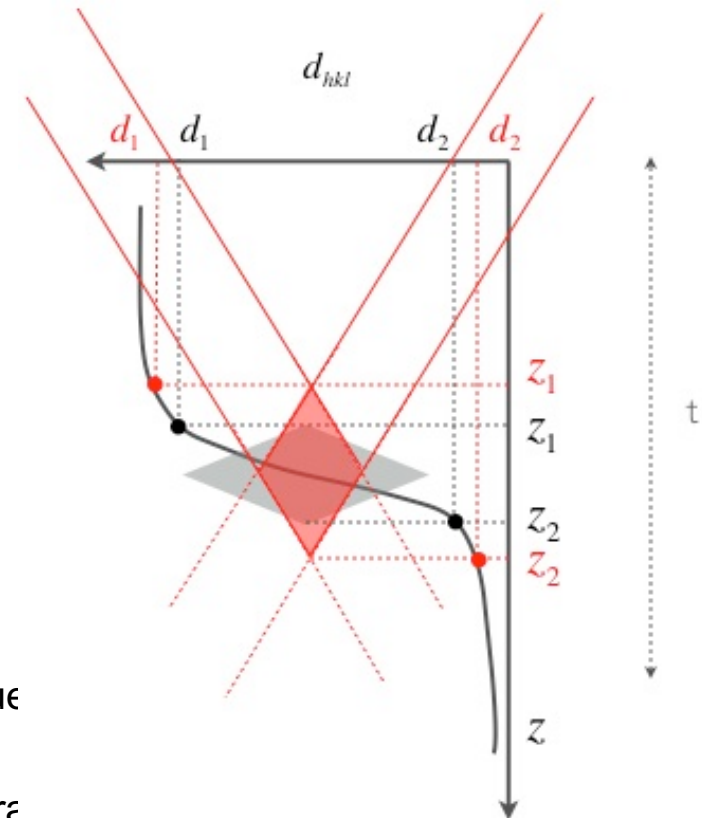
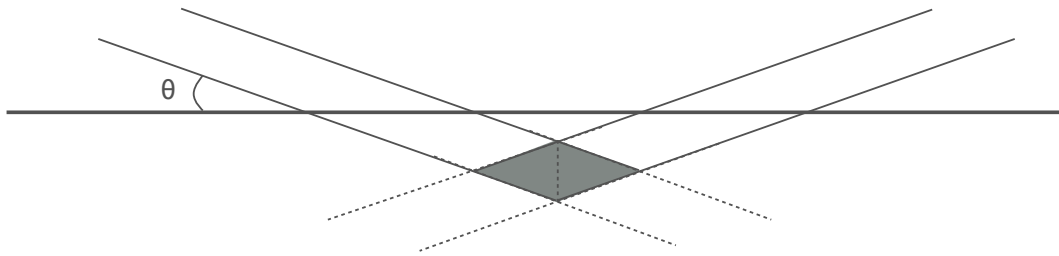


- ▶ **Hypothèse : Milieu homogène infini**

$$\langle I(\lambda, (\tau, z)) \rangle = \frac{\int_0^{\infty} I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\tau}\right) \cdot \partial z}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z}{\tau}\right) \cdot \partial z}$$

$$\tau = \langle z \rangle = \frac{\int_0^{\infty} z \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}{\int_0^{\infty} \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z} = \frac{1}{\mu \cdot k}$$

Volume de diffraction : milieu hétérogène



- ▶ Couche d'épaisseur t
 - Présence d'un **fort gradient**
 - Ex.: variation de distances interatomique

⇒ Déplacement du barycentre du volume de diffraction

⇒ Erreur sur position des pics de diffraction

$$\langle d_{hkl}(\lambda, (z, \tau)) \rangle = \frac{\int_0^t d_{hkl}(\lambda) \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}{\int_0^t \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}$$

$$\tau = \langle z \rangle = \frac{\int_0^t z \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}{\int_0^t \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z} = \frac{1}{\mu \cdot k} + t \cdot \frac{\exp(-\mu \cdot k \cdot t)}{\exp(-\mu \cdot k \cdot t) - 1}$$