

La microdiffraction Laue

Jean-Sébastien Micha^(1,2) (jean-sebastien.micha@cea.fr) et Odile Robach^(1,3)

(1) CRG-IF BM32 beamline, ESRF, 71 av. des Martyrs, 38043 Grenoble Cedex 9

(2) Université Grenoble Alpes, UMR SPPrAM, CEA-INAC, 17 av. des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

(3) Université Grenoble Alpes, CEA-INAC/SP2M, 17 av. des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex

La diffraction d'un faisceau de rayons X polychromatique, intense et microfocalisé, est employée pour réaliser des cartographies des orientations et des déformations dans des matériaux hétérogènes tels que les polycristaux ou les monocristaux présentant des défauts.

L'instrument de microscopie à rayons X présenté, ouvert aux utilisateurs extérieurs, est particulièrement adapté à la caractérisation locale des microstructures, en s'appuyant de manière non destructive sur la diffraction des rayons X, extrêmement sensible à l'ordre et à l'orientation cristallins. Cet instrument est employé dans de nombreux domaines scientifiques, aussi bien appliqués que fondamentaux.

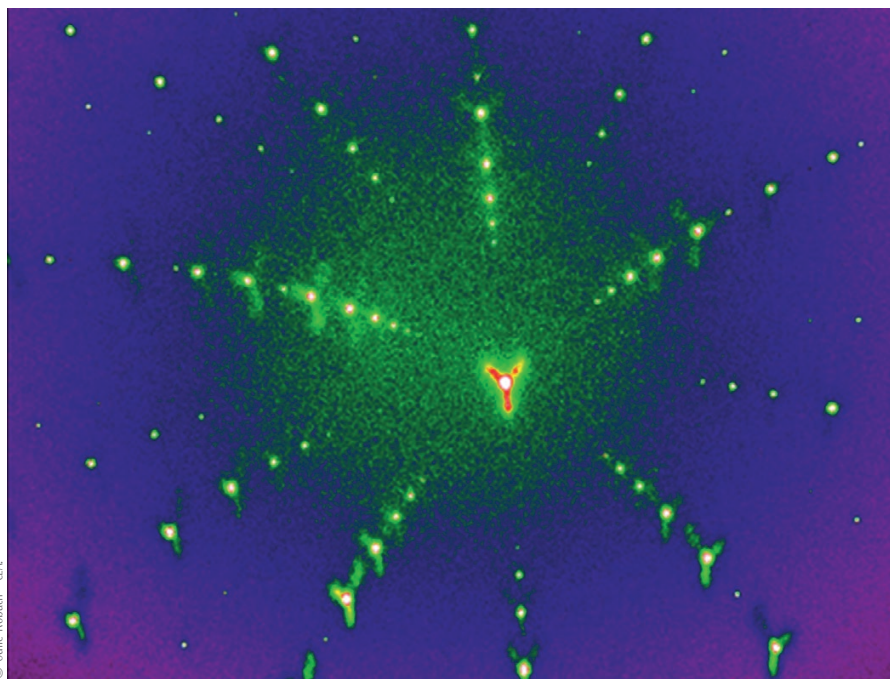
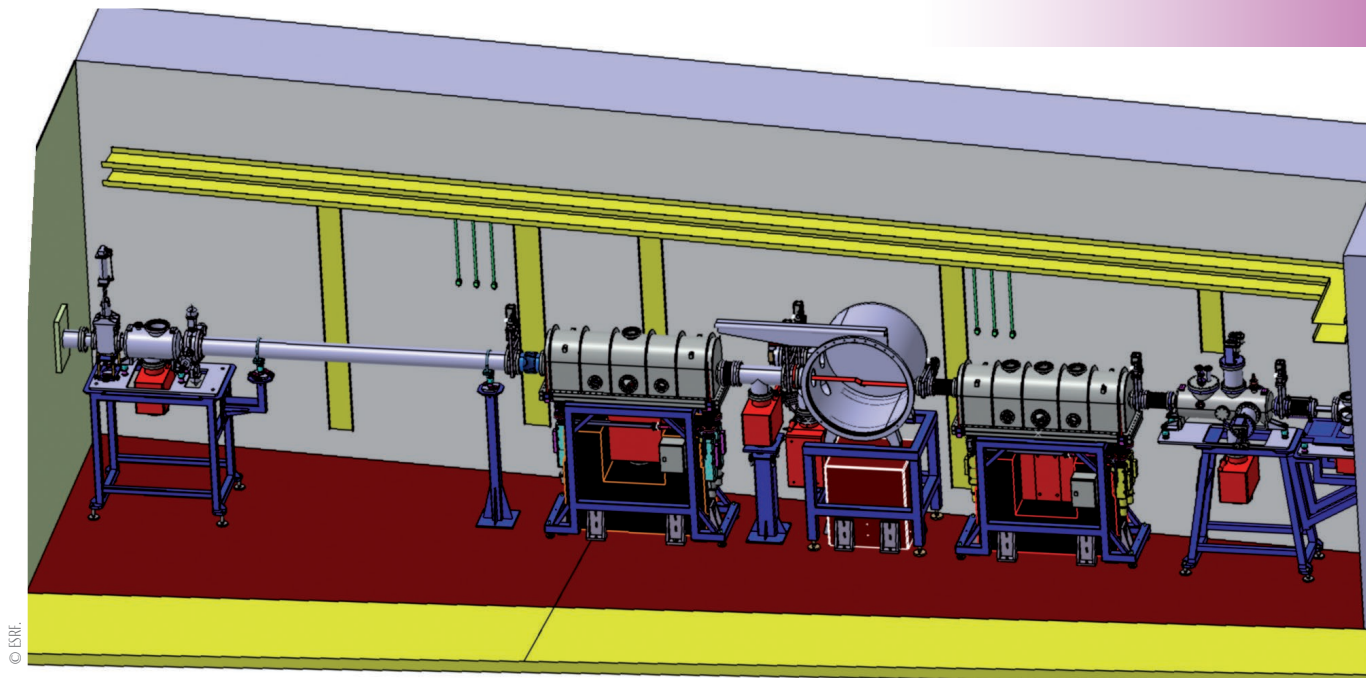


Diagramme de microdiffraction Laue d'un cristal de UO_2 , obtenu sur la ligne de lumière BM32 de l'ESRF.

C'est à la diffraction dite de « Laue » (voir glossaire, p. 28) – i.e. en faisceau polychromatique (blanc) – que l'on doit au début du siècle dernier, la première mise en évidence du réseau atomique au sein des cristaux. Par la suite, elle a été vite reléguée au rang de méthode de pré-orientation d'un cristal pour une caractérisation par diffraction en faisceau monochromatique. Depuis plusieurs années, elle retrouve un regain d'intérêt grâce à une utilisation optimale des sources synchrotrons de rayons X (sur aimant de déviation ou sur onduleur), qui fournissent un faisceau à la fois intense, polychromatique (sur une bande passante en longueur d'onde suffisamment large) et de taille inférieure au micromètre. La microdiffraction Laue est une technique qui permet la construction de cartographies d'orientations des grains dans un polycristal ou dans un monocristal hétérogène (par exemple comportant des défauts).

Principe

La ligne de lumière française CRG-IF BM32 à l'ESRF (Grenoble) accueille les utilisateurs pour déterminer la microstructure locale dans les polycristaux, avec une résolution latérale submicrométrique [1] : $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Une cartographie est réalisée en déplaçant l'échantillon, de manière à révéler la nature et l'orientation de chaque grain. L'emploi des rayons X pour déterminer l'orientation locale des plans cristallins présente des avantages. D'une part, la préparation de surface est beaucoup moins exigeante que pour l'EBSD (voir article, p. 80), mais du fait de la taille latérale de sonde plus large, la limite d'écroutissage acceptable est de l'ordre de $10 \text{ mrad}/\mu\text{m}$ (gradient d'orientations), au-delà de laquelle on observe un élargissement trop important des taches, ce qui dégrade la précision de mesure de leur position. Un autre intérêt



© ESRF

Schéma de la ligne de lumière BM32 de l'ESRF (Grenoble). De droite à gauche, dans la direction du faisceau de rayons X incident : atténuateur du faisceau et fentes de collimation ; miroir focalisant n°1 ; monochromateur ; miroir focalisant n°2 ; fentes de collimation micrométriques.

par rapport à l'EBSA est que les isolants peuvent être aussi bien étudiés que les métaux. Enfin, si la qualité cristalline est suffisante (faible densité de défauts correspondant à des taches de diffraction circulaires), l'état de déformation de la maille cristalline par rapport à une maille de référence théorique ou expérimentale peut être évalué grâce à l'analyse des diagrammes de Laue. La géométrie de mesure expérimentale (déplacement du faisceau), comparée à l'EBSA, est très bien contrôlée (mais au prix de mesures plus longues) et permet d'atteindre une précision relative de l'ordre du dix-millième sur les composantes du tenseur de déformation.

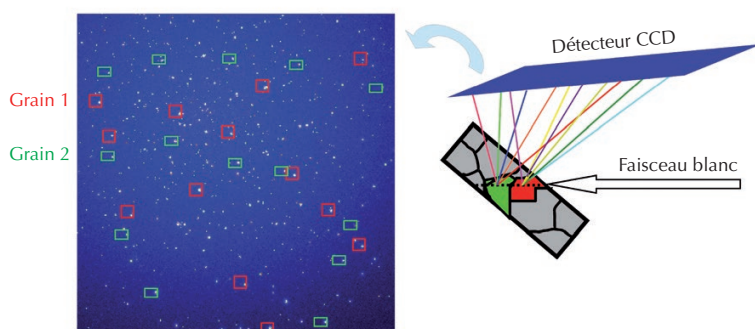
La précision des informations structurales obtenues par microdiffraction Laue repose directement sur la mesure des

angles de diffraction correspondant à chaque tache composant le diagramme de Laue enregistré sur un détecteur plan. La position et l'orientation du détecteur par rapport à l'échantillon et à la direction du faisceau incident sont déterminées à l'aide du diagramme de Laue d'un cristal non déformé connu (par exemple un "wafer" de germanium).

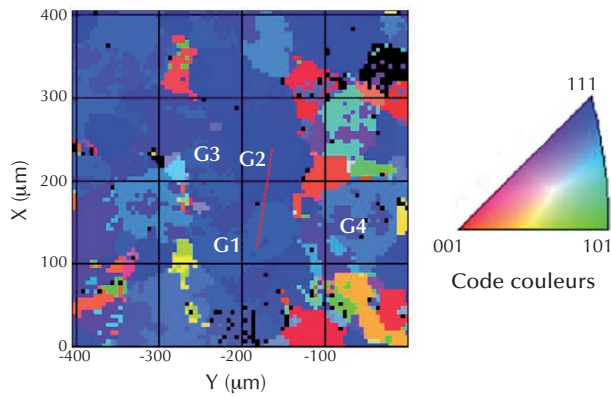
Dans le cas où le faisceau incident traverse un seul grain, la position absolue des taches de diffraction est directement reliée à l'orientation du cristal (fig. 1). L'indexation du diagramme fournit la correspondance entre chaque tache et une direction du réseau réciproque (donnée par les indices de Miller nh , nk , nl). La mesure fine des écartements angulaires entre taches permet ensuite de déterminer l'orientation et cinq des six paramètres

de la maille cristallographique : deux rapports de longueurs (b/a , c/a) et les trois angles (α , β , γ). Le dernier et sixième paramètre correspond au volume de la maille. Il n'est pas directement accessible à partir du diagramme de Laue, mais il suffit de mesurer précisément l'énergie des photons qui contribuent à une tache de Laue. Pour cela, on balaye finement l'angle d'un monochromateur (lame de diamant) fonctionnant en transmission, préalablement calibré et inséré sur le trajet des rayons X, autour d'une valeur prédite par l'indexation du diagramme de Laue avec une maille élémentaire du même matériau non déformé. Ceci permet au cristallographe d'obtenir simultanément la totalité des six paramètres de maille, et au mécanicien d'en déduire le tenseur complet des déformations, puis celui des contraintes à partir des valeurs des constantes élastiques du matériau étudié. Pour les grains situés en surface, la détermination du tenseur complet des contraintes peut même être accélérée sans mesures d'énergie, en combinant le tenseur déviatorique des déformations et l'hypothèse mécanique de surface libre à contrainte normale nulle.

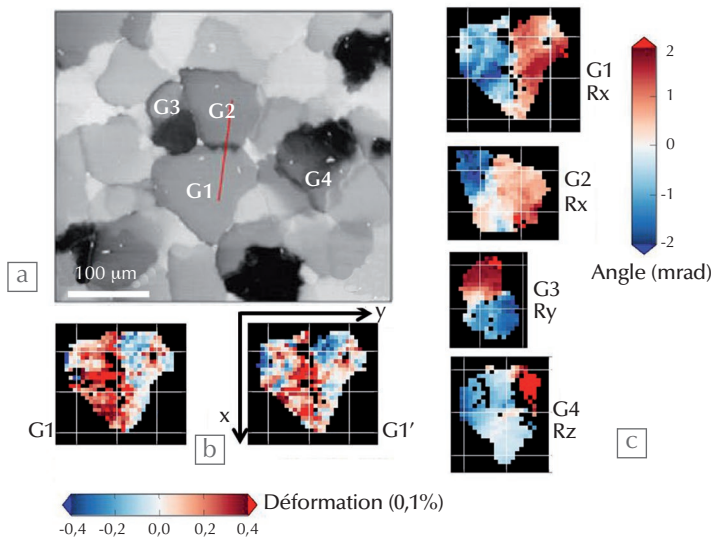
Grâce au pouvoir de pénétration des rayons X, il est fréquent de sonder plusieurs cristaux présents sur le trajet du faisceau incident, ce qui engendre une superposition de diagrammes de Laue. Plusieurs cristaux peuvent ainsi être indexés. La position de chacun d'eux en profondeur peut être obtenue par le masquage de plusieurs faisceaux diffractés



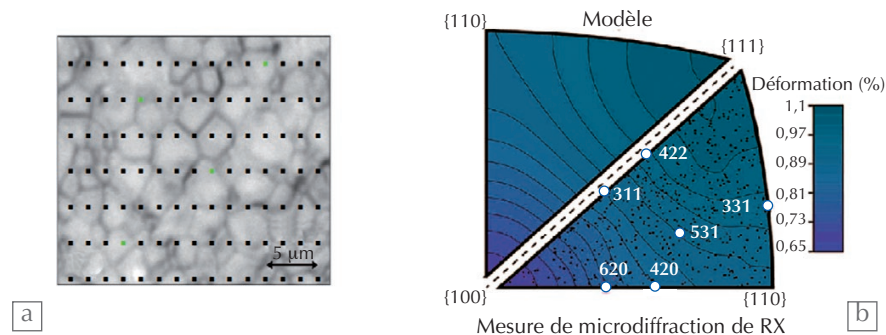
1. Principe de la microdiffraction Laue. Un faisceau blanc micro-focalisé illumine un polycristal, produisant un grand nombre de taches sur un détecteur plan CCD. L'image enregistrée (à gauche de la figure) est formée par la superposition des diagrammes de Laue correspondant à chaque grain traversé par le faisceau incident. Chaque faisceau diffracté possède une énergie (donc une longueur d'onde) propre et provient de la réflexion de Bragg sur les plans réticulaires (h,k,l) d'un grain.



2. Cartographie d'orientations des grains dans un polycristal de CdTe (champ de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$). En chaque point est représentée l'orientation du premier grain reconnu par l'indexation automatique. Les couleurs indiquent l'orientation des plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon, selon le code couleurs de l'image de droite. La majorité des grains sont orientés avec les plans (111) parallèles à la surface.



3. Cartographies obtenues sur le polycristal de CdTe de la figure 2. (a) Rendement de courant induit par faisceau d'électrons (EBIC), montrant des régions sombres à fort rendement électronique [2]. (b) Composante locale de cisaillement xy du déviateur des déformations (échelle de couleur en unité 0,1%) dans deux grains superposés, G1 et sa macle G1', indexés séparément. (c) Déviation angulaire (mrad) par rapport à l'orientation moyenne du grain (pour les quatre grains G1, G2, G3 et G4 étudiés), donnée pour chaque composante de rotation autour des axes X, Y, Z (X, Y dans le plan de la surface de l'échantillon).



4. Déformation de la surface d'un polycristal d' UO_2 implanté à l'hélium. (a) Image de la surface du polycristal, obtenue à l'aide d'un microscope optique, permettant de sélectionner les points où les clichés de Laue seront mesurés. (b) Intensité de la déformation normale à la surface du polycristal de la figure (a), en fonction de l'orientation des plans cristallins parallèles à cette surface (en projection stéréographique inverse). Le niveau de déformation obtenu en chaque point noir (correspondant au résultat du raffinement de l'orientation et de la déformation d'un grain) a été lissé (triangle inférieur) pour être comparé à celui issu du modèle (triangle supérieur) [3], grâce à un échantillon de plusieurs centaines de grains indexés automatiquement.

>>>

par un fil absorbant mobile proche de la surface. Dans le cas de grains épais, cette méthode fournit aussi les profils de variation de l'orientation et de la déformation avec la profondeur, donnant accès aux gradients de ces quantités.

Applications

Un microdiffractomètre Laue est donc un microscope à rayons X muni d'un mode de balayage de l'échantillon, permettant de réaliser de la diffraction sur monocristaux résolue spatialement. Il est possible de sélectionner des grains d'intérêt et de s'affranchir des effets de moyenne lorsque la taille de la sonde est très supérieure à celle des grains.

On peut, par exemple, étudier la relation entre les propriétés structurales des grains et leur orientation, déterminer la texture cristalline en fonction de la position du grain dans le matériau, ou obtenir la distribution d'orientation d'une assemblée de grains. De plus, aucune connaissance préalable de l'orientation ni aucun pré-réglage de celle-ci ne sont requis pour déterminer les grandeurs structurales locales, à la différence de la diffraction conventionnelle en faisceau monochromatique, ce qui facilite l'étude de matériaux complexes, réels ou encapsulés.

Ainsi, les informations provenant des mesures de microdiffraction Laue apportent des éléments de compréhension et de contrôle dans de multiples disciplines scientifiques : métallurgie des alliages polycristallins (cartographie à l'échelle microscopique du champ de déformation/contrainte pour comprendre le comportement mécanique macroscopique), échantillons du patrimoine culturel (identification de phases), matériaux pour l'énergie ou la microélectronique (mesures des contraintes pour la fiabilité après élaboration du matériau et en fonctionnement). Des expériences *in situ* peuvent être menées : suivi de l'évolution des orientations au sein d'une piste en cuivre dans un microcircuit de cuivre en fonction de la température ou de la densité de courant le traversant (électromigration), apparition réversible d'une nouvelle phase métallique dans un alliage superélastique à mémoire de forme en cours de traction, localisation et nature des défauts cristallins (dislocations, macles...) lors d'un test mécanique (compression, traction ou flexion) sur un micropilier, près d'un joint de grain ou dans un polycristal...

Le contrôle de l'orientation des grains dans un polycristal permet de mieux comprendre ses propriétés mécaniques et physiques. Par exemple, la maîtrise des conditions de croissance et de la microstructure des polycristaux de semi-conducteurs détermine l'efficacité des détecteurs solides à rayons X ou des cellules photovoltaïques. Dans le cas de la croissance de polycristaux de CdTe (grains texturés $\langle 111 \rangle$, fig. 2) [2], les performances des dispositifs électroniques sont limitées par la présence de joints de grains dégradant les propriétés électroniques du semi-conducteur et le transport des charges. Les mesures de cartographies d'orientations par microdiffraction font même apparaître des sous-joints de grain (fig. 3b-c) que l'on peut, pour certaines orientations, corrélérer avec un saut du rendement électronique mesuré par EBIC (Electron Beam Induced Current) (fig. 3a).

Un autre exemple (fig. 4) [3] illustre la nécessité d'une approche locale pour comprendre le comportement mécanique d'un polycristal sollicité dans une certaine direction. L'implantation d'hélium dans un polycristal d' UO_2 (combustible nucléaire) permet de reproduire le comportement mécanique de la céramique sous l'effet du bombardement des produits issus de la fission en cours de fonctionnement du réacteur, ou pendant le stockage du combustible à moyen terme. La partie supérieure des grains gonfle sous la contrainte mécanique exercée par la couche très désordonnée enfouie sous la surface. Grâce à l'analyse de plusieurs centaines d'images, le niveau de déformation normale à la surface se révèle très important (de l'ordre de 1%), accrue pour les grains orientés $\langle 111 \rangle$, et varie en fonction de l'orientation en très bon accord avec les modèles tenant compte

de l'anisotropie du matériau (constantes d'élasticité) (fig. 4b). La détermination de la dépendance du gonflement volumique de l' UO_2 avec l'orientation ainsi obtenue peut être mise à profit pour améliorer les modèles de fiabilité et d'usure du combustible. ■

Références

- 1• O. Ulrich *et al.*, "A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility", *Review of Scientific Instruments* **82** (2011) 033908.
- 2• V. Consonni *et al.*, "Local band bending and grain-to-grain interaction induced strain nonuniformity in polycrystalline CdTe films", *Phys. Rev. B* **89** (2014) 035310.
- 3• A. Richard *et al.*, "Multi-scale X-ray diffraction study of strains induced by He implantation in UO_2 polycrystals", *Nucl. Instr. Meth. B* **326** (2014) 251-255.