

3.5 Méthodes expérimentales

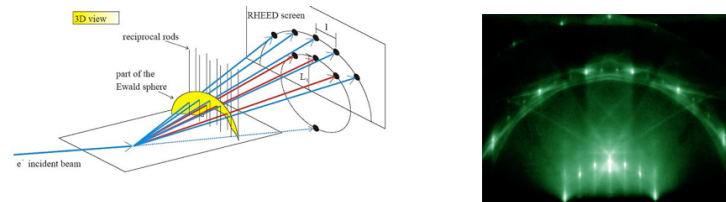
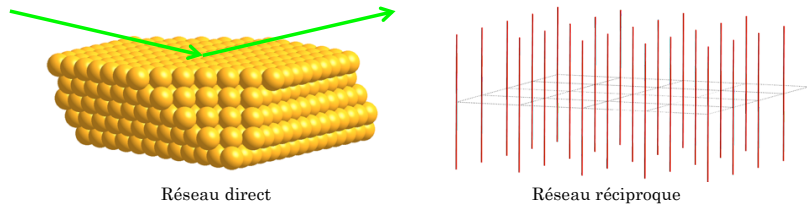
3.5.1 Méthodes de diffraction de surface :

Reflection high-energy electron diffraction – RHEED

Cette méthode est un outil indispensable pour suivre *in situ* l'évolution de la croissance de films minces en temps réel lors de leur élaboration par épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Le rayonnement utilisé consiste en un faisceau d'électrons dont l'énergie est de qq 10 keV et l'orientation quasiment rasante (entre 0.5° et 3°) par rapport à la surface de l'échantillon. À cette énergie, le libre parcours moyen dans les échantillons est très réduit ; de plus, leur incidence fait que la profondeur sondée se limite à quelques couches atomiques et est assimilable à un objet bidimensionnel.

En conséquence, le réseau réciproque d'un tel objet est constitué de nœuds décorés d'un segment dont la direction est perpendiculaire à la surface étudiée.



La détermination du cliché de diffraction permet ensuite de déterminer :

- la structure cristalline de la surface
- les paramètres de maille
- les réorganisations de surface et
- par suivi temporel de l'intensité diffractée, la vitesse, l'épaisseur et la composition du film déposé.

3.5.2 Diffraction/diffusion des rayons X

Les méthodes expérimentales utilisées en diffraction/diffusion des rayons X ont diverses applications allant du plus basique (orientation de cristaux par la méthode de Laue) au plus compliqué (identification de phases cristallines, diffusion aux petits angles, détermination structurale de protéines, analyse structurale résolue en temps, diffraction *in situ* en faisant varier différents paramètres (pression, température, ...)).

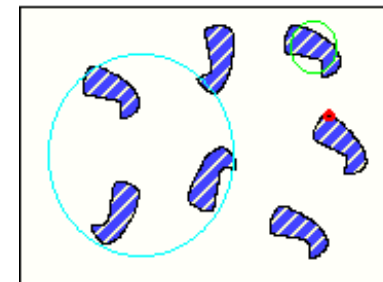
La collection des intensités diffractées par le cristal étudié peut revêtir un aspect simplement qualitatif (orientation des cristaux) ou quantitatif (acquisition de qq 10⁶ intensités pour la résolution structurale des protéines).

Les méthodes utilisées varient selon le type d'échantillons (monocristal, poudres) et le type de mesure effectuées (diffraction non résonante, diffraction résonante).

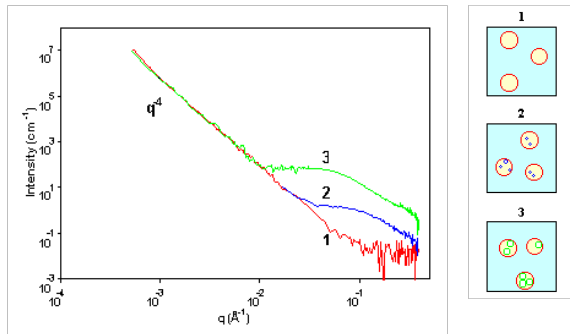
Diffusion aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering – SAXS)

Cette méthode d'analyse consiste à mesurer l'intensité diffusée par un échantillon dans une gamme de q allant de 10⁻⁴ Å⁻¹ à 1 Å⁻¹. Dans la mesure où l'intensité $I(q)$ représente la transformée de Fourier de $g(r)$ la fonction de corrélation de la densité électronique de l'échantillon, les méthodes SAXS et USAXS (ultra Small Angle X-ray Scattering) permettent d'accéder à :

- la structure de la surface des particules étudiées (porosité)
 - high $q = 10^{-1} \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$
- la taille, la morphologie et la structure interne des particules ($D(q)$)
 - intermediate $q = 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- les distances et interactions entre particules
 - low $q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$



Exemples :

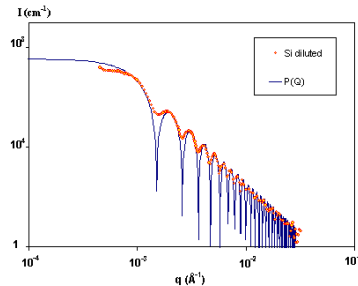


La figure ci-dessus illustre l'évolution d'un diagramme SAXS relatif à un verre de borosilicate altéré par contact avec l'eau.

- Le diagramme #1 correspond au verre initial constitué d'un système biphasé avec de larges grains distribués dans une matrice. L'intensité diffusée suit une loi de Porod en q^{-4} dans un domaine en q de 10^{-4} à 10^{-1} Å⁻¹, caractéristique d'un système biphasé séparé par une interface franche.
- Après 2 semaines de contact avec l'eau, le verre est altéré. $I(q)$ évolue dans le domaine des grands q , cela correspond à l'apparition de pores dans les petits grains (diagramme #2)
- Après 3 semaines, les pores dans les grains sont plus gros. Cela se traduit par une intensité plus importante à plus large q (diagramme #3 à comparer avec le diagramme #2).

Des mesures d'intensité $I(q)$ précises permettent de déterminer des informations quantitatives sur la microstructure de l'échantillon via des modélisations.

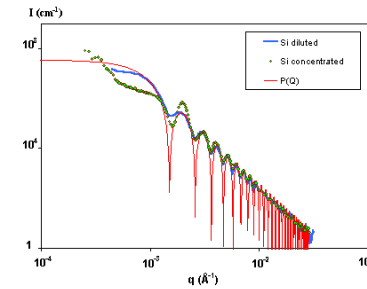
L'exemple ci-dessous correspond au signal USAXS d'une distribution homogène (diluée) de sphères de silice de taille identiques (300 nm).



La courbe bleue $P(Q)$ représente en fait le facteur de forme $D(q)$
L'extrapolation de l'intensité absolue à $q = 0$ permet de déduire la fraction volumique des particules de SiO₂ dans le solvant.

La diffusion aux petits angles permet de mettre en évidence les interactions entre particules. Dans le cas précédent, seul le facteur de forme était visible.

La figure ci-dessous représente le signal SAXS d'une solution de particules de SiO₂ plus concentrée que dans le cas précédent. Les particules étant chargées, des interactions électrostatiques répulsives à grande distance apparaissent se traduisant par un signal caractéristiques à petits q .



Les méthodes SAXS sont pertinentes dans le cas de systèmes présentant de fort contraste de Z . Si tel n'est pas le cas (alliages métalliques par exemple), il est alors possible de choisir judicieusement la longueur d'onde en se plaçant près de seuil d'absorption → diffusion centrale anormale.

Ces méthodes peuvent également être mises en œuvre en utilisant des neutrons thermiques → Small Angle Neutron Scattering (SANS).

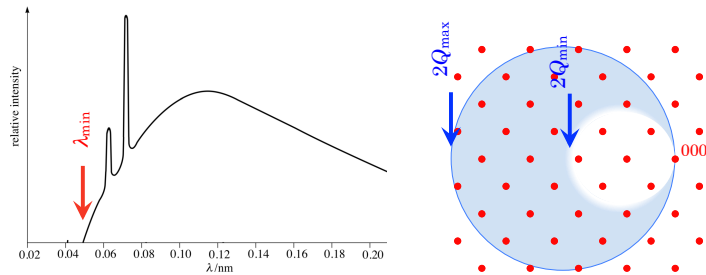


Méthode de Laue

L'échantillon est soumis à un rayonnement dont le spectre est étendu dans la gamme des rayons X (produit par un tube, une anode tournante ou une source de type synchrotron). La détection de l'intensité diffusée se fait grâce à l'aide d'un détecteur bidimensionnel (historiquement, on utilisait des films photosensibles qui ont été remplacés par des dispositifs de type imaging plates).

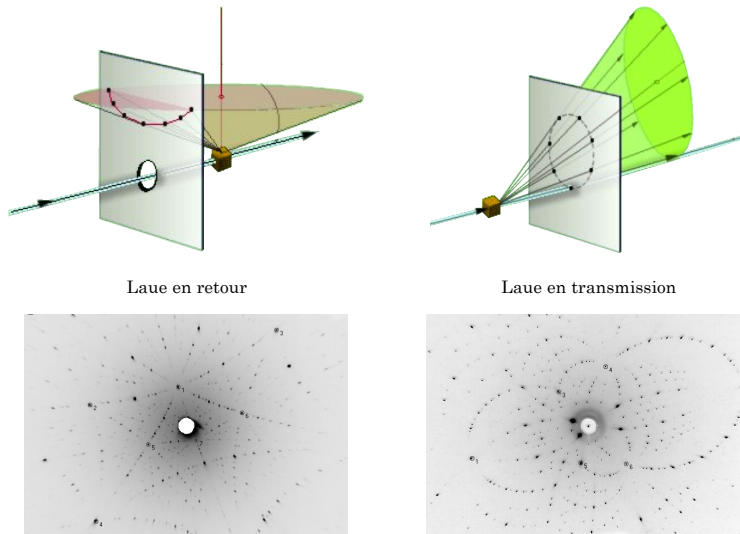
Description d'Ewald de la méthode de Laue :

Le faisceau est irradié par un spectre continu – mais borné – de longueurs d'onde tel que celui délivré par un tube RX :



La représentation d'Ewald représentée ci-dessus montre que pour nœud compris entre les deux sphères de rayons Q_{\max} ($1/\lambda_{\min}$) et Q_{\min} ($1/\lambda_{\max}$) correspond une famille de plans en condition de diffraction.

Deux types de configuration sont possibles :



Diffraction et détermination de structures

Comme nous l'avons vu précédemment, la transformée de Fourier de la densité électronique d'un cristal infini est donnée par la relation :

$$F_x(\vec{q}) = \int \rho_x(\vec{r}) \cdot e^{-2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}$$

Nous en déduisons qu'il est possible d'exprimer la densité électronique par le calcul de la transformée de Fourier inverse :

$$\rho_x(\vec{r}) = \int F_{\text{maille}}(\vec{q}) \cdot \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} \delta(\vec{q} - \vec{Q}_{hkl}) e^{2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}$$

ou encore :

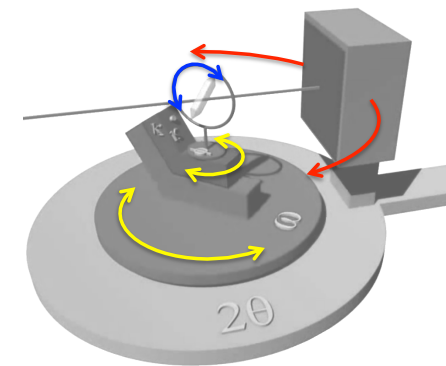
$$\rho_x(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{2i\pi(h x_j + k y_j + l z_j)}$$

La densité électronique admet donc un développement en série de Fourier dont les coefficients peuvent être déduits des intensités diffractées par le cristal.

Cette déduction n'est pas triviale, elle nécessite de corriger les données de différents facteurs (facteur de diffusion atomique, facteur de déplacement atomique – Debye-Waller, absorption, ...).

3.5.2.1 Diffractométrie 4-cercles

Le principe de cet appareil consiste à pouvoir orienter cristal et détecteur de telle sorte que (i) le plan de diffraction soit constant (le plus souvent horizontal pour des raisons pratiques liées au poids du détecteur) et de pouvoir mesurer l'intensité diffractée à l'angle 2θ . Un tel dispositif est représenté sur la figure ci-après.



Exemple de diffractomètre 4-cercles de type kappa-phi



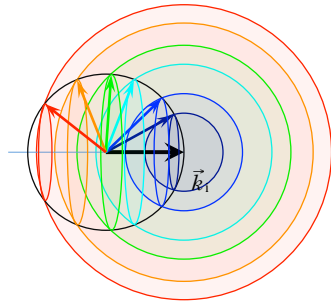
Ce type de configuration permet de faire tourner le cristal dans toutes les directions. Dans le cadre de la construction d'Ewald, cela revient à faire tourner le réseau réciproque autour de l'origine 000.

Le nombre de réflexions mesurables dépend de la géométrie, de la longueur d'onde utilisée et des paramètres de maille de la structure étudiée.

3.5.2.2 Méthode des poudres

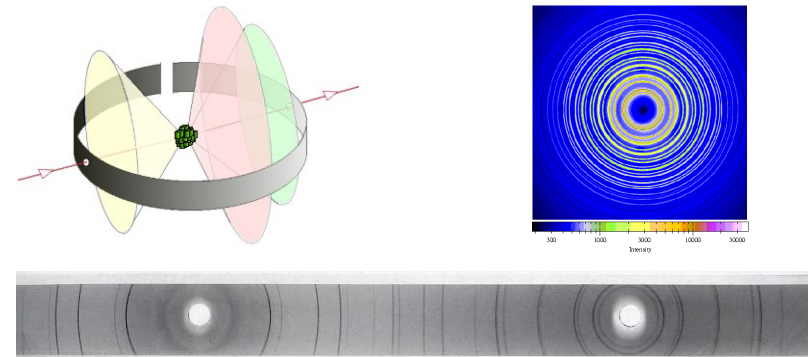
Comme son nom l'indique, la méthode des poudres consiste à étudier un échantillon cristallin se présentant sous forme de petits monocristaux de qq μm^3 de volume. Une poudre parfaite consistera en des milliers voire des millions de grains dont les orientations sont aléatoires. Le nombre de ces petits cristallites pouvant atteindre plusieurs milliers voire millions, on observe statistiquement que plusieurs d'entre eux seront orientés de telle sorte que des familles de plans seront en condition de diffraction.

Dans la représentation d'Ewald, cela revient à considérer toutes les orientations possibles du réseau réciproque. Dans ce cas, le réseau réciproque consiste en une série de sphères concentriques de rayons $Q_{hkl}^i = 1/d_{hkl}^i$.



L'intersection de ces sphères avec la sphère d'Ewald constitue une série de cercles. Le lieu géométrique des rayons diffractés est une série de cônes d'ouverture 2θ où θ vérifie la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl}^i \sin\theta = \lambda$$



L'enregistrement des diagrammes de diffraction peut être réalisé sur des images, des images plates (détecteur 2-D) ou à l'aide d'un détecteur.

Particularité des diagrammes de diffraction de poudre :

L'intensité apparente d'un pic va dépendre de F_{hkl} mais également de la multiplicité de la raie considérée.

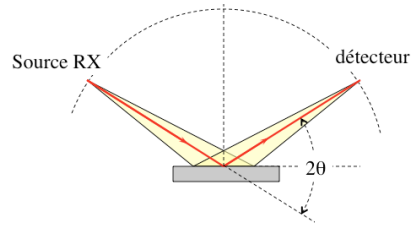
cubique	hexagonal	quadratique	orthorhombique	monoclinique	triclinique
$h00$ 6	$00l$ 2	$00l$ 2	$h00$ 2	$0k0$ 2	hkl 2
$hh0$ 12	$h00$ 6	$h00$ 4	$hk0$ 4	$h0l$ 2	
hhh 8	$hh0$ 6	$hh0$ 4	hkl 8	hkl 4	
$hh0$ 24	$h0l$ 12	$h0l$ 8			
hhl 24	hhl 12	hhl 8			
hkl 48	$hk0$ 12	$hk0$ 8			
	hkl 24	hkl 16			

Les multiplicités indiquées correspondent aux classes de Laue holoédres

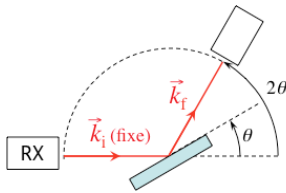


Instrumentation

Il existe plusieurs dispositifs expérimentaux pour réaliser une expérience de diffraction des rayons X sur poudre. Un des plus courants est le montage focalisant Bragg-Brentano :

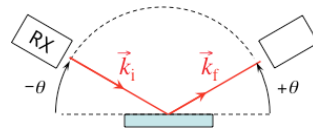


Ce type de montage présente deux variantes :



Montage $\theta - 2\theta$

- Source RX fixe
- détecteur mobile (2θ)
- échantillon mobile (θ)

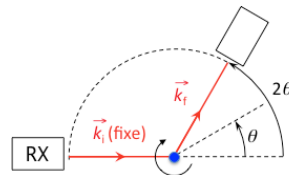


Montage $\theta - \theta$

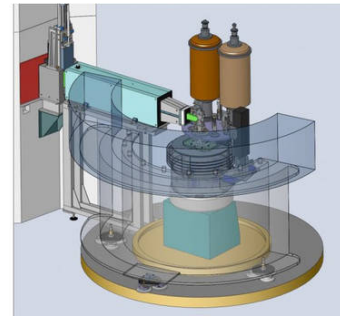
- Source RX mobile ($-\theta$)
- détecteur mobile ($+\theta$)
- échantillon fixe

Ce type de montage permet l'utilisation de porte-échantillon à environnement variable (température, atmosphère contrôlée)

Dans les cas où on dispose d'une faible quantité de matière ou que l'on veut préserver celle-ci de l'oxygène, il est également possible d'étudier des échantillons sous forme de poudre dans des capillaires. Dans ce cas, seul le détecteur (2θ) tourne pour mesurer l'intensité diffractée. On fait tourner le capillaire sur lui-même pour mettre en condition de diffractions un maximum de cristallites



Les diffractomètres à neutrons présentent une configuration différente imposée en grande partie par la masse des détecteurs. La figure ci-après représente le diffractomètre D2D de l'Institut Laue Langevin à Grenoble :

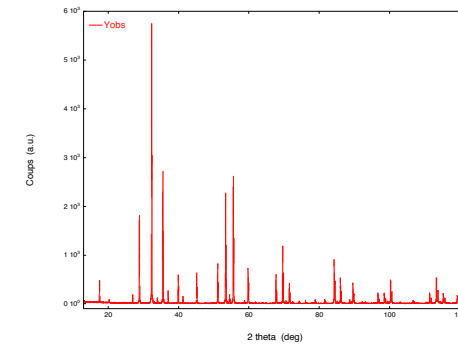


Diffractomètre D2D de l'ILL

L'échantillon est placé au centre du goniomètre juste devant la sortie du guide de neutrons (représenté en vert vif).

Le détecteur est représenté par l'arc de cercle gris translucide. Il est constitué de 128 détecteurs à ^3He . Ses performances autorisent l'étude de petites quantités d'échantillon (200 mg)

On obtient un diagramme représentant l'intensité diffusée en fonction de 2θ (ou de $\sin\theta/\lambda$)



3.5.3 Applications de la diffraction des rayons X / des neutrons

Les applications des méthodes de diffusion/diffraction des rayons X sont nombreuses et concernent la recherche fondamentale en Physique, en sciences des matériaux, en sciences de la Terre, en Biologie mais également la recherche appliquée ou l'industrie.

Identification de phases

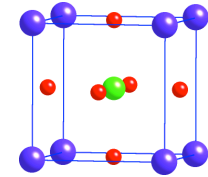
Une phase cristallisée peut être décrite par sa structure (réseau cristallin, paramètre de maille) et sa composition chimique (nature et position des atomes dans la maille). Le diagramme de diffraction correspondant à une telle structure sera caractérisé par (i) la position des pics (liée au réseau de Bravais et aux paramètres de maille) et (ii) leur intensité (liée au facteur de structure). À un cristal correspond un diagramme de diffraction et à de rares exceptions près, à un diagramme de diffraction correspond un et un seul composé cristallin. La position des pics et leur intensité sont caractéristiques d'une substance donnée : identifier un spectre de diffraction revient à identifier une structure. Grâce à la base de données (Powder Diffraction File – PDF) éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data) qui recense tous les diagrammes de diffraction des substances étudiées à ce jour (240 000 fiches) il est possible d'identifier une quelconque substance (si elle a déjà été étudiée bien sûr !!). Dans la pratique, la méthode se fait à l'aide d'algorithmes fournis par les constructeurs de diffractomètre et exploitant les bases de données PDF de l'ICDD.

Ces méthodes sont très employées en minéralogie, en chimie de synthèse ainsi que dans les industries métallurgiques, pharmaceutiques et cimentières.

Étude d'une transition de phase d'un composé ferroélectrique.

Le composé ferroélectrique $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ est :

- cubique pour $T > T_C = 105^\circ\text{C}$
- rhomboédrique pour $T < T_C$



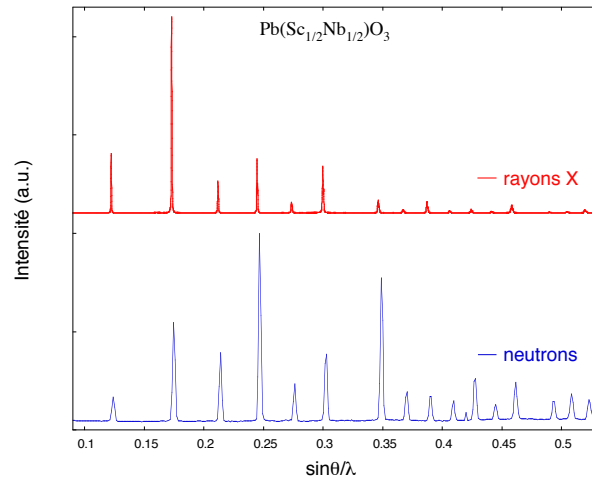
L'étude a été réalisée en parallèle par diffraction des rayons X et des neutrons

Comparaison des méthodes :

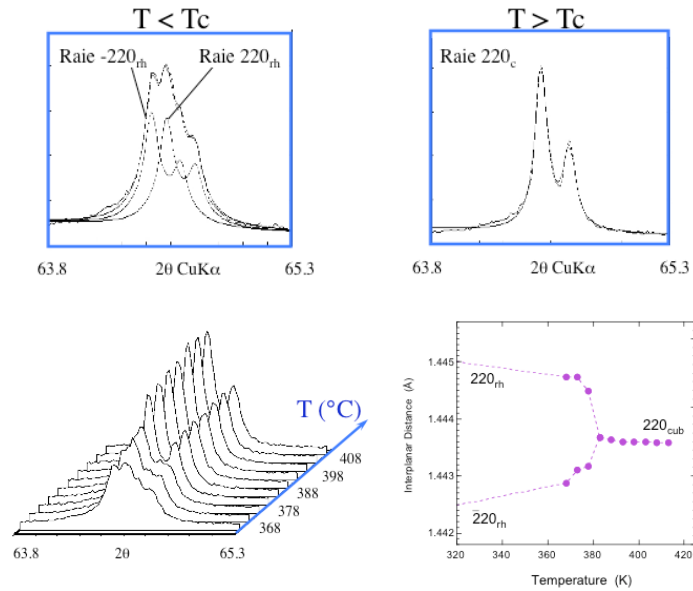
Diffraction de neutrons :	Diffraction des rayons X
<ul style="list-style-type: none"> • absorption des neutrons : faible ⇒ peu de correction d'absorption ⇒ +++ environnement • section efficace d'interaction : faible ⇒ échantillon : bcp de matière • interaction avec noyau : ⇒ b_j constant avec q ⇒ +++ localisation précise • contraste peut être élevé pour des éléments Z voisins ⇒ +++ pour certains composés • contraste peut être élevé pour éléments Z faibles ⇒ +++ pour localiser H (D), O • contraste pour isotopes : ⇒ substitution isotopique 	<ul style="list-style-type: none"> • absorption des rayons X : élevée ⇒ correction + échantillon mince • section efficace d'interaction : forte ⇒ peu de matière suffit • interaction avec nuage électronique : ⇒ augmente avec Z • contraste faible pour éléments Z voisins ⇒ --- pour les minéraux • contraste faible pour éléments Z faibles ⇒ --- pour localiser O • contraste aux seuils d'absorption : ⇒ diffusion anormale (<i>synchrotron</i>)



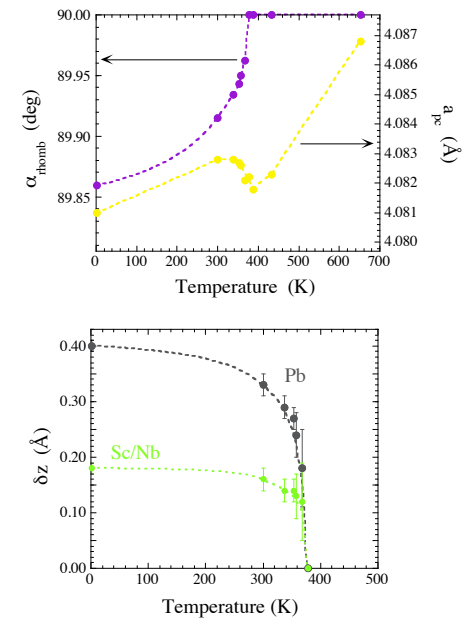
Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus :



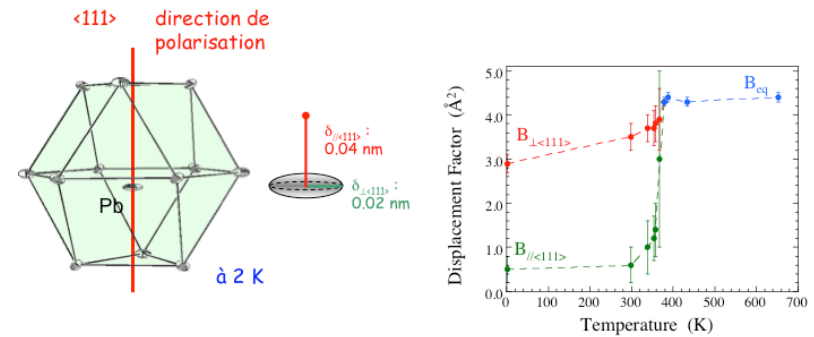
Étude de la transition par DRX :



Étude de la transition par diffraction de neutrons (D2B – ILL) :



- déplacement relatif des Pb^{2+} et Sc^{3+}/Nb^{5+} par rapport aux atomes de O
- moment dipolaire

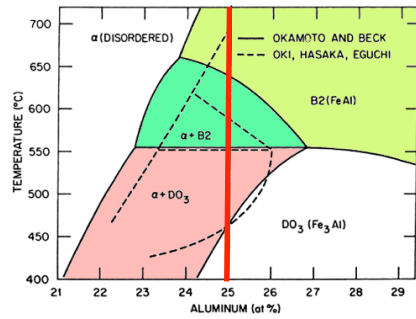


L'examen des facteurs de déplacement des atomes de plomb révèle l'existence d'un désordre structural supplémentaire relatif à cette atome.

Étude des transitions de phase

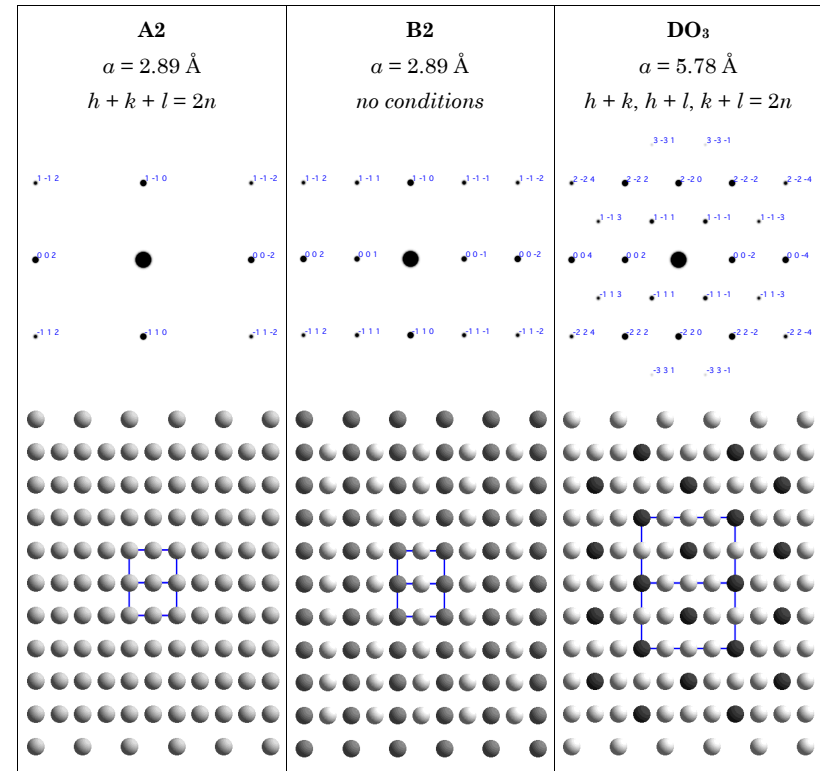
- Mise en ordre dans le composé Fe₃Al

Pour une composition proche de Fe₃Al, l'alliage subit différentes transitions structurales en fonction de la température :



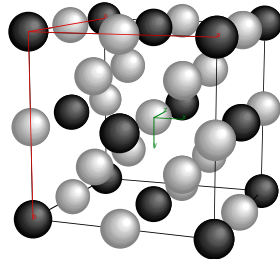
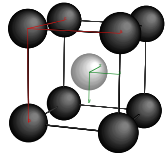
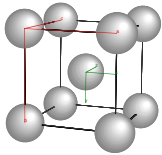
1500°C
↓
phase désordonnée A2 (α)
↓
650°C
phase ordonnée B2
↓
550°C
phase ordonnée DO₃

Conséquences sur le réseau réciproque :



Les structures des phases A2 (α), B2 et DO₃ sont décrites ci-après :

Désordonnée A2 – α		Ordonnée B2		Ordonnée DO ₃	
$Im\bar{3}m$	$a = 2.89 \text{ \AA}$	$Pm\bar{3}m$	$a = 2.89 \text{ \AA}$	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.78 \text{ \AA}$
(2a)	0,0,0 Al (25%) Fe (75%)	(1a)	0,0,0 Al (50%) Fe (50%)	(4a)	0,0,0 Al
		(1b)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ Fe	(4b)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ Fe
				(8c)	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ Fe



Calcul du facteur de structure de la phase désordonnée A2 – α

$$F_{hkl} = (0.25 \cdot f_{Al} + 0.75 \cdot f_{Fe}) \cdot [1 + e^{-i\pi[h+k+l]}]$$

Avec $h + k + l = 2n$

$$I_{hkl} = 4 \cdot (0.25 \cdot f_{Al} + 0.75 \cdot f_{Fe})^2$$

Calcul du facteur de structure de la phase ordonnée B2

$$F_{hkl} = (0.5 \cdot f_{Al} + 0.5 \cdot f_{Fe}) + f_{Fe} \cdot e^{-i\pi[h+k+l]}$$

$$F_{hkl} = \frac{f_{Al}}{2} + f_{Fe} \cdot \left[\frac{1}{2} + e^{-i\pi[h+k+l]} \right]$$

Si $h + k + l = 2n$: $F_{hkl} = \frac{f_{Al}}{2} + \frac{3f_{Fe}}{2}$

Si $h + k + l = 2n + 1$: $F_{hkl} = \frac{f_{Al}}{2} - \frac{f_{Fe}}{2}$

Calcul du facteur de structure de la phase ordonnée DO₃

$$F_{hkl} = \left[f_{Al} + f_{Fe} \cdot (e^{-i\pi[h+k+l]} + e^{-i\pi/2[h+k+l]} + e^{-3i\pi/2[h+k+l]}) \right] \text{ motif} \\ \times \left[1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]} \right] \quad \text{réseau } F$$

(pour le terme $e^{-i\pi/2[h+k+l]}$, l'atome de fer est placé en $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ au lieu de $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, cela simplifie l'expression des F_{hkl})

Les conditions d'existence des réflexions sont celles d'un réseau F : h, k et l de même parité. Dans ces conditions, on peut calculer F_{hkl} pour différentes valeurs de h, k et l :

- $h + k + l = 4n$: (réflexions 220, 400, 620, 440, 800, ...)

$$F_{hkl} = (f_{Al} + 3f_{Fe}) \cdot [1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]}]$$

- $h + k + l = 4n + 1$: (réflexions 113, 117, 333, ...)

$$F_{hkl} = (f_{Al} - f_{Fe}) \cdot [1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]}]$$

- $h + k + l = 4n + 2$: (réflexions 200, 222, 640, 820, ...)

$$F_{hkl} = (f_{Al} - f_{Fe}) \cdot [1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]}]$$

- $h + k + l = 4n + 3$: (réflexions 111, 511, 331, ...)

$$F_{hkl} = (f_{Al} - f_{Fe}) \cdot [1 + e^{-i\pi[k+l]} + e^{-i\pi[h+l]} + e^{-i\pi[h+k]}]$$

Le tableau ci-après détaille les réflexions observées pour les 3 phases. Il est à noter que la maille F de la structure DO₃ a un paramètre de maille double de celles des deux autres structures A2 et B2 :

Phase désordonnée Réseau I		Phase ordonnée B2 Réseau P		Phase ordonnée DO ₃ Réseau F		d _{hkl} (Å)	2 theta (deg)
				111 (8)	(8)	3.3371	12.201
		001 (6)	(6)	002 (6)	(6)	2.8900	14.097
110 (12)	110 (12)	220 (12)	(12)	220 (12)	(12)	2.0435	19.987
				113 (24)	(24)	1.7427	23.482
		111 (8)	(8)	222 (8)	(8)	1.6685	24.542
002 (6)	002 (6)	004 (6)	(6)	004 (6)	(6)	1.4450	28.413
				331 (24)	(24)	1.3260	31.024
		012 (24)	(24)	024 (24)	(24)	1.2924	31.851
112 (24)	112 (24)	224 (24)	(24)	224 (24)	(24)	1.1798	34.984
				333, 115 (8+24)	(8+24)	1.1124	37.182
220 (12)	220 (12)			440 (12)	(12)	1.0218	40.617
				135 (48)	(48)	0.97700	42.567
		003, 221 (24+6)	(24+6)	006, 442 (6+24)	(6+24)	0.96333	43.200
		013 (24)	(24)	026 (24)	(24)	0.91390	45.665
				335 (24)	(24)	0.88144	47.448
		113 (24)	(24)	226 (24)	(24)	0.87137	48.031
222 (8)	222 (8)	444 (8)	(8)	444 (8)	(8)	0.83427	50.311
				117, 551 (24+24)	(24+24)	0.80936	51.973
		023 (24)	(24)	046 (24)	(24)	0.80154	52.519
123 (48)	123 (48)			642 (48)	(48)	0.77239	54.663
				137, 335 (48+24)	(48+24)	0.75249	56.234
004 (6)	004 (6)			008 (6)	(6)	0.72250	58.791

