

La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins

Quels instruments pour quelles mesures ?

René Guinebretière

Résumé La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène physique qui est depuis un siècle au centre des études de cristallographie. Lorsqu'il s'agit de la diffraction simultanée d'un grand nombre de cristaux, on parle de diffraction sur échantillons polycristallins. Cette méthode est l'une des plus utilisées, en particulier pour caractériser les matériaux. Ceux-ci sont toutefois très divers : pulvérulents ou compacts, en couches minces ou massifs. De plus, la nature des informations recherchées est très variable. La conception des diffractomètres résulte nécessairement de l'optimisation de certains compromis, et pour chaque type de mesure, il convient de choisir la configuration adaptée. Le propos de cet article est de donner les principaux éléments de ce choix.

Mots-clés **Cristallographie, diffraction des rayons X, échantillons polycristallins, instrumentation.**

Abstract **X-ray diffraction on polycrystalline samples: which tools for which measures?**

The X-ray diffraction by crystals is a physical phenomenon which is since 1912 at the center of the crystallographic studies. X-ray diffraction on polycrystalline samples is corresponding to the simultaneous diffraction by a large number of crystals. This method is one of the most commonly used to characterize materials. However, materials may be in various forms: powdered or bulk, massive or as thin film. Moreover, the nature of the information sought is highly variable. The design of diffractometers necessarily results from the optimization of certain compromises and for each type of measure the suitable configuration must be chosen. The purpose of this article is to provide the main elements of this choice.

Keywords **Crystallography X-ray diffraction, polycrystalline samples, instrumentation**

En 1916, seulement quatre ans après la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux [1], P. Debye et P. Scherrer [2] d'une part et W. Hull [3] d'autre part réalisent les premières expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins⁽¹⁾. L'idée générale de ce type de mesure est d'étudier globalement un objet constitué d'un très grand nombre de cristaux, le volume irradié par le faisceau de rayons X est donc très grand devant la taille des cristaux (typiquement ce volume se mesure en mm³ tandis que la taille des cristaux est micrométrique ou parfois nanométrique).

Après la découverte majeure faite par W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue de la diffraction des rayons X par un monocristal, les travaux pionniers de W.H. et W.L. Bragg ont conduit à l'utilisation de la diffraction des rayons X sur monocristaux comme le moyen d'excellence pour accéder à la structure interne de ces cristaux. Le retentissement de ces travaux en physique, en chimie et en biologie est absolument majeur. La réalisation de mesures de diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins a ouvert un autre domaine beaucoup plus proche des matériaux réels qui nous entourent car ceux-ci sont en effet le plus souvent polycristallins. Cette approche de mesure du signal diffracté simultanément par un grand nombre de cristaux est donc très souvent au cœur des avancées majeures de la science des matériaux.

L'objet de cet article n'est pas de décrire ces avancées, ni même de présenter en quoi la diffraction des rayons X y contribue, mais plutôt de donner les principales approches

permettant de réaliser ces mesures. Au cours du XX^e siècle, de nombreux développements ont été réalisés, et depuis quelques années, de nouvelles avancées importantes ont été menées. Différentes méthodes sont disponibles, leur optimisation relevant le plus souvent de compromis. Il convient donc, comme bien souvent, de choisir la méthode de mesure adaptée à l'information que l'on cherche. La base de cette approche est la connaissance des différents types d'instrument. Le développement des instruments de diffraction des rayons X est l'objet d'une activité scientifique intense. Cet article donne un aperçu de ce qui se fait mais aussi de la démarche globale. Les lecteurs intéressés pourront approfondir ce sujet à l'aide par exemple de l'ouvrage cité en référence [4].

De la diffraction par un monocristal à celle par un ensemble de cristaux

Dans le formalisme classique de la diffraction des rayons X initié par M. Laue [1] puis W.L. Bragg [5], un cristal diffracte pour une famille de plans donnée si et seulement si l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur cette famille est lié à la longueur d'onde du faisceau et à la distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans par la relation connue sous le nom de loi de Bragg : $\lambda = 2d\sin\theta$. On voit ici que si l'on considère un cristal unique, la probabilité pour qu'une famille de plans diffracte un faisceau de rayons X

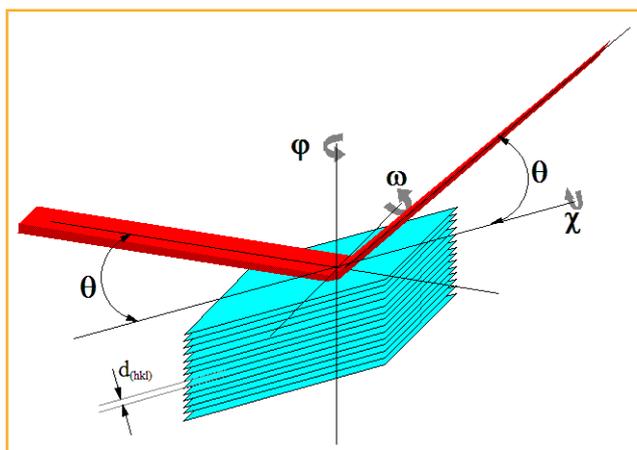


Figure 1 - Diffraction par une famille de plans d'un monocristal.

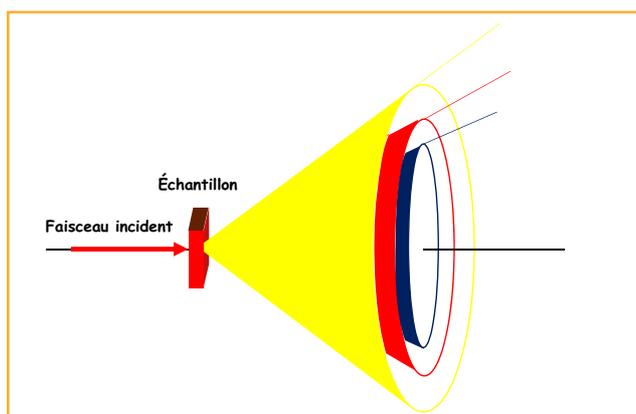


Figure 2 - Diffraction simultanée par un très grand nombre de cristaux au sein d'un échantillon polycristallin.

monochromatique est *a priori* extrêmement faible. Concrètement, il faut orienter le cristal pour que cette famille de plans soit irradiée sous l'angle qui convient (voir figure 1).

La situation est radicalement différente lorsque l'on s'intéresse au cas d'un échantillon polycristallin. En effet, l'objet d'étude est alors constitué d'un très grand nombre de cristaux. Si l'on suppose que l'orientation de ces cristaux est aléatoire⁽²⁾ et que le nombre de cristaux irradiés est grand (voir ci-dessus), alors quelle que soit l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident de rayons X, certains cristaux vont diffracter pour une certaine famille de plans, certains autres pour d'autres familles de plans. Globalement, l'échantillon polycristallin immobile diffractera donc simultanément pour l'ensemble des familles de plans caractéristiques de l'ensemble des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le signal de diffraction est dans ce cas constitué d'un ensemble de cônes de même sommet et dont les demi-angles au sommet sont égaux aux différents angles 2θ (figure 2).

Nous avons supposé ici (voir plus haut) que le faisceau est monochromatique. Naturellement, si le faisceau est polychromatique, on observe plusieurs cônes de diffraction pour chaque famille de plans. Dans la très grande majorité des cas, les appareillages destinés à l'étude des échantillons polycristallins utilisent des faisceaux monochromatiques ou éventuellement dichromatiques. L'échantillon irradié par ces faisceaux diffracte

les rayons X dans différentes directions : on parle de diffraction en dispersion angulaire. On peut imaginer d'utiliser un faisceau dont le spectre en longueur d'onde est continu et d'observer la diffraction sous un angle donné : on parle alors de « diffraction en dispersion d'énergie ». Cette approche, *a priori* intéressante, est peu utilisée dans les faits. La résolution en énergie des détecteurs existant est en effet telle que la séparation des contributions des différentes familles de plans est plus difficile que dans le cas de l'utilisation de la dispersion angulaire. Cette méthode de diffraction en dispersion d'énergie ne sera pas présentée ici.

Si l'on considère donc un faisceau monochromatique, le signal diffracté prend, comme montré figure 2, la forme d'un ensemble de cônes. *A priori*, la mesure de l'intensité diffractée peut être réalisée à l'aide d'un détecteur plan placé par exemple perpendiculairement à la direction du faisceau direct. Cette approche est illustrée figure 3a. Cela suppose toutefois soit que les angles de diffraction sont faibles, soit que le détecteur plan est grand. Dans la pratique, il est donc rare de réaliser les mesures ainsi. Le plus souvent, la mesure consiste à intersecter l'ensemble de cônes par un détecteur qui présente une ouverture verticale d'une certaine hauteur (figure 3b). L'intensité est alors projetée sur une ligne et l'on obtient ce que l'on appelle classiquement un diagramme de diffraction sur échantillon polycristallin⁽³⁾ (figure 3c).

La conception des différents types de diffractomètre correspond à différentes localisations relatives de la source de rayons X, du porte-échantillon et du détecteur. Cependant, la nature de la source et les caractéristiques du détecteur sont aussi des aspects fondamentaux. D'une manière générale, l'accroissement de la qualité des diffractomètres est aiguillonné par la recherche de deux objectifs souvent antagonistes : d'une part la diminution de la durée de mesure, et d'autre part l'amélioration de la résolution angulaire de cette mesure⁽⁴⁾. C'est ce fil conducteur que nous allons suivre pour décrire les différents types de montage.

Des premiers travaux aux montages conventionnels actuels

Les diffractomètres Debye-Scherrer et Hull modernes

Les diffractomètres imaginés indépendamment par Debye et Scherrer d'une part et Hull d'autre part sont conçus de telle sorte que l'échantillon irradié par la source de rayons X se situe au centre du cercle de détection. À cette époque, le détecteur était un film photographique placé à l'intérieur d'une chambre cylindrique⁽⁵⁾. Les montages modernes reprenant cette géométrie comportent en général

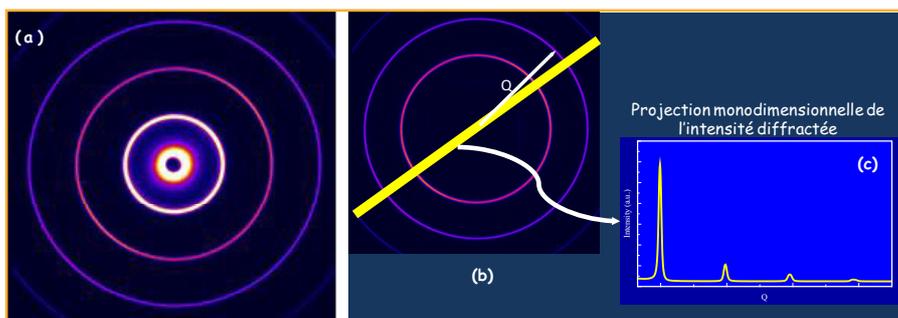


Figure 3 - Diffraction des rayons X par un échantillon polycristallin de béliate d'argent. Signal enregistré sur la ligne BM02 à l'ESRF à l'aide d'un détecteur plan.

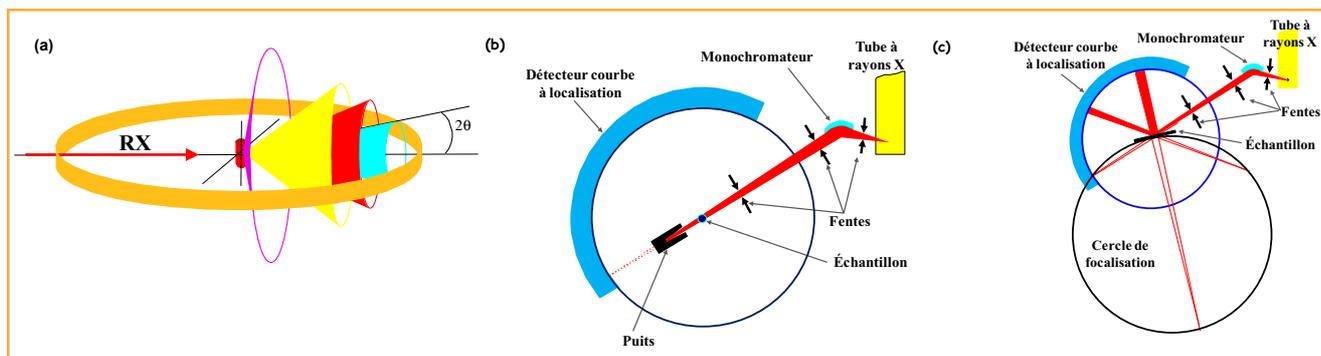


Figure 4 - Configurations géométriques des diffractomètres Debye-Scherrer et Hull.

a) Schéma de principe ; b) Cas où l'échantillon est un capillaire ; c) Utilisation d'un échantillon plan avec un faisceau convergent.

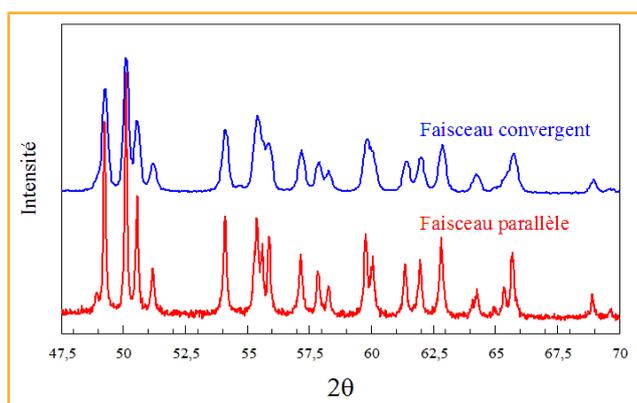


Figure 5 - Illustration de l'influence du type de faisceau incident sur la résolution angulaire en configuration Debye-Scherrer et Hull.

des détecteurs à localisation soit à gaz soit solide (pour plus de détails voir [4]) ; leur configuration générale est illustrée figure 4b.

L'échantillon utilisé dans les configurations décrites figure 4a ou 4b est un cylindre fin qui est traversé par le faisceau incident. Il s'agit concrètement soit d'un fil, soit plus couramment d'un capillaire rempli de poudre. La résolution angulaire du diagramme de diffraction obtenu est alors directement liée au diamètre du capillaire. Cette configuration suppose que le produit à étudier soit une poudre, ou qu'il puisse être broyé. Cela correspond bien à l'étude cristallographique de nouveaux composés et cette approche est couramment utilisée, en particulier en chimie du solide. Il est cependant très courant que l'échantillon soit massif, le broyage peut alors induire des transitions de phase, et d'une manière générale, il est souhaitable de pouvoir caractériser ces échantillons sans les broyer. La configuration géométrique est alors celle donnée figure 4c.

Les sources conventionnelles de rayons X produisent des faisceaux divergents. Les faisceaux diffractés par l'ensemble des cristaux en position de Bragg pour une famille de plans donnée contribuent à la même raie de diffraction, mais ils sont divergents ou convergents selon que l'échantillon est placé avant ou après le point de convergence du faisceau direct. Le lieu de convergence de ces faisceaux est appelé cercle de focalisation. Dans le cas de la situation reportée figure 4c, cette convergence est virtuelle. Naturellement, l'obtention d'une résolution angulaire optimale requiert de détecter les faisceaux là où ils convergent. On voit sur la figure 4c que ceci est contradictoire avec la géométrie où l'échantillon est au centre du

cercle de détection, puisque le cercle de focalisation est tangent à l'échantillon. Il vient de ces considérations que la situation optimale en géométrie Debye-Scherrer et Hull est obtenue lorsque l'on irradie l'échantillon avec un faisceau parallèle et fin. Il est possible d'obtenir une telle situation à partir d'une source de laboratoire, mais ceci se fait au détriment de l'intensité. L'influence de la configuration du diffractomètre sur la résolution angulaire peut être illustrée par la figure 5. Deux diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la configuration Debye-Scherrer et Hull sur le même échantillon qui est une poudre de zircon monoclinique. Dans un cas, le faisceau incident était convergent, et dans l'autre, il s'agissait d'un faisceau parallèle (pour une description détaillée des montages correspondant, voir respectivement [7] et [8]). On voit clairement que l'accroissement de la résolution angulaire facilite grandement la détermination de la contribution de chacune des raies de diffraction.

Contrairement aux sources de laboratoire, les sources synchrotron produisent des faisceaux de rayons X quasi parallèles. L'utilisation d'un faisceau fin permet alors d'atteindre des résolutions angulaires extrêmement élevées. Cette géométrie associant un échantillon au centre du cercle de détection et un faisceau parallèle est celle la plus couramment utilisée autour des lignes de lumière synchrotron dédiées à la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Certaines de ces lignes ont été optimisées pour

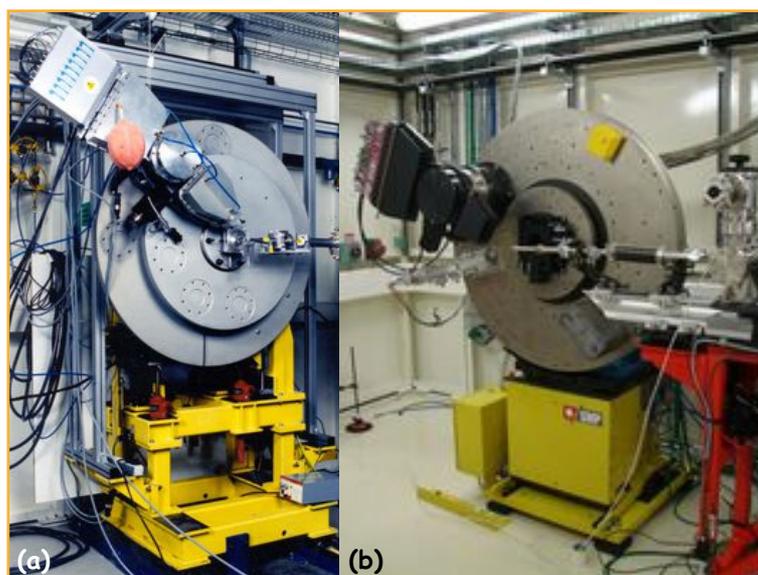


Figure 6 - Diffractomètres à haute résolution angulaire sur source synchrotron : diffractomètre a) de la ligne ID22 à l'ESRF ; b) de la ligne CRISTAL à SOLEIL.

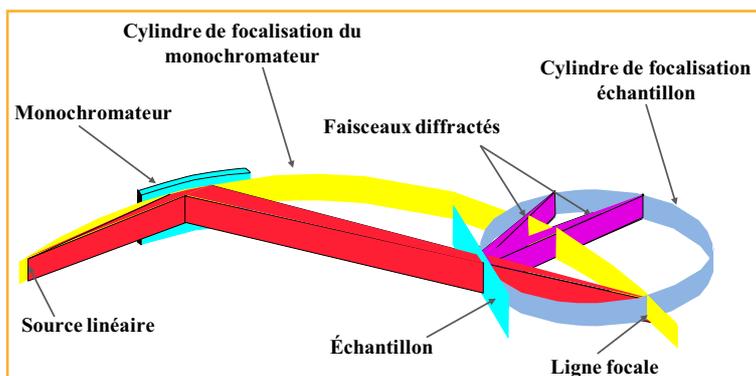


Figure 7 - Schéma de principe d'un diffractomètre Seemann, Bohlin et Guinier.

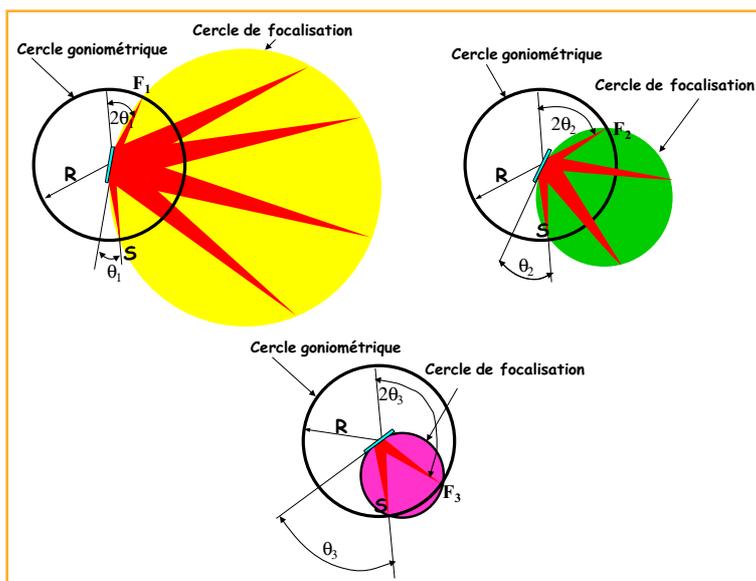


Figure 8 - Focalisation dans un montage Bragg-Brentano.

présenter une résolution angulaire extrêmement élevée. L'une des plus performantes au monde est la ligne ID22 à l'ESRF où, dans les conditions optimales, la largeur des raies peut être de seulement 3 millièmes de degré. Cette valeur est typiquement dix fois plus faible que celle obtenue pour les meilleurs équipements de laboratoire.

Les diffractomètres Seemann, Bohlin et Guinier

Le principe général des diffractomètres imaginés par H. Seemann [9] et H. Bohlin [10] consiste à mesurer les faisceaux diffractés là où ils convergent, c'est-à-dire sur le cercle de focalisation tel qu'il est représenté *figure 4c*. L'échantillon et le détecteur sont donc sur le même cercle. En 1937, A. Guinier a proposé d'introduire dans cette configuration un monochromateur constitué d'un cristal de quartz courbé [11] (voir le schéma du montage *figure 7*).

Naturellement, les détecteurs utilisés par Seemann, Bohlin ou encore Guinier étaient des films photographiques. La première solution alternative imaginée a consisté à utiliser un détecteur ponctuel à scintillation ou à gaz qui se déplace en rotation sur le cylindre de focalisation [12]. Cette approche impose un excellent réglage du dispositif car le détecteur tourne sur un cercle, mais la mesure de l'angle est donnée par la position du détecteur par rapport à un point de ce cercle. Dans la pratique, ce diffractomètre qui existe depuis les années 1960 est peu

utilisé. Une autre alternative est d'utiliser un détecteur à localisation circulaire comme ceux mis en œuvre pour les montages Debye-Scherrer et Hull. Il est cependant impossible d'utiliser un détecteur courbe à localisation à gaz. En effet, les faisceaux diffractés provenant de différents points du cercle et non pas de son centre, la longueur du parcours des rayons X à l'intérieur du détecteur serait différente selon l'angle considéré ; la mesure de l'intensité diffractée serait alors erronée. La seule approche de ce type possible consiste donc à utiliser des détecteurs courbes solides de type « imaging plate ». Cette solution existe commercialement depuis le milieu des années 1990 [13].

Les diffractomètres Bragg-Brentano

Le troisième type de montage conventionnel de diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins est connu sous le nom de diffractomètre Bragg-Brentano. Cette configuration – la plus utilisée – a été imaginée en premier lieu par J. Brentano [14]. Elle correspond en fait à l'utilisation du diffractomètre de W.H. et W.L. Bragg développé pour l'étude de la structure des monocristaux [15] et utilisé ici pour caractériser des échantillons polycristallins [16]. De cette situation provient son nom de diffractomètre Bragg-Brentano.

L'idée proposée par J. Brentano est de réaliser un diffractomètre pour échantillons polycristallins où les faisceaux diffractés sont collectés là où ils convergent mais avec, à la différence du cas du montage Seemann-Bohlin, une distance échantillon-détecteur constante quel que soit l'angle de diffraction considéré. Cette condition géométrique impose que le diamètre du cercle de focalisation soit différent pour chacun des angles de diffraction considérés. Rappelons que le cercle de focalisation est par définition tangent à l'échantillon et passe par la source de rayons X. La méthode consiste donc à faire tourner l'échantillon autour d'un axe contenu dans son plan avant et à simultanément placer le détecteur à l'angle double de l'angle d'incidence du faisceau incident sur l'échantillon. Cette cinématique est représentée *figure 8*. On voit que sous cette condition très particulière de rotation simultanée de l'échantillon et du détecteur autour du même axe, mais avec une vitesse double l'une de l'autre, les faisceaux diffractés sont détectés là où ils convergent. Le lieu de cette détection est le cercle goniométrique qui coupe chaque cercle de focalisation en un point F_i .

Le trajet des faisceaux au sein de ce diffractomètre est illustré par la *figure 9*. Le réglage des fentes F_1 , F_2 et F_3 associées au monochromateur permet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde (voir [4]). Les fentes de Soller S_1 et S_2

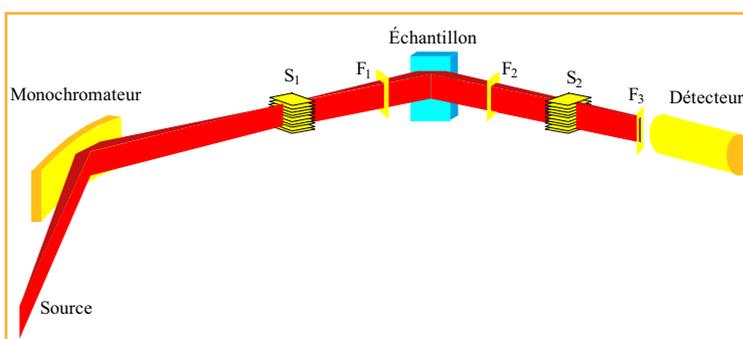


Figure 9 - Trajet des faisceaux incident et diffracté dans un montage Bragg-Brentano.

permettent quant à elles de limiter l'influence de la divergence axiale du faisceau [17]. Dans cette configuration, ce diffractomètre permet de réaliser des diagrammes de diffraction qui présentent une résolution angulaire élevée.

Comme explicité plus haut, cette géométrie suppose d'une part la rotation de l'échantillon et du détecteur autour du même axe⁽⁶⁾, et d'autre part la détection à chaque instant au point de focalisation du faisceau diffracté. Ceci induit une conséquence très importante : le détecteur doit en principe être ponctuel et la mesure doit donc être réalisée point par point. Ces diffractomètres Bragg-Brentano conduisent donc à des mesures intrinsèquement séquentielles, ceci interdisant l'utilisation de détecteurs à localisation présentant une large ouverture. La durée des mesures est donc *a priori* importante. Il faut noter que depuis une dizaine d'années, les constructeurs ont proposé d'utiliser des détecteurs solides à localisation d'une ouverture maximale de quelques degrés [18]. Si l'ouverture angulaire est de plusieurs degrés, la durée globale de mesure des diagrammes est très fortement réduite mais la mesure étant faite hors du lieu de focalisation, la résolution angulaire est fortement détériorée. Une situation optimale peut toutefois être trouvée en choisissant une ouverture angulaire inférieure à celle induite par la défocalisation liée aux aberrations de l'instrument. En utilisant cette approche, et avec des ouvertures angulaires du détecteur typiquement égales à un quart de degré, la durée d'acquisition peut être réduite d'un facteur dix sans détérioration significative de la résolution.

L'utilisation de cette configuration Bragg-Brentano a une deuxième conséquence : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon est donc continûment variable et égal à l'angle de Bragg correspondant au faisceau diffracté mesuré par le détecteur. Il en résulte simplement (voir [4]) que pour une famille de plans (hkl) donnée, les cristaux dont la diffraction va être enregistrée par le détecteur sont ceux pour lesquels cette famille est parallèle à la surface de l'échantillon. Cette situation qui *a priori* ne pose pas de problème est à l'origine de nombre de confusions lorsque l'échantillon est texturé. On peut de même montrer que l'angle d'incidence et la surface irradiée étant simultanément variables, le volume irradié est constant. Les intensités diffractées sont donc directement comparables les unes aux autres et cette situation facilite la réalisation de mesures quantitatives des taux de phase dans des échantillons polyphasés. Enfin, on voit que la profondeur de pénétration du faisceau varie avec l'angle considéré. Il vient donc que pour un diagramme de diffraction donné, plus l'angle est grand, plus la profondeur sondée est élevée. Ceci impose que l'échantillon soit homogène dans l'épaisseur du volume exploré. L'utilisation d'un tel montage est donc particulièrement délicate lorsqu'il s'agit d'étudier des couches minces.

Les différents types de diffractomètre que nous venons de décrire ont été imaginés durant le premier quart du XX^e siècle. Depuis, ils ont naturellement été fortement améliorés du point de vue technologique mais les principes géométriques sont restés ceux exposés ici. Le moteur principal des développements est l'optimisation selon les besoins des utilisateurs du compromis entre rapidité d'acquisition et résolution angulaire. On peut noter que le caractère divergent des sources de rayons X de laboratoire est une contrainte qui a, et continue, influencé très fortement ces développements. Durant les années 1990, une nouvelle famille de diffractomètres de laboratoire dits « en géométrie parallèle » a été conçue. La résolution angulaire de ces montages est toutefois la plupart du

temps modeste et force est de constater que ces diffractomètres, au départ très prometteurs, en particulier en ce qui concerne la durée de mesure, ne sont que peu utilisés. Faute de place, nous ne présenterons pas ici ces appareillages. Les lecteurs intéressés peuvent se reporter aux références [4] ou [19].

Nouveaux développements

La construction durant les années 1960 de synchrotrons explicitement destinés à la production de rayonnement X puis le développement des sources synchrotron de 2^e puis de 3^e génération ont très fortement influencé les développements des instruments de diffraction des rayons X en général et ceux dédiés à l'étude des matériaux polycristallins en particulier. Les sources actuelles permettent de disposer de faisceaux dont les caractéristiques sont réellement inatteignables en laboratoire. Parallèlement, les développements en particulier de la microélectronique ont conduit à la réalisation de détecteurs solides à localisation qui peuvent être mono- ou bidimensionnels, ainsi que plans ou courbes. Utilisés au départ essentiellement en diffraction sur monocristaux, ils atteignent maintenant des tailles suffisamment élevées pour pouvoir être utilisés en diffraction sur échantillons polycristallins. Ce sont essentiellement ces deux innovations qui président aux développements actuels de nouveaux diffractomètres.

Une forte tendance à l'utilisation de détecteurs à localisation mono- ou bidimensionnels

Nous avons vu plus haut que depuis le début des années 1980, la réalisation de détecteurs à localisation à gaz a permis la réalisation de montage Debye-Scherrer et Hull modernes. Il s'agit dans ce cas de détecteurs monodimensionnels et la mesure consiste du point de vue géométrique à réaliser une section des cônes de diffraction et à projeter cette section sur une ligne (voir *figure 3*). Certains auteurs ont développé l'utilisation de détecteurs à localisation à gaz bidimensionnels [20]. On a alors une portion des arcs de diffraction et le diagramme est obtenu par intégration radiale. L'utilisation de ces détecteurs à localisation monodimensionnels et *a fortiori* des détecteurs bidimensionnels permet de prendre en considération simultanément une portion beaucoup plus importante de la figure de diffraction reportée *figure 2*. Naturellement, il en résulte une très forte diminution de la durée nécessaire à la mesure, ou encore une très nette amélioration du rapport signal/bruit.

Les détecteurs à gaz ont toutefois l'inconvénient de ne pouvoir détecter qu'un nombre relativement limité de photons par unité de temps : on parle de saturation du détecteur. Cette caractéristique limite leur usage lorsque la source de rayons X est particulièrement intense (source synchrotron). Depuis quelques années, des détecteurs solides sont de plus en plus utilisés. Plusieurs technologies existent, les plus performantes étant celles constituées d'un assemblage de diodes à base de semi-conducteurs. On trouve des dispositifs de ce type monodimensionnels comme sur la ligne X04SA de la source synchrotron SLS en Suisse (*figure 10a*) ou bidimensionnels comme sur la ligne D2AM à l'ESRF (*figure 10b*). Dans ces deux cas, la détection est réalisée sur une portion de cylindre ; il existe aussi des cas où le détecteur est planaire. On peut citer à titre d'exemple le diffractomètre qui équipe le robot Curiosity envoyé sur la planète Mars et qui a enregistré à la fin de l'année 2012 le premier diagramme de diffraction extraterrestre (*figure 11*).

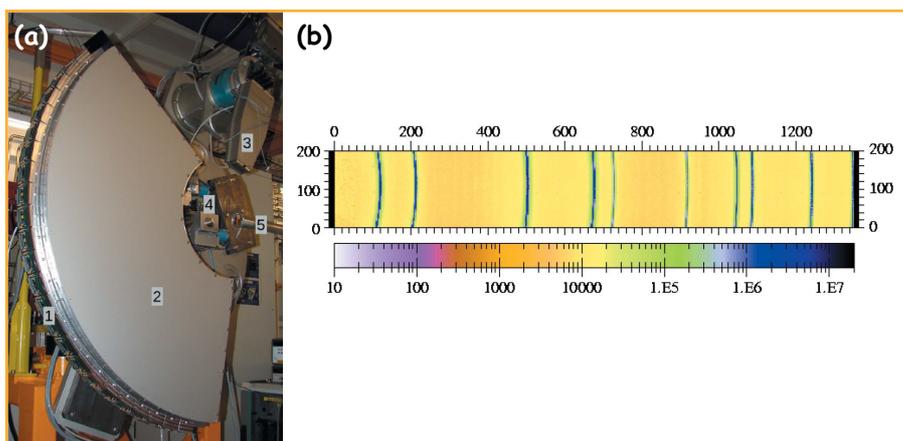


Figure 10 - Utilisation de détecteurs solides à localisation mono- ou bidimensionnels : a) détecteur monodimensionnel « MYTHEN » sur la ligne MS-X04SA du synchrotron « Swiss Light Source » de l'Institut Paul Scherrer à Villingen en Suisse ; b) détecteur bidimensionnel XPAD utilisé sur la ligne D2AM à l'ESRF à Grenoble.

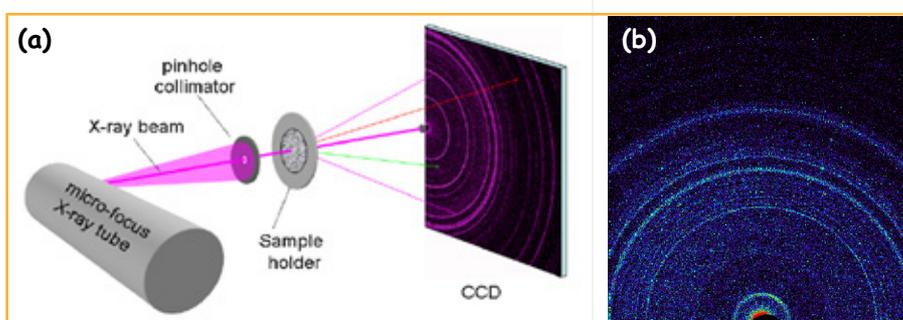


Figure 11 - Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins sur la planète Mars. (a) Schéma de principe du diffractomètre utilisant un détecteur bidimensionnel de type CCD ; (b) Premier diagramme de diffraction réalisé sur Mars.

Utilisation de microfaisceaux

La conception des instruments que nous avons décrits jusqu'ici repose sur l'idée générale que le faisceau incident de rayons X irradie un très grand nombre de cristaux. Le signal de diffraction mesuré est la contribution simultanée de l'ensemble des cristaux en position de Bragg pour une famille de plans donnée, et l'interprétation des mesures est fondée sur cette situation. La construction de microsources de laboratoire puis de microfaisceaux synchrotron permet de réaliser actuellement des faisceaux de rayons X de taille micrométrique et même submicrométrique⁽⁷⁾. Il est donc dorénavant possible d'étudier des échantillons polycristallins cristal après cristal, c'est-à-dire de fait de réaliser des mesures de diffraction sur des monocristaux au sein d'échantillons polycristallins. On peut remarquer que cette approche est celle de la microscopie électronique où la taille de sonde utilisée en diffraction peut être nettement plus petite que la taille des cristaux.

Où l'on revisite le dogme : utilisation d'un faisceau polychromatique pour étudier des échantillons polycristallins

Nous venons de voir que la réalisation de microfaisceaux permet d'étudier cristal après cristal, ou même au sein d'un même cristal, les variations du signal de diffraction. Au début des années 2000, certains auteurs ont imaginé de réaliser des

expériences sur des échantillons polycristallins avec des microfaisceaux polychromatiques [21] : on parle de « microdiffraction de Laue ». Lorsqu'un cristal est irradié par un tel faisceau, qui est donc plus petit que lui, un ensemble de familles de plans diffracte simultanément et l'on obtient donc un cliché de Laue. Si l'on déplace l'échantillon sous ce faisceau, on peut enregistrer un grand nombre de ces clichés et donc suivre les variations de la diffraction grain à grain, ou à l'intérieur d'un même grain. Deux informations sont *a priori* accessibles : les variations globales du cliché de Laue correspondent aux variations d'orientation d'un cristal à un autre, et d'autre part, la variation de la position des taches de diffraction traduit des variations locales de distance interréticulaire qui sont associées à des variations de déformations locales.

La réalisation d'un grand nombre de mesures permet ainsi de cartographier d'une part l'orientation des cristaux et d'autre part les déformations locales. Cette approche est très similaire aux mesures de diffraction électronique en électrons rétrodiffusés (en anglais « electron back scattering diffraction », EBSD). On peut toutefois remarquer que cette dernière technique est sensible à l'extrême surface de l'échantillon (quelques dizaines de nanomètres de profondeur) tandis que le volume sondé en microdiffraction de Laue est micrométrique.

La microdiffraction de Laue est actuellement en développement autour de quelques sources de rayonnement synchrotron. En Europe, une seule ligne de lumière, localisée à l'ESRF à Grenoble, permet de réaliser ce type de mesure [22]. Cette méthode est actuellement utilisée essentiellement en micro-électronique et en métallurgie pour étudier les caractéristiques micromécaniques.

Perspectives

Le développement de nouveaux instruments permet naturellement une amélioration continue de la qualité des mesures réalisées. Au-delà de cet objectif nécessaire, certaines avancées ouvrent des possibilités vraiment nouvelles. Il est bien sûr difficile de faire un inventaire de ces aspects ; deux tendances peuvent toutefois être relevées.

De plus en plus d'expériences sont réalisées *in situ* ou *in operando*. Cette évolution est générale mais touche particulièrement la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins et sa mise en œuvre en science des matériaux. On va ainsi mesurer directement l'évolution du signal de diffraction, et donc du matériau, lorsqu'il est soumis à une sollicitation extérieure. Cette sollicitation peut prendre de très nombreuses formes. Il peut s'agir de contraintes mécaniques, de variations de température ou de pression, mais aussi d'atmosphère, de l'application de champ électrique ou magnétique, de sollicitation optique à l'aide de faisceau laser, etc. Cette approche n'est pas nouvelle en soi, mais ce qui est relativement nouveau, c'est que les appareils actuels permettent d'obtenir des diagrammes de très bonne qualité dans ces conditions contraintes.

La deuxième évolution qui doit être relevée est d'ailleurs connexe à la précédente. Il s'agit de la réalisation de mesures sur des durées correspondant à celle de l'évolution du matériau sous sollicitation. On parle d'une manière générale « d'expériences résolues en temps ». Cette terminologie regroupe l'étude de phénomènes très différents. La réalisation de diagrammes de diffraction classiques de très bonne qualité avec une durée de mesure de quelques secondes a permis par exemple il y a une dizaine d'années de comprendre en direct l'évolution structurale associée à la prise du ciment. Les développements actuels concernent des mesures beaucoup plus rapides, leur durée pouvant se mesurer en nanosecondes⁽⁸⁾. En ouvrant la possibilité d'observer vraiment l'évolution structurale lorsqu'elle se produit, cette approche constitue actuellement un champ d'investigation majeur qui permet de revisiter, notamment en science des matériaux, de très nombreuses considérations.

Notes et références

- (1) Cette terminologie définit l'étude par diffraction des rayons X d'un ensemble de cristaux qui vont diffracter de façon indépendante les uns des autres. On parle parfois de « diffraction de poudres » ; cette appellation issue de la langue anglaise est impropre car la plupart des objets polycristallins ne sont pas pulvérulents.
 - (2) Il est naturellement tout à fait possible d'imaginer des échantillons polycristallins au sein desquels l'orientation des cristaux n'est pas aléatoire : on parle de matériaux texturés. L'étude de ce type d'échantillon – étude de texture – implique l'usage d'instruments adaptés dont la conception est à mi-chemin entre celle des diffractomètres pour monocristaux et celle de ceux destinés à l'étude d'échantillons polycristallins d'orientation aléatoire ; ces aspects ne seront pas développés ici. Les lecteurs intéressés par les études de texture peuvent se référer à l'ouvrage publié récemment par D. Chateigner [6].
 - (3) On peut remarquer que si la mesure est faite avec un détecteur plan et que l'on réalise ensuite une intégration radiale, on obtient la même chose.
 - (4) Nous avons plus haut restreint le champ de nos considérations à la description des diffractomètres fonctionnant en dispersion angulaire. Dans ce cadre, la résolution angulaire est l'évolution avec l'angle de diffraction de la largeur de la fonction d'appareil qui correspond à la largeur des raies de diffraction d'un échantillon polycristallin parfait.
 - (5) C'est ce pourquoi on parle parfois de « chambres de Debye-Scherrer ». Cette terminologie n'a plus de raison d'être et en tout état de cause, il s'agit dans tous les cas de diffractomètres.
 - (6) Dans certains cas, l'échantillon est fixe et c'est la source et le détecteur qui tournent en sens inverse : on parle alors de configuration θ - θ . Ceci ne change absolument en rien les considérations développées ici.
 - (7) La plupart des sources de rayonnement synchrotron ont développé ou développent au moins une ligne microfaisceaux. La taille des plus petits faisceaux utilisables diminue continuellement. Les plus petites valeurs sont actuellement de quelques dizaines de nanomètres (50 nm actuellement sur la ligne ID13 à l'ESRF).
 - (8) Les mesures actuelles les plus rapides ont des durées de quelques centaines de femtosecondes. L'apparition des sources laser à électrons libres conduit à des durées de mesure qui peuvent être de l'ordre de la femtoseconde. Il s'agit cependant dans ces deux cas de mesures de diffraction sur monocristaux.
- [1] Friedrich W., Knipping P., Laue M., Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, publié d'abord dans *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften* en juin 1912, puis repris dans *Ann. Phys.*, **1913**, 41, p. 971.
 - [2] Debye P., Scherrer P., Interferenzen an regellos orientierten Teichen im Röntgenlicht, *Physikalische Zeitsch.*, **1916**, 17, p. 277.
 - [3] Hull A.W., The crystal structure of iron, Congrès annuel de l'Am. Phys. Soc., oct. **1916** ; Hull A.W., A new method of X-ray crystal analysis, *Phys. Rev.*, **1917**, 10, p. 661.
 - [4] Guinebretière R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure*, Hermes Science Publ., Londres, **2006** ; Guinebretière R., *X-ray diffraction on polycrystalline materials*, ISTE Ltd, Londres, **2007**.
 - [5] Bragg W.L., The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1912**, 17, p. 43.
 - [6] Chateigner D., *Combined Analysis*, ISTE Ltd, Londres, **2010**.
 - [7] Masson O., Guinebretière R., Dauger A., Reflection Debye-Scherrer powder diffraction with flat plate sample using CPS 120 INEL: d-spacing accuracy and Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.*, **1996**, 29, p. 540.
 - [8] Boule A., Masson O., Guinebretière R., Lecomte A., Dauger A., A high resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, p. 606.
 - [9] Seemann N., Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver, *Ann. Phys.*, **1919**, 53, p. 455.
 - [10] Bohlin H., Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver, *Ann. Phys.*, **1920**, 61, p. 421.
 - [11] Guinier A., Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intense avec un rayonnement monochromatique, *C.R. Acad. Sci.*, **1937**, 204, p. 1115.
 - [12] Wassermann G., Wiewiorsky J., Über ein Geiger-Zählrohr-Goniometer nach dem Seemann-Bohlin Prinzip, *Z. Metallk.*, **1953**, 44, p. 567.
 - [13] Stahl K., The Huber G670 imaging-plate Guinier camera tested on beamline I711 at the MAX II synchrotron, *J. Appl. Crystallogr.*, **2000**, 33 p. 394.
 - [14] Brentano J.C.M., Sur un dispositif pour l'analyse spectrographique de la structure des substances à l'état de particules désordonnées par les rayons Röntgen, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **1919**, p. 550.
 - [15] Bragg W.L., The specular reflection of X-ray, *Nature*, **1912**, 90, p. 410.
 - [16] Bragg W.H., Application of the ionisation spectrometer to the determination of the structure of minute crystals, *Proc. Phys. Soc. London*, **1921**, 33, p. 222.
 - [17] Soler W., A new precision X-ray spectrometer, *Phys. Rev.*, **1924**, 24, p. 158.
 - [18] Reiss C.A., The RTMS technology: dream or reality?, *Newsletter of the Commission on Powder Diffraction of the International Union of Crystallography*, **2002**, 27, p. 21.
 - [19] Guinebretière R., Boule A., Masson O., Dauger A., Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials, *Powder Diffraction*, **2005**, 20, p. 294.
 - [20] Dickerson M.B., Pathak K., San Dhage K.H., Snyder R.L., Balachandran U., Ma B., Blaugher R.D., Bhattacharya R.N., Application of 2D detector in X-ray analysis, *Adv. X-Ray Anal.*, **2002**, 45, p. 338.
 - [21] Tamura N., MacDowell A.A., Spolenak R., Valek B.C., Bravman J.C., Brown W.L., Celestre R.S., Padmore H.A., Batterman B.W., Patel J.R., Scanning X-ray microdiffraction with submicrometer white beam for strain/stress and orientation mapping in thin films, *J. Synchr. Rad.*, **2003**, 10, p. 137.
 - [22] Ulrich O., Biquard X., Bleuet P., Geaymond O., Gergaud P., Micha J.S., Robach O., Rieutord F., A new white beam X-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, *Rev. Sci. Instrum.*, **2011**, 82, p. 033908.



René Guinebretière

est enseignant-chercheur au laboratoire Science des procédés céramiques et de traitements de surface à l'École nationale supérieure de céramique industrielle (ENSCI), Limoges*.

* ENSCI, SPCTS UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis, F- 87068 Limoges.
Courriel : rene.guinebretiere@unilim.fr

Retrouvez-nous en ligne !

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

l'actualité chimique
LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE