



HAL
open science

**Diffraction des rayons X en réflexion sous incidence fixe.
Mise en œuvre d'un détecteur courbe à localisation
(CPS 120 Inel)**

René Guinebretière, Olivier Masson, M. Silva, A. Fillion, J. Surmont, A.
Dauger

► **To cite this version:**

René Guinebretière, Olivier Masson, M. Silva, A. Fillion, J. Surmont, et al.. Diffraction des rayons X en réflexion sous incidence fixe. Mise en œuvre d'un détecteur courbe à localisation (CPS 120 Inel). Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-111-C4-121. 10.1051/jp4:1996411 . jpa-00254294

HAL Id: jpa-00254294

<https://hal.science/jpa-00254294>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Diffraction des rayons X en réflexion sous incidence fixe. Mise en œuvre d'un détecteur courbe à localisation (CPS 120 Inel)

R. Guinebretière, O. Masson, M.C. Silva, A. Fillion, J.P. Surmont et A. Dauger

Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, URA 320 du CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 47-65 avenue A. Thomas, 87065 Limoges, France

Résumé: Nous avons réalisé un montage de diffraction des rayons X, destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins, équipé d'un détecteur courbe à localisation. La géométrie de ce montage conduit à la réalisation de diagrammes de diffraction sous incidence fixe. L'angle d'incidence, réglable au millième de degré, varie d'une dizaine de degrés lorsqu'il s'agit de caractériser des échantillons massifs à quelques centièmes de degré pour l'étude de couches minces. L'objet du travail présenté ici est de montrer que ce montage permet d'obtenir des diagrammes d'une qualité comparable à celle observée en réflexion symétrique (Bragg Brentano).

Après une analyse du problème spécifique du positionnement de l'échantillon, nous montrons les résultats obtenus sur ce montage en ce qui concerne d'une part la mesure des paramètres de maille sur un échantillon standard international et d'autre part l'affinement structural de type Rietveld d'une zircone monoclinique qui a servi d'échantillon pour une campagne internationale de la commission de diffraction sur poudre. Nous utilisons ensuite cet équipement pour étudier trois problèmes différents de caractérisation des matériaux.

Abstract: We have realized an X-ray diffraction apparatus equipped with a Curved Position Sensitive Detector to characterize flat plate polycrystalline samples. Diffraction patterns are obtained under constant incidence angles ranging from about ten degrees for bulk samples to a few 10^{-2} degree to characterize thin films. The aim of this work is to show that such an arrangement allows to obtain diagrams with about the same quality as the symmetrical diffraction setting (Bragg Brentano).

After a discussion about the specific influence of sample positioning on the d-spacing accuracy, we show the results obtained in the case of cell parameters measurement (NBS silicon standard) and on the other hand, in the case of on the structural Rietveld refinement of a monoclinic zirconia standard powder. Then we utilize this equipment to study three different problems in materials characterization.

1 INTRODUCTION.

Depuis plusieurs décennies la plupart des montages de diffraction sur échantillons polycristallins utilisés par les radiocristallographes et les cristallographes sont de type Bragg-Brentano. Cette géométrie à focalisation approchée permet notamment l'obtention de très bonnes résolutions angulaires sur des appareillages de laboratoire. Ces montages imposent toutefois que l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon soit variable (toujours égal à θ).

Certains auteurs ont montré qu'une incidence fixe peut permettre un accroissement sensible de l'intensité diffractée [1]. D'autre part, lorsque l'échantillon présente des hétérogénéités

d'épaisseur à l'échelle de la profondeur de pénétration des rayons X, l'incidence du faisceau ne peut plus être variable car les intensités des différents pics diffractés par un même échantillon ne seraient plus comparables. La caractérisation des couches minces constitue naturellement une illustration de ce dernier point.

Les montages Seemann-Bohlin sont à incidence fixe et permettent d'étudier les échantillons en réflexion, cependant ils se prêtent mal à l'utilisation de détecteurs à localisation. Les montages de type Debye-Scherrer, avec l'échantillon au centre du cercle de détection, peuvent a priori être utilisés avec des échantillons plans sous incidence fixe. Les développements récents des détecteurs courbes à localisation (CPSD) offrent une solution élégante pour la réalisation de tels équipements.

Ces détecteurs ont été essentiellement utilisés sur des montages avec des échantillons pulvérulants en capillaire. Les problèmes liés à la calibration angulaire du détecteur ont été résolus notamment à l'Institut des Matériaux de Nantes [2] et de nombreux auteurs ont montré que cette géométrie permet la réalisation de diagrammes d'excellente qualité, compatibles avec des affinements structuraux de Rietveld [3-5].

Nous avons réalisé un montage de diffraction pour échantillons plans, équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS120). Le travail présenté ici a pour objet d'une part de montrer que cet équipement permet l'obtention de diagrammes présentant une très bonne précision angulaire et d'autre part d'illustrer cette qualité par la caractérisation de différents types d'échantillons rencontrés en science des matériaux.

- des poudres nanocristallines de ZrO_2 obtenue par voie sol-gel ou nous avons mesuré par simulation de Rietveld la taille des grains et les microcontraintes
- un matériau composite massif spinelle-zircone ($MgAl_2O_4 - ZrO_2$) pour lequel nous avons étudié les microcontraintes résiduelles
- des couches minces de ZrO_2 sur monocristaux de MgO où nous avons étudié les relations d'épitaxie.

2 DESCRIPTION DU MONTAGE DE DIFFRACTION.

Le porte échantillon, placé au centre du détecteur courbe, est équipé d'une rotation dont l'axe est contenu dans le plan de l'échantillon et qui permet de choisir l'angle d'incidence. Sur cette rotation, une translation permet d'amener l'échantillon sur l'axe du montage qui intersecte le faisceau X. Une deuxième rotation montée sur cette translation et dont l'axe est perpendiculaire à la surface de l'échantillon permet de limiter, ou d'étudier, les effets de texture dans le plan. Pour l'étude de couches orientées, deux berceaux concentriques sont placés sur cette dernière rotation. Ils permettent d'amener la surface du dépôt strictement perpendiculaire à l'axe de rotation dans le plan.

Nous avons réalisé deux versions de ce montage. Les échantillons de poudres nanométriques de zircone ont été caractérisés à l'aide d'un faisceau X convergent issu d'un monochromateur courbe de quartz à grande focale. Cette

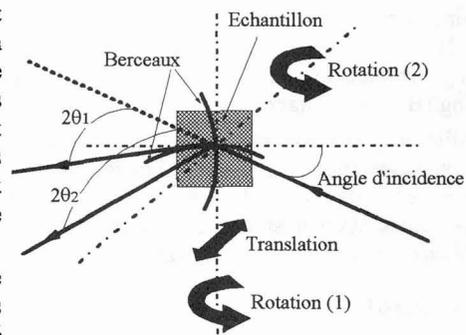


Figure 1: schéma de principe du porte échantillon.

Figure 1. schematic of sample holder

géométrie pseudo parallèle permet d'obtenir une intensité très importante et les diagrammes ont été réalisés dans ce cas en 30 minutes.

Les pastilles massives de matériaux composites spinelle-zircone ainsi que les couches épitaxiées de zircone sur monocristaux de MgO ont été étudiées avec un faisceau strictement parallèle issu d'un monochromateur à quatre réflexions sur deux cristaux de germanium rainurés. Cette situation permet, comme nous le verrons, d'obtenir une résolution très élevée. On peut en effet noter que de par son principe le détecteur courbe à localisation ne peut pas être placé sur le cercle de focalisation, la seule façon d'obtenir des raies fines en réflexion dissymétrique est donc d'avoir un faisceau incident parallèle très fin.

Cette dernière situation induit toutefois une très forte diminution de l'intensité incidente. Nous avons donc utilisé un générateur à anode tournante équipé d'un foyer thermique d'une taille de $0,2 \times 2 \text{ mm}^2$. Les dimensions du faisceau X linéaire issu du monochromateur et arrivant sur l'échantillon sont alors de $0,02 \times 2 \text{ mm}^2$ sans aucune adjonction de fente. Dans le premier cas la source de rayons X est un tube scellé classique avec une anticathode de cuivre.

3 RESULTATS.

L'une des difficultés les plus couramment rencontrées avec ce montage utilisant un détecteur courbe et des échantillons plans est la mauvaise qualité des diagrammes liée à une erreur importante de mesure de la position des raies diffractées. Nous avons développé une analyse théorique et expérimentale des différentes composantes de cet effet, nous reprenons ici les principaux résultats de cette étude.

3.1 Position angulaire des raies de diffraction et positionnement de l'échantillon.

Comme le montre la figure 2, lorsque l'échantillon n'est pas au centre du montage, défini par l'intersection du faisceau incident et de l'axe du détecteur, les raies diffractées sont décalées d'une quantité $\Delta 2\theta$:

$$\Delta 2\theta_{\alpha} = -\frac{180s}{\pi R \sin \alpha} \sin 2\theta_{th}$$

L'écart $\Delta 2\theta$ augmente de façon considérable lorsque l'angle d'incidence, α , diminue. Ainsi, pour une erreur de positionnement $s=0,05 \text{ mm}$, $(\Delta 2\theta)_{\max}=0,07^{\circ}$ pour $\alpha=10^{\circ}$ et $0,13^{\circ}$ pour $\alpha=5^{\circ}$, alors que cette même erreur induit un décalage de seulement $0,02^{\circ}$ pour un montage symétrique. L'utilisation d'une géométrie en réflexion dissymétrique constitue donc de ce point de vue un handicap intrinsèque.

Par ailleurs, l'utilisation d'un détecteur courbe à localisation impose une calibration préalable. Nous ne reviendrons pas sur ce problème qui a été résolu par d'autres auteurs [2] mais il importe de remarquer que l'utilisation d'un échantillon témoin induit, au delà du problème exposé au paragraphe précédent, que cet échantillon doit être situé au même endroit que l'échantillon à étudier. Le problème devient donc celui de la reproductibilité de positionnement des différents échantillons.

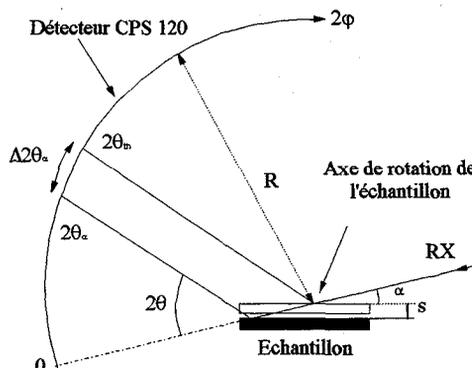


Figure 2: influence du décalage de position de l'échantillon sur la position des raies diffractées.

Figure 2. influence of sample position on the diffracted lines location.

Nous avons développé une méthode qui permet de placer l'échantillon exactement au centre du montage. En appliquant cette technique d'une part à l'échantillon à étudier et d'autre part à l'échantillon de calibration, nous avons pu placer ces deux échantillons au même endroit.

Si l'on considère un échantillon qui n'est pas positionné au centre du montage, et si l'on réalise, sous des angles d'incidence, α_1 et α_2 , différents deux diagrammes de diffraction de cet échantillon. La position de chacune des raies diffractées présentera entre les deux diagrammes un décalage lié à l'écart, s , entre la position de l'échantillon et le centre du montage. Ce décalage est donné par la relation suivante:

$$\Delta 2\theta = \Delta 2\theta_{\alpha_1} - \Delta 2\theta_{\alpha_2} = -\frac{180s}{\pi R} \left(\frac{1}{\sin \alpha_2} - \frac{1}{\sin \alpha_1} \right) \sin 2\theta_{\alpha_1 \text{ ou } \alpha_2}$$

Le positionnement correct des échantillons est donc obtenu selon la procédure suivante:

- > réalisation de deux diagrammes sous des incidences différentes
- > simulation pic par pic des raies obtenues
- > détermination de la valeur de s par régression linéaire entre les valeurs de $\Delta 2\theta$ en fonction de $\sin 2\theta$

Afin de valider cette technique, nous l'avons appliquée d'une part pour mesurer précisément le paramètre de maille du silicium NBS et d'autre part pour réaliser l'étude structurale par la méthode de Rietveld d'un échantillon dont la structure a été établie par ailleurs. Dans les deux cas la calibration du détecteur a été réalisée à l'aide du diagramme de diffraction du composé $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [6] qui est le composé de référence proposé par M.Evain et ses collaborateurs. Le positionnement de cet échantillon a été obtenu comme décrit précédemment.

3.1.1 Mesure du paramètre de maille du silicium.

Ce test a été réalisé à l'aide d'un échantillon standard de silicium commercialisé par le National Institut of Standards and Technology et référencé SMR640b. Deux diagrammes réalisés respectivement sous des incidences de 10 et 20°, avec une durée d'exposition de 5 minutes ont permis de positionner l'échantillon selon la procédure décrite au paragraphe précédent. Nous avons ensuite après correction du décalage s mesuré, réalisé un nouveau diagramme sous une incidence de 10° avec une durée d'exposition de 30 minutes.

Nous avons comparé les positions des raies observées à celles mentionnées par le NIST. L'erreur moyenne est égale à $\langle |\Delta 2\theta| \rangle = 0,006$, cette valeur est très faible et même inférieure à celle obtenue par Deniard, Evain, Barbet et Brec [7] avec un porte échantillon capillaire. L'affinement de paramètre de maille a permis d'obtenir une valeur très proche de celle proposée par le NIST sans qu'aucune correction d'erreur systématique ne soit nécessaire. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau suivant:

| <i>hkl</i> | Position des pics NIST | Position mesurées | Différence | Paramètre de maille | |
|------------|------------------------|-------------------|------------|---------------------|----------------|
| | | | | valeur NIST | valeur affinée |
| 111 | 28,442° | 28,442° | 0,000 | | |
| 220 | 47,303 | 47,306 | +0,003 | | |
| 311 | 56,122 | 56,125 | +0,003 | | |
| 400 | 69,130 | 69,119 | -0,011 | 5,430940 (35) | 5,43092 (19) |
| 331 | 76,376 | 76,369 | -0,007 | | |
| 422 | 88,030 | 88,021 | -0,009 | | |
| 333 | 94,953 | 94,958 | +0,005 | | |
| 440 | 106,709 | 106,721 | +0,012 | | |

3.1.2 Mise en oeuvre d'une simulation structurale de Rietveld.

L'exploitation moderne des diagrammes de diffraction sur échantillon polycristallin fait de plus en plus appel à la simulation globale des spectres réalisés. Cette méthode proposée initialement pour réaliser des affinements structuraux [8] a permis de résoudre un grand nombre de structures et elle est depuis quelques années mise à profit pour d'autres études dont notamment les caractérisations nanostructurales (taille des grains et microdéformations). L'aptitude d'un appareillage à fournir un diagramme affiné selon la technique de Rietveld constitue dorénavant un test de qualité pour cet instrument.

Récemment, la commission internationale de diffraction sur poudre (CPD) a organisé une campagne internationale de tests visant à comparer les résultats obtenus par différents laboratoires sur l'affinement structural sur poudre de deux composés. Le premier produit testé a été PbSO_4 où les expérimentateurs ont reçu deux diagrammes l'un obtenu par diffraction des rayons X l'autre par diffraction des neutrons, il s'est alors agi de comparer les résultats suivant les logiciels et les stratégies d'affinement mise en oeuvre [9]. Le second test a porté sur la caractérisation de la variété monoclinique de la zirconie [10], chaque participant réalisant cette fois son propre diagramme. Après avoir contacté R.J.Hill nous avons obtenu la poudre de zirconie qui a servi à ce test.

Le diagramme a été réalisé sur l'appareil équipé du monochromateur courbe, l'échantillon étant positionné comme nous l'avons explicité et la durée d'exposition étant de 30 minutes. L'utilisation d'un détecteur à localisation induisant un pas de mesure variable, les diagrammes de diffraction ont préalablement à leur simulation été transformés par interpolation polynômiale pour être à pas constant. La simulation structurale a ensuite été réalisée à l'aide du logiciel Fullprof développé par Rodriguez-Carvajal [11]. Le diagramme simulé est reporté figure 3. Les profils de raie ont été correctement simulés par des fonctions pseudo-Voigt sans aucun paramètre de dissymétrie même aux faibles angles

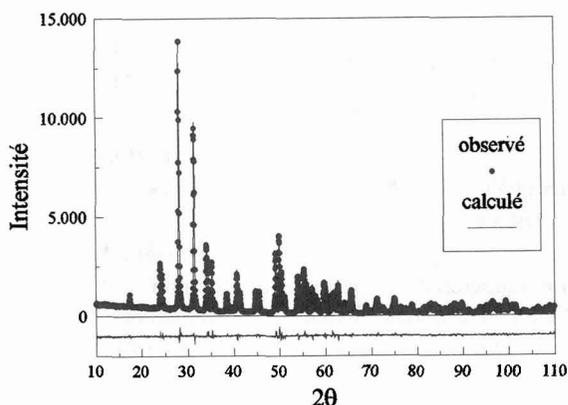


Figure 3: simulation structurale du diagramme de la zirconie monoclinique.

Figure 3. structural refinement of the monoclinic zirconia pattern.

Les caractéristiques structurales obtenues sont reportées dans la tableau 2, ou elles sont mises en parallèle avec les valeurs mesurées lors du test international [10].

| | Résultats de notre étude | | Résultats du test international | | | |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|---------------|------------|
| | Valeur obtenue | Ecart à la valeur moyenne | Intervalle | Valeur moyenne | | |
| Zr | a (Å) | 5,14366(16) | 0,00234 | 5,1412-5,1578 | 5,146 (2) | |
| | b (Å) | 5,20942(16) | 0,00218 | 5,2062-5,2136 | 5,2116 (3) | |
| | c (Å) | 5,30999(17) | 0,00301 | 5,3084-5,3148 | 5,3130 (2) | |
| | β (°) | 99,21902(125) | 0,0028 | 99,218-99-227 | 99,222 (1) | |
| | x | 0,27541(14) | 0,00012 | 0,2743-0,2760 | 0,27553 (7) | |
| | y | 0,04017(11) | -0,00004 | 0,0391-0,0406 | 0,04013 (5) | |
| | z | 0,20855(14) | 0,00025 | 0,2085-0,2097 | 0,2088 (4) | |
| | O _I | x | 0,07177(96) | 0,00103 | 0,0676-0,0797 | 0,0728 (5) |
| | | y | 0,33370(92) | -0,0005 | 0,3302-0,3357 | 0,3332 (2) |
| | | z | 0,34595(91) | -0,00225 | 0,3369-0,3482 | 0,3437 (4) |
| O _{II} | x | 0,45142(95) | -0,00172 | 0,4434-0,4578 | 0,4497 (5) | |
| | y | 0,75781(77) | 0,00171 | 0,7538-0,7586 | 0,7561 (2) | |
| | z | 0,47541(119) | 0,00249 | 0,4620-0,4816 | 0,4779 (4) | |
| B | Zr | 0,407(22) | -0,177 | -0,30-2,73 | 0,23 (8) | |
| | O _I | 1,002(120) | -0,412 | 0,23-2,39 | 0,59 (9) | |
| | O _{II} | 0,985(124) | -0,335 | 0,16-2,76 | 0,65 (10) | |
| | | | | | | |

Tableau 2: valeurs mesurées des paramètres structuraux de la zirconite monoclinique.

La qualité de l'affinement réalisé est attestée par les valeurs prises par les différents facteurs de reliabilité:

$$R_p = 5,57 (\%) ; R_{wp} = 7,26 (\%) ; R_{exp} (\%) = 4,60 (\%) ; R_B = 2,52$$

Les caractéristiques structurales que nous avons mesurées sont toujours situées à l'intérieur des intervalles obtenus lors du test international. Elles sont d'une manière générale proches des valeurs moyennes calculées par R.J.Hill. Les écarts pour les positions du zirconium sont inférieurs à $25 \cdot 10^{-5}$ Å ce qui est très faible. Les écarts enregistrés pour les positions des anions sont plus élevés ce qui, comme l'a noté R.J.Hill, peut être relié au fait que les facteurs de diffusion de l'oxygène sont très faibles, les études par diffraction des neutrons donnent de ce point de vue de meilleurs résultats [10]. Enfin, les paramètres de maille diffèrent des valeurs moyennes d'au maximum 0,003 Å.

3.2 Applications.

3.2.1 Mesure de la taille et des microcontraintes dans des poudres nanométriques de zirconite, simulation de Rietveld.

La zirconite est un composé céramique qui a été très largement étudié durant ces vingt dernières années. En effet, la transition de phase entre les variétés tétragonale et monoclinique de cet oxyde se produit avec une forte variation de volume qui peut être mise à profit pour renforcer des céramiques structurales. Cette transformation martensitique de la phase tétragonale vers la variété stable monoclinique est directement liée à la taille des cristaux qui d'une manière générale doit être la plus faible possible.

La synthèse de zirconite par voie chimique permet d'obtenir des cristaux nanométriques de zirconite tétragonale. Nous avons réalisé des poudres de zirconite par séchage conventionnel de

gels polymériques d'alcoxyde de zirconium. La synthèse de ces gels obtenus par complexation du n-propoxyde de zirconium a déjà été décrite [12], l'étude présentée ici concerne la mesure de la taille des cristallites et l'estimation des microcontraintes présentes dans ces nanocristaux en fonction de la température de calcination de ces poudres.

Les diagrammes ont été obtenus avec une durée d'acquisition de 1 heure. Les mesures des tailles et des distorsions cristallographiques ont été réalisées par détermination de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Dans la plupart des cas les deux phases de la zirconite coexistent et il en résulte une forte superposition des raies, nous avons donc traité les diagrammes par simulation de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof. Les raies ont été modélisées par des pseudo-Voigt selon l'expression proposée par Thompson, Cox et Hasting [13]. Un exemple de simulation est reporté sur la figure 4.

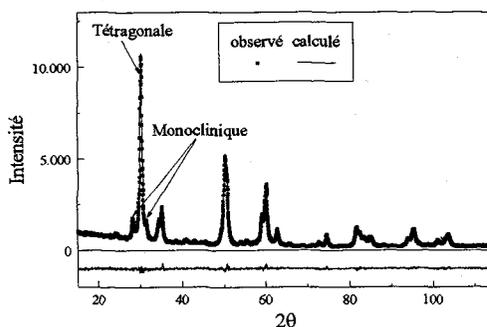


Figure 4: simulation du diagramme de diffraction d'un xérogel calciné durant 1 heure à 800°C.

Figure 4. structural refinement of the diffraction pattern of a xerogel fired for 1 hour at 800°C.

Afin d'extraire la contribution de l'échantillon à la largeur des raies de diffraction, nous avons estimé la largeur de la fonction d'appareil à partir d'un diagramme du silicium NBS. Les largeurs mesurées ont été interpolées par un polynôme de degré 2 en $\text{tg}\theta$ [14].

Nous avons reporté sur la figure 5 l'évolution des microdéformations en fonction de la taille des grains. Les tailles mesurées sont en bon accord avec les observations réalisées au microscope électronique en transmission. On observe un accroissement régulier de la taille des grains de zirconite tétragonale qui s'accompagne d'une décroissance des microcontraintes. Après un traitement thermique de 1 heure à 800°C, les cristaux ont un diamètre voisin de 25 nm et se transforment en zirconite monoclinique.

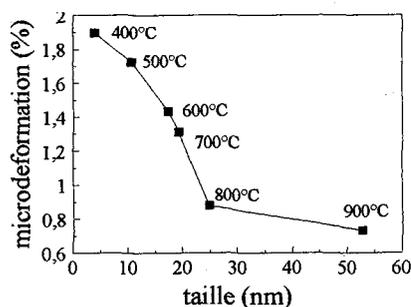


Figure 5: évolution des distorsions de réseau en fonction de la taille des grains.

Figure 5. microstrains évolution versus grain size.

Cette évolution conjointe de la taille et des microcontraintes a déjà été signalée par d'autres auteurs [15] et la taille de 25 nm peut être considérée comme la taille critique de transformation de la zirconite tétragonale.

3.2.2 Etude des microcontraintes résiduelles dans un composite spinelle-zirconite.

La synthèse de poudres nanométriques de zirconite peut être mise à profit pour réaliser des matériaux composites particuliers. Nous avons réalisé ce type de matériaux dans le système spinelle-zirconite [16] par enrobage de poudres micrométriques de spinelle par un précurseur de zirconite [17]. Cette méthode permet l'obtention d'une microstructure fine, les grains de zirconite

étant aussi bien intragranulaires qu'intergranulaire et de taille particulièrement faible (de 50 à 200nm).

Les caractéristiques mécaniques macroscopiques de ces composites peuvent être reliées à la présence de contraintes résiduelles au sein notamment des cristaux de zircon. Ces contraintes peuvent être de deux types. Lorsqu'elles sont uniformes elles entraînent des variations de paramètres de maille qui peuvent être quantifiées en suivant l'évolution de la position des raies. Lorsque, au contraire ces contraintes sont non uniformes, elles induisent des élargissements des raies de diffraction dont le centroïde conserve une position constante.

Plusieurs auteurs ont mesuré ces contraintes dans des composites alumine - zircon [18,19]. Le plus souvent ces auteurs utilisent la diffraction des neutrons qui permet de caractériser l'ensemble de l'échantillon, toutefois la diffraction des rayons X permet d'appréhender correctement le problème en mesurant ces effets à la surface de l'échantillon.

Nous avons mesuré par diffraction des rayons X, les contraintes non uniformes présentes dans des composites spinelle - zircon comportant des taux variables de zircon et densifiés par un traitement thermique de 1 heure à 1550°C. Les diagrammes ont été réalisés sur des échantillons massifs placés sur le montage équipé du monochromateur à quatre réflexions. En effet, comme nous l'avons signalé, ces microcontraintes seront estimées à partir de la mesure des largeurs de raie or l'effet recherché conduisant à des élargissements relativement faibles il importe d'utiliser l'appareillage présentant la meilleure résolution possible.

L'élargissement propre à l'appareil a été mesuré à l'aide du diagramme de diffraction d'une poudre de LaB_6 qui est le standard de profil de raie commercialisé par le NIST. Les largeurs de raie quantifiées par simulation pic par pic sont reportées figure 6. Ces largeurs, comprises entre 0,05 et 0,1°, sont très faibles et attestent donc des bonnes caractéristiques de l'appareil.

Les raies de diffraction de la phase spinelle ont des largeurs très proches de celle du standard, l'échantillon ne présente dans ce cas aucun effet de microcontrainte.

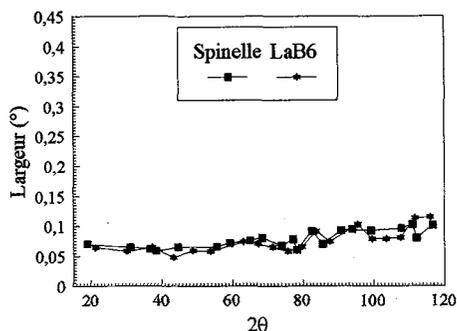
L'introduction de zircon induit un comportement différent. On note en effet sur les figures 6b et 6c, correspondant respectivement au matériau comportant 5 et 20% de zircon, que les raies de diffraction sont plus larges, cette largeur étant d'autant plus élevée que le taux de zircon est important.

Dans ce matériau composite la zircon est présente sous sa variété téragonale, nous avons mesuré les largeurs de raies obtenues. Ces raies sont nettement plus larges que celle de LaB_6 et du spinelle. Des observations en microscopie électronique en transmission [16] permettent de montrer que la taille des grains de zircon est trop élevée pour induire un élargissement, celui-ci doit donc être attribuée à des distorsions de réseau. On peut de plus remarquer que cet élargissement semble être dépendant de la famille de plans cristallins considérée, les microcontraintes seraient donc anisotropes.

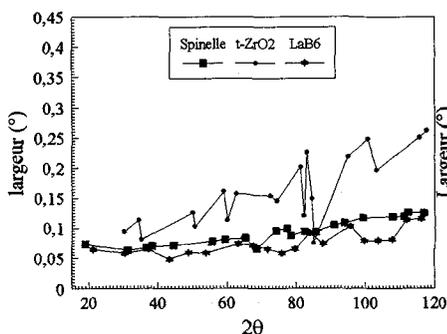
Etant donné la forte superposition des raies, l'analyse quantitative de ce phénomène est délicate. Elle est néanmoins possible par affinement structural de Rietveld avec un modèle de microcontrainte anisotrope. Ce traitement est en cours à l'aide du logiciel Fullprof.

Il semble cependant que l'introduction de zircon dans le spinelle induise l'apparition de microcontraintes aussi bien dans le spinelle que dans la zircon. Nous avons observé en microscopie électronique en transmission des relations cristallographiques entre les grains de zircon et ceux de spinelle. Dans le cas où les grains de zircon sont à l'intérieur des grains de spinelle on observe une épitaxie qui semble complète. Ces observations pourraient permettre d'interpréter la présence de microcontraintes liées au désaccord dimensionnel entre les réseaux cristallins.

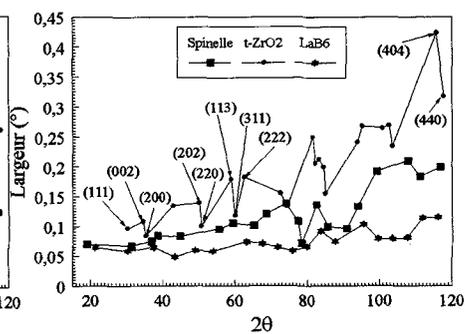
L'étude précise de ces phénomènes nécessite de recourir à des matériaux modèles et nous avons réalisé par voie sol gel des couches minces de zircone déposée sur des monocristaux orientés.



6a: échantillon de spinelle pur
6a. pure spinel sample



6b: échantillon contenant 5% de ZrO_2
6b. 5% zirconia sample.



6c: échantillon contenant 20% de ZrO_2
6c. 20% zirconia sample.

Figure 6: évolution de la largeur de la fonction d'appareil et des raies de la zircone quadratique et du spinelle.

Figure 6. evolution of linewidths of apparatus function and tetragonal zirconia and spinel diffraction peaks.

3.2.3 Caractérisation de couches minces épitaxiées.

Nous avons déposé à la surface de monocristaux de MgO un film de précurseur de zircone obtenus par complexation du n-propoxyde de zirconium [15]. Les monocristaux de MgO , taillés et polis parallèlement à la famille de plans (200), sont plongés dans le sol et retirés lentement de façon régulière, cette méthode permet d'obtenir des dépôts d'une épaisseur initiale de quelques centaines de nanomètres. Les échantillons sont ensuite séchés en étuve à $110^{\circ}C$, puis calcinés à différentes températures. La cristallisation de la zircone a lieu aux environs de $600^{\circ}C$ et après ce traitement thermique, les films sont polycristallins et constitués de zircone

tétragonale. Au delà de 900°C une orientation relative apparaît et nous avons caractérisé les relations cristallographiques entre ce film et le substrat sur un échantillon traité durant 1h 30mn à 1400°C.

L'échantillon a donc été placé sur le montage équipé d'un monochromateur quatre réflexions. Nous avons initialisé les différents mouvements du porte objet goniométrique par rapport aux raies (h00) du monocristal de MgO. L'observation sous faible incidence du film n'a conduit à aucun signal de diffraction et une analyse systématique des différentes directions cristallographiques nous a permis de montrer que seul les plans (200) et (400) de la zircone diffractent lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle de Bragg correspondant (voir figure 7). Cette observation montre que les plans (h00) de la zircone sont parallèles aux plans (h00) de MgO.

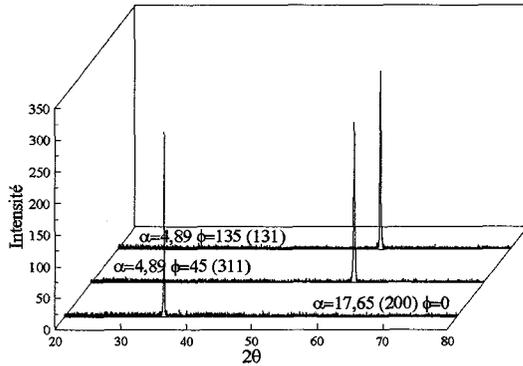


Figure 7: mise en évidence de l'orientation relative entre le dépôt de zircone et le monocristal de MgO.

Figure 7. observation of the (200) ZrO_2 peak and ϕ scan of the {311} zirconia lines.

Nous avons ensuite étudié l'orientation dans le plan en observant les familles de plans {311}. Les plans (200) étant parallèles à la surface du monocristal ces quatre familles, à 90° les unes des autres, doivent être observées sous une incidence de 4,89°. Après avoir placé l'échantillon sous cette incidence nous avons observé l'évolution du diagramme en fonction de l'angle de rotation dans le plan (ϕ scan). On observe un signal uniquement lorsque le cristal est tourné de 45° (modulo 90) par rapport aux directions $\langle 001 \rangle$ du monocristal de MgO. Les diagrammes obtenus sont reportés figure 7.

Ces mesures montrent que la zircone est en épitaxie totale sur le monocristal de MgO, les relations cristallographiques peuvent s'écrire $(h00)_{MgO} // (h00)_{ZrO_2}$ et $[001]_{MgO} // [001]_{ZrO_2}$.

La qualité de l'orientation cristallographique peut être appréhendée en mesurant la "rocking curve" du dépôt. Nous avons réalisé cette mesure pour la raie $(200)_{ZrO_2}$. Nous avons de plus réalisé la rocking curve de la raie (200) du monocristal de MgO. Ces deux courbes sont reportées figure 8.

La largeur à mi-hauteur de la rocking curve du monocristal est

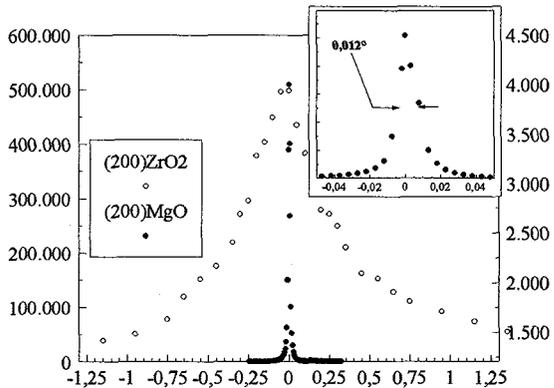


Figure 8: "rocking curve" des raies (200) du monocristal de MgO et de la couche de zircone.

Figure 8. rocking curve of the (200) lines of the MgO singlecrystal and the zirconia films.

voisine de $0,012^\circ$. Cette valeur très faible atteste de la bonne qualité du cristal, mais aussi du parallélisme du faisceau X incident.

La largeur de la raie de la zirconne est égale à $0,65^\circ$. Cette valeur, qui traduit la désorientation relative des plans (200) des différents cristaux de zirconne entre eux, montre que ces grains sont pratiquement parfaitement alignés.

4 CONCLUSION

La géométrie utilisée permet d'obtenir des diagrammes de bonne qualité, autorisant la mesure précise de la position des raies de diffraction ainsi qu'un traitement global en vue d'une analyse structurale

La qualité des profils de raies obtenus, notamment l'absence de dissymétrie, rend possible les analyses nanostructurales de taille des grains et de microcontraintes.

Cet appareillage permet également la caractérisation de couches minces, sous incidence fixe contrôlée, qu'elles soient orientées ou non.

Références

- [1] Toraya H., Huang T.C. et Wu Y. *J.Appl.Cryst.* 26(1993)774-777.
- [2] Evain M., Deniard P., Jouanneaux A. et Brec R. *J.Appl.Cryst.* 26(1993)563-569.
- [3] Evain M., Boucher F., Brec R. et Mathey Y. *J. Solid State Chem.* 90(1991)8-16.
- [4] Louër D., Louër M. et Touboul M. *J.Appl.Cryst.* 25(1992)617-623.
- [5] Thompson P. et Wood I.G. *J.Appl.Cryst.* 16(1983)458-472.
- [6] Courbion G. et Ferey G. *J.Solid State Chem.* 76(1988)426-431.
- [7] Deniard P., Evain M., Baret J.M. et Brec R. *Mater.Sci.Forum* 79-82(1991)363-70
- [8] Rietveld H.M. *Acta Cryst.* 22(1967)630-633.
- [9] Hill R.J. *J.Appl.Cryst.* 25(1992)589-610.
- [10] Hill R.J. et Cranswick L.M.D. *J.Appl.Cryst.* 27(1994)802-844.
- [11] Rodriguez-Carvajal J. *FULLPROF*. I.L.L. program, Grenoble (1992).
- [12] Guinebretière R., Dauger A., Lecomte A. et Vesteghem H. *J. of Non Cryst. Solids* 147(1992)542-47.
- [13] Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B. *J.Appl.Cryst.* 20(1987)79-83.
- [14] Cagliotti G., Paoletti A. et Ricci F.P. *Nucl. Instrum.* 3(1958) 223-228.
- [15] Sardi P., Lutterotti L. et Maggio R. *Powder diffraction* 6[1](1991)20-25.
- [16] Oudjedi Z., Guinebretière R., Dauger A., Marchant S. et Soulestin B., *Fourth Euro Ceramics Vol.4*, 1995 pp.53-58.
- [17] Guinebretière R., Masson O., Ruin P., Trolliard G. et Dauger A. *Phil.Mag.Lett.* 70[6](1994) 389-96.
- [18] Wang X.L., Hubbard C.R., Alexander K.B. et Becher P.F. *J.Am.Ceram.Soc.* 77[6](1994) 1569-75.
- [19] Riessen A. et O'Connor B.H. *J.Am.Ceram.Soc.* 76[8](1993)2133-35.