

Chapitre 9 : la diffraction

Introduction à la diffraction électronique

Avantages

Les électrons ont une longueur d'onde de taille inférieure aux distances entre les plans atomiques, ce qui rend possible la diffraction à très petite échelle. Il y a une forte interaction entre les électrons et la matière, permettant d'obtenir une intensité d'image élevée et une acquisition rapide, en quelques secondes avec le TEM. Les informations sont très localisées, avec une résolution d'environ 200 nm et précises, notamment sur l'orientation cristalline.

Inconvénients

La diffraction ne provient que des plans cristallins orientés favorablement. L'information est donc limitée et en 2D. La précision est limitée (erreurs de 2–3 %, distorsions angulaires). Les intensités sont difficiles à interpréter en raison des effets dynamiques (ex. double diffraction).

Conditions d'échantillon

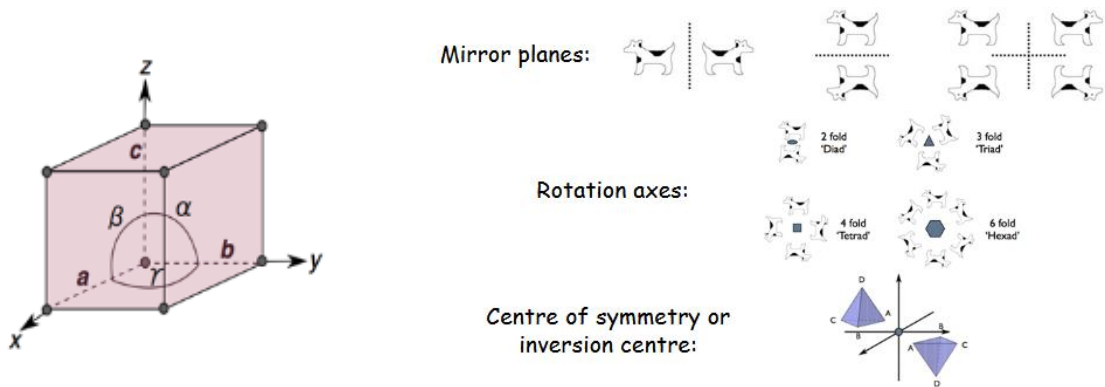
L'échantillon doit être fin, environ 0,1 μm , pour éviter une trop grande absorption des électrons. Les matériaux à grand numéro atomique diffusent fortement, ce qui complique l'analyse (perte d'information, diffusion multiple). La diffusion électronique est très intense (environ 1000× celle des rayons X) : elle porte donc sur l'ensemble de l'échantillon, fournissant des informations sur la moyenne des particules. Pour analyser une seule particule, on utilise une ouverture de zone sélectionnée que l'on place entre les lentilles objective et intermédiaire.

Cristallographie et symétrie

Cristallographie

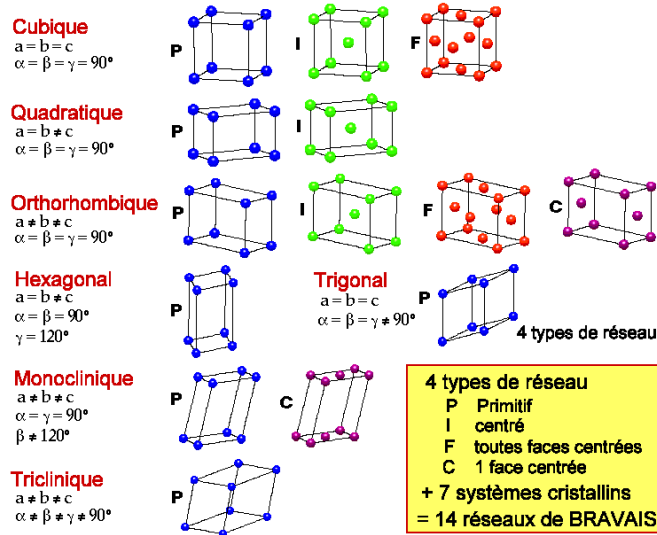
La maille élémentaire est la plus petite unité qui, répétée dans l'espace, reconstitue tout le cristal. Elle est définie par trois longueurs (a , b , c) et trois angles (α , β , γ). La structure cristalline est définie par un motif et un réseau (grille de point ou lattice).

En plus de la translation, les cristaux présentent d'autres symétries qui leur permettent de conserver la même structure, telles que les plans miroir, les axes de rotation, les centres de symétrie et centres d'inversion pour les motifs 3D, ainsi que les combinaisons de rotation + inversion (axes d'inversion).



Réseaux de Bravais

Les cellules unitaires peuvent appartenir à l'un des sept systèmes cristallins, définis par leurs symétries (cubique, tétragonal, orthorhombique, etc.). En y ajoutant les quatre centres de réseau possibles (P, I, F, C), on obtient 14 arrangements distincts. Ces 14 arrangements sont les réseaux de Bravais, qui décrivent toutes les géométries cristallines possibles.



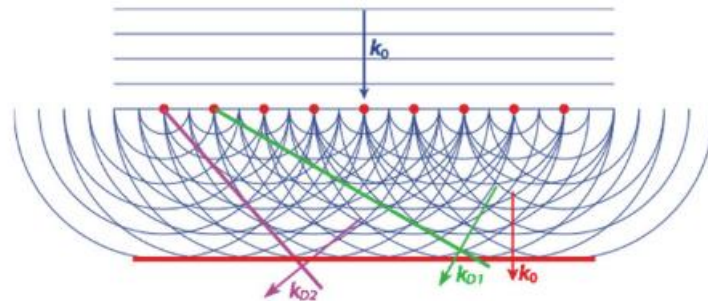
Vecteurs et plans du réseau

Un vecteur de réseau s'écrit $t = Ua + Vb + Wc$, ou $[U \ V \ W]$, et relie deux points du réseau. En diffraction, les directions $[U \ V \ W]$ correspondent aux axes de zone, qui sont les directions d'observation du cristal. Une zone est un groupe de faces cristallines qui s'intersectent selon des arêtes parallèles. Un axe de zone est une direction parallèle à toutes les arêtes parallèles appartenant à une zone spécifique.

Un plan du réseau est défini par trois points non alignés. Ce plan coupe les axes aux distances a/h , b/k , c/l . On le décrit par ses indices de Miller ($h\ k\ l$), qui représente les inverses des intersections du plan avec la maille élémentaire.

Théorie de la diffusion élastique

Théorie de la diffusion



Selon le principe de Huygens, chaque atome agit comme un centre de diffusion qui émet des ondelettes cohérentes. Ces ondelettes interfèrent entre elles, où les interférences constructives produisent des ondes secondaires. La position des maxima dépend de la périodicité du réseau. Plus les plans atomiques sont rapprochés, plus les angles des ondes secondaires sont grands (relation $d \sim 1/\theta$). Cette vision introduit la notion d'espace réciproque.

Théorie de la diffraction

Pour avoir une interférence constructive, la loi de Bragg doit être satisfaite :

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

Avec n un nombre entier, λ la longueur d'onde, d_{hkl} la distance entre les plans diffractés et θ l'angle entre le faisceau et le plan diffracté.

Réseau réciproque

Pour simplifier la diffraction, on transforme le réseau réel en un réseau réciproque, défini par les vecteurs \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* , tels que :

- $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$
- $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$
- $\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / V_{cellule}$

Pour la diffusion à partir d'un plan (h k l), le vecteur de diffraction est :

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

La distance entre les plans vaut :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{g}_{hkl}|}$$

Sphère d'Ewald

La sphère d'Ewald est une construction géométrique utilisée en diffraction. Son rayon vaut $1/\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau. Les points du réseau réciproque qui touchent la sphère correspondent aux plans (hkl) satisfaisant la loi de Bragg : ils produisent une tache de diffraction. Cette construction suppose une diffusion élastique ($|k_0| = |k|$).

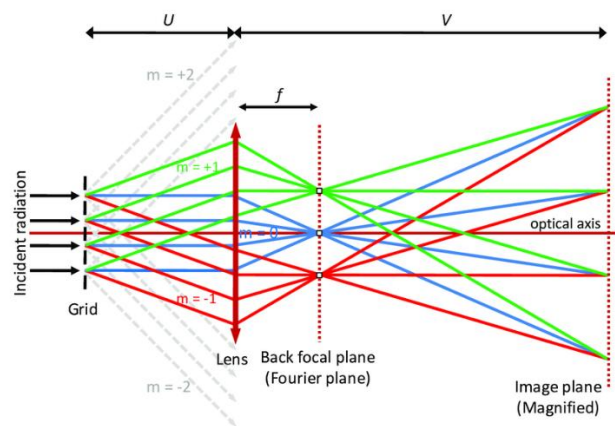
En théorie, les points du réseau réciproque sont considérés comme infiniment petits. En réalité, dans un cristal fini, chaque point du réseau réciproque a une taille et une forme. Ils sont alors représentés par des bâtonnets. La sphère d'Ewald peut donc toucher des plans même s'ils ne respectent pas exactement la condition de Bragg, ce qui crée des anneaux autour de la zone strictement diffractée. Avec les rayons X, cet effet est peu visible car la longueur d'onde est plus grande, donc la sphère d'Ewald a un rayon plus petit et seules les intersections exactes sont observées. Il n'y a donc pas d'anneaux diffus comme en TEM.

Théorie de la diffraction électronique

Diffusion dynamique

Dans une diffusion cinématique, un électron est diffracté une seule fois. Les intensités sont alors faciles à interpréter. Cependant, dans un TEM, la diffusion est dynamique. En traversant le cristal, le faisceau diffracté se retrouve dans la direction d'un autre plan qui satisfait la loi de Bragg, augmentant la probabilité d'une nouvelle diffraction. Cette probabilité augmente avec l'épaisseur de l'échantillon. La diffusion dynamique peut produire des franges d'extinction dans les images en TEM, dues aux interférences entre les faisceaux diffractés.

Formation d'image selon la théorie d'Abbé



La théorie d'Abbé explique la formation d'une image dans un microscope électronique. Le faisceau d'électrons passe d'abord par l'échantillon qui engendre de la diffraction. Ces rayons diffractés contiennent l'information sur la structure de l'échantillon. Les rayons diffractés passent par la lentille et interfèrent au niveau du plan focal de la lentille. Les rayons finissent par créer une image sur le plan image.

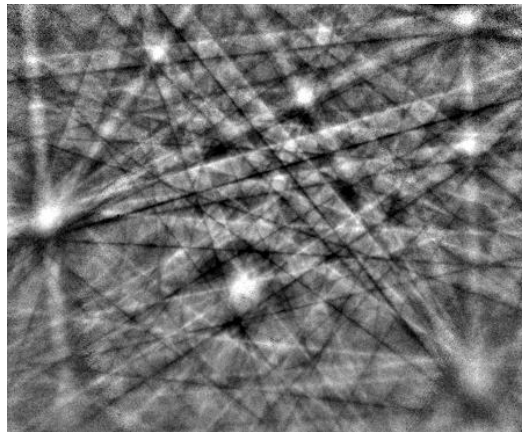
Diffraction en zone sélectionnée (Selected-area diffraction)

C'est une technique utilisée en TEM pour obtenir une figure de diffraction provenant d'une région précise de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des points ordonnés correspondant aux plans cristallins. Avec cela, on peut donc obtenir la structure cristalline du matériau, les phases présentes, l'orientation du cristal et le paramètre de maille.

Diffraction électronique à faisceau convergent

Cette technique utilise un faisceau focalisé et convergent sur une zone beaucoup plus petite que la diffraction en zone sélectionnée (de l'ordre du nanomètre) et produit un motif de disques, fournissant des informations plus détaillées, notamment sur la symétrie et l'épaisseur, et peut analyser des régions beaucoup plus petites.

Bandes de Kikuchi



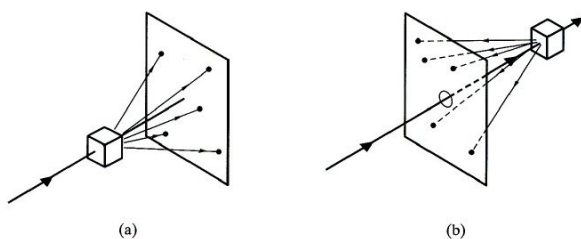
Les bandes de Kikuchi apparaissent dû à la diffusion inélastique suivi d'une diffraction de Bragg. Elles sont faites d'une ligne blanche, là où les électrons ont été diffractés par la loi de Bragg, et d'une ligne noire, là où les électrons seraient allés sans la diffraction. En analysant ces bandes, on peut déterminer l'orientation du réseau cristallin.

Diffraction des rayons X

Cette technique utilise des rayons X pour déterminer la structure atomique ou moléculaire de matériaux cristallins. Une technique bien connue est celle de Laue. Elle consiste en deux méthodes : la diffraction de Laue en transmission (a) et en réflexion (b) (voire image en dessous à gauche). En transmission, les rayons X passent d'abord par le cristal et sont diffractés pour former une image, ce qui est pratique pour des échantillons fins. En réflexion, les rayons X sont réfléchis et diffractés, ce qui est pratique pour des échantillons plus épais.

En dessous à droite, on peut voir une image montrant les résultats d'une diffraction de rayons X, qui mesure les intensités des différents plans atomiques d'un atome de Nickel selon l'angle 2θ . Cet angle représente l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté, où θ est l'angle de Bragg.

Single crystal diffraction-Laue method



(a) Transmission and (b) back-reflection Laue methods.

