



**UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE**

**UFR : SCIENCES  
ECOLE DOCTORALE : SIMEM**

**Cotutelle de thèse  
entre**

**La Région Basse Normandie  
et  
L'Institut Laue-Langevin**



**THESE  
présentée par**

**Mr François Léon**

**et soutenue**

**le 17 Juin 2009**

**en vue de l'obtention du**



**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN  
Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants**

**(Arrêté du 07 août 2006)**

**Développement de l'analyse quantitative de texture  
utilisant des détecteurs bidimensionnels : application à  
la texture magnétique.**

**Laboratoire d'accueil :**



Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, 6, bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex  
L' Institut Laue-Langevin, 6, rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble, Cedex 9



**Membres du Jury :**

<b>Mr Daniel FRUCHART</b>	<b>Directeur de recherches</b>	<b>Institut Néel (Grenoble)(Rapporteur)</b>
<b>Mr Luca LUTTEROTTI</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Trente (Italie)(Rapporteur)</b>
<b>Mme Christine MARTIN</b>	<b>Directrice de recherches</b>	<b>Laboratoire CRISMAT (Caen)</b>
<b>Mr Daniel CHATEIGNER</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Caen Basse-Normandie (Directeur de thèse)</b>
<b>Mr Bachir OULADDIAF</b>	<b>Physicien-chercheur</b>	<b>Institut Laue-Langevin (Grenoble)(Directeur de thèse)</b>

*à ma famille*

# Remerciements

---

Ce doctorat a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de Cristallographie et Sciences de Matériaux (CRISMAT) de Caen, dirigé par Monsieur Antoine Maignan, Directeur de Recherche CNRS, et l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble, dont la division science était dirigée par Monsieur Christian Vettier. Je les remercie de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie Monsieur Luca Lutterotti, Professeur à l'université de Trente (Italie), Daniel Fruchart, Directeur de Recherches à l'Institut Néel, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Madame Christine Martin, Directeur de Recherches au CRISMAT, d'avoir accepté également de juger ce travail.

Monsieur Daniel Chateigner, Professeur à l'ENSICAEN et Monsieur Bachir Ouladdiaf, Physicien à l'ILL ont assurés la direction conjointe de ce travail. Je leurs exprime toute ma gratitude et mon profond respect pour leurs disponibilités, ainsi que de m'avoir fait bénéficier de leurs expériences et de leurs connaissances durant ces trois années.

J'exprime toute ma reconnaissance auprès des personnes qui ont apporté leur contribution à la réalisation et à l'avancement de ce travail : Monsieur Didier Richard, informaticien à l'ILL, pour son aide et ses conseils pour LAMP, Dr Sophie Rivoirard, Ingénieur de Recherches au CRETA (Grenoble), qui m'a beaucoup aidé et a su être disponible, mais dont malheureusement les échantillons ne figureront pas dans ce manuscrit, Monsieur Sax Mason, Chercheur et responsable d'instrument (D19) à l'ILL, Monsieur Alain Daramsy technicien à l'ILL, et des remerciements particuliers à Monsieur Thomas Pézeril et Monsieur Michele Zucali pour les collaborations fructueuses que nous avons pu mener ensemble.

Je tiens à saluer les Thésards avec qui j'ai passé ma première année à Caen : Hervé, Sylvain, Jef et Christophe (Un peu envahissant, certaine fois...), et dont certains ont même poussé le vice jusqu'à me suivre sur Grenoble..., Antoine (début et fin de thèse), Maud, Natalia, Christopher, sans oublier Marie (Partenaire de Squash) et Xavier qui sont venus me rendre visite dans Ma salle des fours. Ainsi que les Thésards de l'ILL, Tinka, Benoît, Nicolas, Amy, Bachir et tous les autres!

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 : ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE, GENERALITES .....</b>	<b>11</b>
<b>1 INTRODUCTION.....</b>	<b>11</b>
<b>2 DIFFRACTION DES RAYONS-X ET DES NEUTRONS.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Historique .....</b>	<b>12</b>
2.1.1 Diffraction des rayons-X.....	12
2.1.2 Interaction rayons-X-matière .....	12
<b>2.2 Les neutrons.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 Diffraction des neutrons.....	13
2.2.2 Interaction neutron-matière.....	14
<b>3 SIGNATURE MAGNETIQUES .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Moment magnétiques atomique.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Interactions d'échanges .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Anisotropie magnétocristalline .....</b>	<b>17</b>
3.3.1 Définition .....	17
3.3.2 Anisotropie magnétocristalline dans les alliages .....	18
<b>3.4 Les aspects extrinsèques .....</b>	<b>19</b>
3.4.1 Température de Curie.....	19
3.4.2 Cycle d'hystérésis .....	19
3.4.3 Coercitivité.....	20
<b>3.5 Propriété d'aimant permanent .....</b>	<b>21</b>
<b>3.6 Isotropie et anisotropie magnétique macroscopique .....</b>	<b>21</b>
<b>4 ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE (QTA).....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Analyse de texture .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 Définition de la texture cristallographique.....</b>	<b>23</b>
<b>4.3 Fonction de distribution des orientations (ODF) .....</b>	<b>23</b>
4.3.1 Grains, cristallites et plans diffractant.....	23
4.3.2 L'orientation cristalline.....	24

4.3.3	Définition de l'ODF ou $f(g)$ .....	27
4.3.4	Normalisation de $f(g)$ .....	28
4.3.5	Minimum de l'ODF .....	28
<b>4.4</b>	<b>Figures de pôles .....</b>	<b>28</b>
4.4.1	Figures de pôles directes .....	28
4.4.2	Normalisation des figures de pôles .....	29
4.4.3	Effets instrumentaux .....	30
<b>4.5</b>	<b>Equation fondamentale d'analyse de texture .....</b>	<b>33</b>
<b>4.6</b>	<b>Figures de pôles inverses .....</b>	<b>34</b>
<b>4.7</b>	<b>Figure de pôles réduites et effet « fantômes » .....</b>	<b>35</b>
<b>4.8</b>	<b>Tracé des figures de pôles .....</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>METHODE D'AFFINEMENT DE L'ODF .....</b>	<b>36</b>
5.1	Méthode de Williams-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) .....	36
5.2	Le modèle étendu prolongé de WIMV : E-WIMV .....	38
5.3	Affinement de Rietveld : structure et microstructure .....	39
5.3.1	Principe .....	39
5.3.2	Le facteur de structure .....	40
5.3.3	Les différents paramètres .....	41
5.4	Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement de profil .....	43
5.5	Analyse de texture : E-WIMV .....	44
5.6	Facteur de reliabilité utilisés dans l'affinement de profil .....	45
5.7	Facteurs de force de texture .....	46
5.7.1	Index de texture (ODF) .....	46
5.7.2	Entropie de texture .....	47
5.8	Le logiciel LAMP : Large Array Manipulation Program .....	47
<b>6</b>	<b>ANALYSE COMBINEE .....</b>	<b>47</b>
6.1	Diffraction sur poudre .....	48
6.2	La fonction $f(x)$ .....	49
6.3	Taille anisotropes des cristallites, approche Popa .....	49
6.4	Propriétés élastiques d'agrégats polycristallins .....	52

# **CHAPITRE 2 : ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE AUX RAYONS-X ET NEUTRONS, UTILISANT DES DETECTEURS CPS 1D ..... 55**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>55</b>
<b>2</b>	<b>L'ILL (INSTITUT LAUE LANGEVIN) .....</b>	<b>55</b>
2.1	Historique .....	55
2.2	La recherche à L'ILL .....	56
<b>3</b>	<b>LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>57</b>
3.1	Les détecteurs ponctuels.....	57
3.2	Détecteur CPS 1D, mesures aux rayons-X.....	57
3.2.1	Diffractomètre Huber Cradle 500+ 2-circles goniometer 424.....	57
3.3	Détecteur CPS 1D, mesures aux neutrons .....	59
3.3.1	Dispositif expérimental de D1B.....	59
3.3.2	Dispositif expérimental de D20. ....	60
3.4	Calibration instrumentale .....	61
3.4.1	Elargissement des pics .....	62
3.4.2	Décalage des pics .....	62
3.4.3	La fonction $g(x)$ .....	62
3.4.4	Calibration rayons-X et neutrons .....	63
3.5	Estimations des temps d'acquisitions.....	63
<b>4</b>	<b>ETUDE AUX RAYONS-X SUR DES FILMS D'OR .....</b>	<b>64</b>
4.1	Préparation des films d'or.....	64
4.2	Caractérisation des films d'or par études aux rayons-X.....	65
4.2.1	Simulation des tenseurs élastiques macroscopiques .....	66
4.2.2	QTA sur des films d'or de 10 nm, 15 nm, 35 nm et 40 nm .....	68
4.2.3	Echantillon d'or de 20nm.....	79
4.2.4	Tailles de cristallites (MAUD).....	87
4.3	Etude photoacoustique picoseconde dans un milieu non homogène .....	89
<b>5</b>	<b>CONCLUSION SUR LES DETECTEURS .....</b>	<b>94</b>

<b>CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE SUR D19.....</b>	<b>96</b>
<b>1 INTRODUCTION.....</b>	<b>96</b>
<b>2 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU DIFFRACTOMETRE D19 A L'ILL .....</b>	<b>97</b>
2.1 Le monochromateur.....	97
2.2 Le détecteur .....	98
2.3 Aspects technologiques du détecteur D19 .....	99
2.4 Comparatif entre les détecteurs D1B, D20 et D19 .....	100
<b>3 CALIBRATION DE L'INSTRUMENT D19 SUR UN ECHANTILLON DE REFERENCE.....</b>	<b>101</b>
3.1 Présentation .....	101
3.2 L'origine des <i>Bélemnites</i> .....	102
3.3 La coquille.....	102
3.4 La calcite : $\text{CaCO}_3$ .....	103
<b>4 DEVELOPPEMENT DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE SUR LE DIFFRACTOMETRE D19 DE L'ILL .....</b>	<b>104</b>
4.1 Introduction.....	104
4.2 Expériences et échantillons .....	105
4.2.1 Technologie et zone efficace du détecteur D19 .....	105
4.2.2 Stratégie de mesure .....	105
4.3 Mesures et corrections effectuées sur D19.....	106
4.3.1 Correction de données brutes.....	106
4.3.2 Couverture des figures de pôles .....	110
4.3.3 Correspondances CPS – CAPS et plan cristallins.....	112
4.3.4 Calculs des coordonnées de $\kappa$ et $\nu$ des pixels du détecteur.....	112
4.3.5 Détermination de $\gamma$ à partir de $M(x,y)$ : corrections de localisation.....	115
4.4 Comparatifs et interprétations des mesures effectuées sur D19 et D20-D1B...	118
4.5 Redondance de données et couverture des figures de pôles .....	124
4.5.1 Utilisation de données limitées en $2\theta$ : .....	124

4.5.2	Utilisation de tous les $\chi_{\text{plate}}$ , mais une orientation $\varphi$ sur six .....	127
4.5.3	Utilisation de données à $\chi_{\text{plate}}=30^\circ$ , avec un $\varphi$ sur 12.....	127
4.5.4	Données du rostre, $\chi_{\text{plate}} = 30^\circ$ et $55^\circ$ , un $\varphi$ sur 12 .....	128
<b>5</b>	<b>ETUDE DE LA TEXTURE D'UN ECHANTILLON D'UNE GLAUCOPHANITE .....</b>	<b>129</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>131</b>

## **CHAPITRE 4 : ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE MAGNETIQUE..... 133**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>133</b>
<b>2</b>	<b>ANALYSE THEORIQUE.....</b>	<b>134</b>
2.1	Figures de pôles .....	134
2.1.1	Figures de pôles mesurées.....	134
2.1.2	Conditions de normalisation des figures de pôles.....	136
2.2	Détermination de la partie nucléaire.....	137
2.3	Conditions de normalisation de l'ODF: .....	138
2.4	Equation fondamentale de MQTA : .....	138
2.5	Absence du champ magnétique externe.....	139
2.6	Application d'un champ magnétique extérieur.....	140
2.7	Détermination de la partie magnétique .....	141
2.7.1	Figures de pôles de polarisation magnétique .....	141
2.7.2	Figures de pôles magnétiques totales.....	142
2.7.3	De la partie magnétique aux distributions des moments magnétiques .....	144
2.7.4	Des figures de pôles totales magnétiques aux MODF .....	144
2.7.5	Réorientation de la partie nucléaire dans un champ magnétique.....	144
<b>3</b>	<b>MODE EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE.....</b>	<b>145</b>
3.1	Le porte échantillon développé à l'ILL.....	145
3.2	Texture cristallographique de l'échantillon (sans champ).....	146
3.3	Contribution magnétique sans champ, $I_{\vec{h}}^m(\vec{y},0)$ .....	147
3.4	Mesure de l'échantillon sous un champ ( $\sim 0,3$ T).....	147

3.5	Différence de la mesure avec et sans champ.....	148
<b>4</b>	<b>ETUDES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>149</b>
4.1	Etude de la texture magnétique d'un échantillon de fer .....	150
4.1.1	Figures de pôles expérimentales .....	150
4.1.2	Affinements de $f_n(g)$ et $f_m(g)$ par la méthode WIMV .....	157
4.1.3	ODF de la diffraction magnétique totale (Total magnetic scattering ODF : TMSODF).....	159
4.1.4	Affinement de l'ODF de la polarisation magnétique, MPODF (Magnétique Polarisation ODF).....	160
<b>5</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>164</b>
	 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 <b>165</b>
	 <b>ANNEXES.....</b>	 <b>168</b>
	<i>Annexe 2 - 1 .....</i>	<i>168</i>
	<i>Annexe 3 - 1 .....</i>	<i>169</i>
	 <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	 <b>171</b>

## **Introduction Générale**

---

Le développement de matériaux à propriétés remarquables (supraconducteurs à haute  $T_c$ , magnéto-résistants, thermoélectriques, pyro-piézo-ferroélectriques, conducteurs ioniques, ferromagnétiques durs ...etc.) a conduit ces deux dernières décennies à l'élaboration de phases de plus en plus anisotropes. Cependant, si les phases élaborées possèdent bien des propriétés exacerbées selon certaines directions (ou plans) cristallines au niveau de la maille élémentaire, le matériau final (réel et utilisable) ne peut révéler ces propriétés de manière optimisée au niveau macroscopique que si les cristaux sont orientés de façon préférentielle entre eux. L'obtention de matériaux texturés a subi de facto un essor sans précédent, que ces matériaux soient sous la forme de massifs ou de composés minces. Par exemple, pour les supraconducteurs (Chaud, et al. 2006) ; (Guilmeau, Chateigner, et al., Combined analysis of Bi2223 superconducting bulk materials 2005), pour les conducteurs ioniques (Morales, Laffez, et al. 2002), pour les polymères (Aouinti, et al. 2002), pour l'optique (Bouguerra, et al. 2006), en électronique pour l'élaboration de films minces, ou comme pour l'étude acoustique de films mince d'or (Pézeril, Léon, et al. 2007)...etc. Comme on le voit, de nombreux secteurs de recherche sont aujourd'hui concernés par l'effet de l'anisotropie des propriétés, et pas seulement dans un but applicatif. Depuis longtemps en géologie-géophysique, l'analyse quantitative de texture a pu fournir des informations essentielles sur l'histoire des déformations des roches et pour interpréter l'anisotropie observée dans la propagation sismique (Bunge, Siegesmund, et al. 1994) ; (Kocks, Tomé et Wenk 1998).

Par conséquent, la détermination de la répartition des orientations cristallines d'un échantillon polycristallin devient de plus en plus importante. Cette détermination s'opère de manière quantitative en utilisant une description statistique des répartitions d'orientations cristallines faisant intervenir la notion de Fonction de Distribution d'Orientation (ODF), seule fonction définissant les textures cristallographiques de manière non équivoque. L'analyse correspondante a pris le nom d'analyse quantitative de texture cristallographique (QTA). On oublie toutefois souvent, et ce sera le cas dans ce travail, le terme cristallographique, même si

## *Introduction Générale*

d'autres types d'analyse de texture existent comme l'analyse de texture morphologique de grains, ou encore l'analyse de texture d'image.

Le type d'analyse de texture qui nous concerne ici est celui permettant de révéler l'anisotropie cristalline, afin de prédire l'effet orientationnel des cristallites sur les propriétés macroscopiques anisotropes. Ce type d'analyse QTA, opérée de façon classique, a recours à la mesure de figures de pôles, objets obtenus par diffraction de rayons X et/ou de neutrons, et qui permettent d'affiner de façon routinière les ODF en utilisant des programmes et algorithmes divers. Elle a été développée il y a plusieurs décennies dans les différents centres de neutrons (Bunge et Esling 1982). Cependant, depuis le développement de phases très anisotropes et de basses symétries cristallines dont nous parlions au premier paragraphe, et aussi à cause de l'utilisation de matériaux alliant les avantages de plusieurs phases simultanément (matériaux multiphasés composites ou dépôts minces multicouches par exemple), le type d'analyse QTA "classique" n'est plus opérationnelle de façon rigoureuse. Ceci est dû à deux raisons principales. D'une part, l'existence de multiples phases crée des diagrammes de diffractions complexes, comportant des recouvrements de pics importants entre phases et au sein d'une même phase, interdisant toute approche basée sur le traitement individuel des pics. D'autre part, d'autres effets induits, désirés ou non, comme l'existence de contraintes résiduelles ou de tailles de cristaux réduits (ou de manière générale de défauts cristallins extrinsèques ponctuels, linéaires, 2D ou 3D), la présence de phase amorphe ... interdit l'utilisation du formalisme classique QTA, voire même la mesure classique des figures de pôles ! L'existence d'une texture elle-même dans un matériau se traduit par des diagrammes de diffraction fortement modifiés et il devient alors impossible de pouvoir déterminer quantitativement d'autres aspects du matériau, tels que la structure cristalline, l'état de contraintes résiduelles, les proportions de phases, la microstructure, ...etc., sans prendre en compte cette texture. A l'inverse, l'analyse QTA devient difficile voire impossible sans connaître ces autres paramètres quantitativement. Ces aspects d'analyse QTA classique et ses limitations seront développés dans le chapitre 1 de ce travail.

Une solution pour pallier ces difficultés a consisté récemment à développer une technique d'affinement prenant en compte à la fois la texture et tous les autres paramètres accessibles à la diffraction de rayonnements (structuraux et microstructuraux). Cette technique est appelée "analyse combinée". Elle permet de déterminer la microstructure (tailles et microdéformations, isotropes et anisotropes, distributions de tailles et de

## *Introduction Générale*

microdéformations, fautes d'empilement, parois d'antiphases ...etc.), la texture, la structure cristalline, les contraintes résiduelles (d'échantillons anisotropes), les proportions de phases (cristallines ou semi cristallines), les épaisseurs de couches, leurs rugosités et densités électroniques (par réflectivité spéculaire) des matériaux (Chapitre 1). Toutefois, cette technique nécessite encore des développements. D'une part, on peut encore envisager l'adjonction combinée d'expériences et de formalismes de méthodes locales (EXAFS, PDF, Raman, IR, Mossbauer ...etc.), pour sonder le matériau de manière différente et indépendante. D'autre part, si les premières analyses QTA utilisaient des détecteurs ponctuels et nécessitaient plusieurs jours pour mesurer une seule figure de pôles, depuis deux ou trois décennies l'évolution technologique a permis le développement de détecteurs 1D ou 2D qui réduisent considérablement les temps d'acquisition mais demandent de nouvelles implémentations calculatoires. Dès l'avènement des détecteurs courbes à localisation de position les temps d'acquisition furent réduits à seulement un jour pour l'ensemble des figures de pôles à mesurer (Chateigner, Wenk et Pernet 1997). Plus récemment, le diffractomètre D20 (ILL) et son flux accru de neutrons ne requière plus que quelques heures de mesures par échantillon (Chateigner, Lutterotti et Hansen 1998), grâce également à l'amélioration de l'intensité des faisceaux. Nous verrons dans le Chapitre 2 la façon de calibrer les mesures d'analyse combinée, pour des expériences de diffraction de rayons X et de neutrons. Nous appliquerons alors l'Analyse Combinée, pour donner un exemple d'utilisation, à la détermination de la propagation d'ondes élastiques générées par excitation photoacoustique à l'aide d'un laser picoseconde, dans des films d'or texturés.

Aujourd'hui, grâce au nouveau détecteur bidimensionnel courbe (CAPS) de D19, le temps de mesure est encore réduit d'un facteur 5 typiquement, et rend possible des temps d'acquisition typiques de moins d'une heure, voire moins pour des textures particulières. Cependant, ce détecteur n'avait jamais été utilisé pour l'analyse QTA avant le début de ce travail. De plus dans le cadre de ce travail sur le développement de l'analyse de texture magnétique, nous avons besoin de temps de grande efficacité de comptage. Le Chapitre 3 de ce travail est consacré au développement de texture et de l'analyse combinée et à sa calibration sur le détecteur CAPS de D19.

Enfin, la diffraction des neutrons a l'avantage de pouvoir sonder à la fois les structures magnétiques, éventuellement complexes (Morales, Artigas, et al. 1999), grâce à l'interaction du moment magnétique des neutrons avec les moments magnétiques du matériau, et les

## *Introduction Générale*

orientations cristallines (texture) grâce à l'interaction neutrons-noyaux, ou diffraction nucléaire (Chateigner, Wenk et Pernet 1999). Nous pouvons donc envisager de pouvoir recueillir l'information d'orientation des moments magnétiques du matériau (ou texture magnétique) grâce à l'utilisation des pics de diffraction magnétique recueillis sur lors des balayages angulaires ayant servis à l'analyse combinée. Dans ce travail, nous avons développé une nouvelle approche qui permet de déterminer quantitativement l'information d'orientation magnétique induite de l'échantillon sous champ magnétique. Cette approche est décrite au Chapitre 4. Au cours d'une mesure de diffraction le signal magnétique induit est cependant très faible, par rapport au signal nucléaire. L'étude de la texture magnétique exige des temps d'acquisition longs afin de mettre en évidence la réorientation des moments magnétiques sous champ. C'est pour cette raison que nous avons choisi de développer l'analyse quantitative de texture magnétique (MQTA) en utilisant le diffractomètre D19-ILL et son détecteur CAPS. Cette partie du travail met en évidence la possibilité d'obtenir des ODF magnétiques (MODF), globales ou de polarisation, en utilisant un porte-échantillon magnétique délivrant un champ magnétique de l'ordre de 0,3 T, adapté aux matériaux ferromagnétiques doux.

Ce travail a été réalisé grâce au financement conjoint de la Région Basse-Normandie et de l'Institut Laue-Langevin.

## **Chapitre 1 :**

# **Analyse quantitative de texture, généralités**

---

## **1 Introduction**

Aujourd'hui, la détermination de la répartition des orientations cristallines d'un échantillon polycristallin devient de plus en plus importante dans de nombreux domaines tels que : les couches minces, la géologie, etc. Les propriétés physiques des matériaux cristallins étant souvent anisotropes, elles dépendent des orientations préférentielles des cristallites (texture cristallographique). Ainsi, un échantillon polycristallin peut posséder une orientation parfaitement aléatoire de ses cristallites (être "non texturé") et montrer alors une isotropie de certaines de ses propriétés macroscopiques, même si la structure microscopique des cristallites est elle anisotrope. A l'inverse si le même échantillon est texturé, les propriétés microscopiques pourront s'exprimer au niveau macroscopique sous la forme d'une certaine anisotropie, dépendante de nombreux facteurs intrinsèques et/ou extrinsèques, tels que la force de la texture cristallographique, son type, la nature des propriétés, les interactions entre cristallites, la texture morphologique, ... etc.

Parmi ces facteurs, un des problèmes principaux en sciences des matériaux reste cependant de relier les propriétés physiques macroscopiques anisotropes d'un matériau polycristallin à l'orientation des cristallites et leurs propriétés microscopiques intrinsèques. C'est cet axe que nous tentons de développer plus avant dans ce travail. Pour ce, l'analyse quantitative de texture (analyse QTA pour "Quantitative Texture Analysis") prends alors toute son importance car elle permet de définir la texture cristallographique d'un échantillon polycristallin de manière non équivoque. Nous verrons que pour conduire ce type d'analyse, nous aurons recours à la mesure de "figures de pôles", obtenues par diffraction de rayonnements, et en particulier de diffraction de rayons X et de neutrons, en ce qui concerne ce travail. L'intérêt de la diffraction neutronique est qu'elle permet non seulement de sonder la

matière en volume, mais aussi d'observer simultanément le signal nucléaire et le signal magnétique, ce dernier n'ayant jusqu'à présent pas été utilisé quantitativement d'un point de vue textural.

## **2 Diffraction des rayons-X et des neutrons**

La diffraction est un comportement d'ondes interagissant avec la matière ; le phénomène peut être interprété par la diffusion d'une onde par les atomes, qui se manifeste par le fait que la densité de l'onde et l'angle de réflexion ne sont pas conservés, et des interférences des ondes diffusées par chaque point.

### **2.1 Historique**

#### **2.1.1 Diffraction des rayons-X**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes et provoquent son déplacement par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh ou « diffusion élastique ». Dans la diffusion élastique, les rayons-X « rebondissent » simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en conservant leur même énergie incidente.

#### **2.1.2 Interaction rayons-X-matière**

L'interaction des rayons-X avec la matière est d'origine électromagnétique (diffusion de Thomson) et est matérialisée par le facteur de diffusion atomique, pour l'atome j:

$$f_j(\vec{k}) = r_0 \int d^3r \mu(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1-1)$$

Où  $r_0$  est le rayon classique de l'électron donné par  $r_0 = (e^2/m_e c^2) = 2,82 \text{ fm}$ ,  $\mu(\vec{r})$  est la densité de charge électrique,  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde et  $\vec{r}$  est la distance entre deux électrons.

## ***Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités***

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, de façon périodique dans les 3 directions de l'espace (cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions, destructives dans d'autres. Ces interférences constructives d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X, ce sont les pics de diffraction ; ces angles de déviations sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

### **2.2 Les neutrons**

#### **2.2.1 Diffraction des neutrons**

La diffraction des neutrons est complémentaire à la diffractométrie de rayons X. Les neutrons étant de charge électrique neutre, ils n'interagissent pas avec les nuages électroniques des atomes du cristal, contrairement aux rayons X. Par contre, ils interagissent avec les noyaux atomiques et les moments magnétiques. Cette différence entre ces deux techniques de diffraction se traduit de plusieurs façons :

- les neutrons sont sensibles aux différents isotopes d'un même atome,
- la diffraction de neutrons permet de distinguer les atomes légers, qui sont invisibles pour les rayons X à cause de leurs faibles nombres d'électrons, tels que l'hydrogène, et de différencier les éléments de numéros atomiques voisins. ;
- le neutron porte un spin  $\frac{1}{2}$ , responsable d'un moment magnétique. L'interaction de ce spin avec les moments magnétiques atomiques permet d'étudier l'ordre magnétique dans les matériaux magnétiques. En principe, cela est aussi possible dans le cas de la diffraction de rayons X, mais les interactions entre rayons X et moments magnétiques sont tellement faibles que les temps de mesure deviennent très longs et nécessitent l'utilisation du rayonnement synchrotron.

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

Les caractéristiques de l'interaction neutron-matière font du neutron un outil privilégié dans l'étude des structures. En effet, parce qu'il n'y a pas d'interaction avec les nuages électroniques des atomes, le neutron du fait de sa neutralité est très pénétrant. C'est donc l'ensemble des atomes d'un échantillon massif qui est étudié.

### 2.2.2 Interaction neutron-matière

La diffraction de neutrons sera donc un outil essentiel pour la suite de notre étude car elle permet de déterminer la structure cristallographique et aussi la structure magnétique des matériaux (Cf. Chapitre 4). L'interaction neutrons-matière est le résultat de deux processus : une interaction de type nucléaire et une interaction entre le neutron et les moments magnétique électronique.

#### 2.2.2.1 Interaction nucléaire

L'interaction nucléaire est caractérisée par le pseudo-potentiel de Fermi (Lovesey 1984) :

$$V_i(\vec{r}) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1-2)$$

Où  $b_i$  est la longueur de Fermi.

L'intensité de la raie de diffraction nucléaire, mesurée par un balayage à la vitesse  $\omega$  autour d'un axe perpendiculaire au vecteur de diffusion, s'écrit :

pour un monocristal de volume  $\Delta V$  :

$$I_N(hkl) = \Phi_0(\lambda) \frac{\lambda^3}{\omega \sin(2\theta)} \frac{|F_N(hkl)|^2}{V_N^2} \Delta V \quad (1-3)$$

Où  $V_N$  est le volume de la maille nucléaire,  $\Phi_0(\lambda)$  est l'intensité du faisceau de neutrons.

pour une poudre :

$$I_N(hkl) = \Phi_0(\lambda) \frac{\lambda^3}{8\pi R \sin(\theta) \sin(2\theta)} L m_{hkl} \frac{|F_N(hkl)|^2}{V_m^2} V \frac{\rho'}{\rho} \quad (1-4)$$

Où V est le volume de la poudre irradié,  $\rho$  et  $\rho'$  étant les masses volumique de la poudre et du même échantillon à l'état massif,  $V\rho/\rho'$  est donc le volume de l'échantillon irradié à l'état massif. R est la distance entre l'échantillon et le détecteur et  $m_{hkl}$  est le facteur de multiplicité.

Le facteur de structure nucléaire est donné par :

$$F_N(hkl) = \sum_{j=1}^{K_N} b_{nj}(hkl) e^{(-2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j))} e^{(-W_j)} \quad (1-5)$$

est rapporté à la maille nucléaire  $V_N$  contenant  $K_N$  atomes d'amplitude de diffusion  $b_n$  et  $e^{(-W_j)}$  est la correction de l'agitation thermique

### 2.2.2.2 Interaction magnétique

Le potentiel d'interaction du moment du neutron avec le champ magnétique  $\vec{H}$  s'écrit (de Gennes 1963) (Lovesey 1984) (Rossat-Mignod 1987) :

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H} \quad (1-6)$$

Avec  $\vec{\mu}_n = -1,913 (eh/2mc) \vec{J}$  où  $\vec{J}$  est le moment angulaire

$$\vec{H} = \left( \nabla \left( \frac{\vec{\mu}_i \times \vec{r}}{r^2} \right) - \frac{2\mu_B}{h} \frac{\vec{p}_i \times \vec{r}}{r^2} \right) \quad (1-7)$$

De même pour l'intensité de la diffraction nucléaire, l'intensité magnétique, s'écrit :

$$I_M(hkl) = \Phi_0(\lambda) \frac{\lambda^3}{\omega \sin(2\theta)} \frac{|F_M^\perp(hkl)|^2}{V_M^2} \Delta V \quad (1-8)$$

Le facteur de structure magnétique  $F_M^\perp$ , correspond à la composante perpendiculaire du facteur de structure magnétique par rapport au vecteur de diffusion,  $F_M^\perp$  est rapporté à la maille magnétique de volume  $V_M$ , contenant  $K_M$  atomes magnétique avec une amplitude de diffusion magnétique  $b_m$ , et est donné par :

$$F_M^\perp(hkl) = \sum_{j=1}^{K_M} b_{mj}(H) e^{(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))} e^{(-W_j)} \quad (1-9)$$

Remarque : les mailles magnétiques et nucléaires ne coïncident par nécessairement.

### **3 Signature magnétiques**

Les aimants sont caractérisés par leurs propriétés magnétiques intrinsèques (température de Curie, aimantation à saturation, anisotropie magnétocristalline) provenant des différentes phases en présence, et par leurs propriétés magnétiques extrinsèques fortement corrélées à la structure (champ coercitif, aimantation rémanente et produit énergétique maximal).

#### **3.1 Moment magnétiques atomique**

Le moment magnétique  $\mu$  d'un atome isolé résulte de deux contributions : le moment de spins, propriété intrinsèque de l'électron, et le moment angulaire orbitaire  $L$ . La combinaison de ces deux contributions donne le moment cinétique  $J$ , qui intervient dans le moment magnétique atomique :

$$\vec{\mu} = -g_j \vec{J} \mu_B \quad (1-10)$$

Où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g_j$  le facteur de Landé et  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Dans les composé intermétallique à base de terre rare et de métaux de transition, cette expression est valable pour les atomes de terre rare  $R$  dont le moment magnétique résulte du couplage spin-orbite.

### **3.2 Interactions d'échanges**

Souvent, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique, par l'addition d'ordres magnétique tels que le ferro, le ferri ou l'antiferromagnétisme. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques. A haute température, l'agitation thermique finit par l'emporter et l'on observe un comportement paramagnétique. Parmi ces interactions, deux sont prépondérantes et donc responsable des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux : ce sont l'interaction d'échange et les interactions responsable de l'anisotropie magnétocristalline.

Dans certains éléments, un couplage entre spins des électrons de différents atomes apparaît. Cette interaction d'échange est d'origine électrostatique qui a été introduite par Heisenberg (Heisenberg 1926) et Dirac (Dirac 1926). L'intégrale d'échange n'a pas la même valeur suivant que les spins sont orientés dans la même direction (ferromagnétisme) ou dans des directions opposées (ferrimagnétisme ou antiferromagnétisme). Dans le cas des composés ferromagnétiques, cette interaction d'échange conduit à l'existence d'une aimantation spontanée. Lorsque tous les moments magnétiques atomiques sont alignés dans une même direction, l'aimantation à saturation  $M_s$  est atteinte. Au-delà de la température de Curie, l'énergie d'échange devient négligeable par rapport à l'énergie de désordre thermique : le composé passe alors de l'état ferromagnétique ordonné à l'état paramagnétique désordonné.

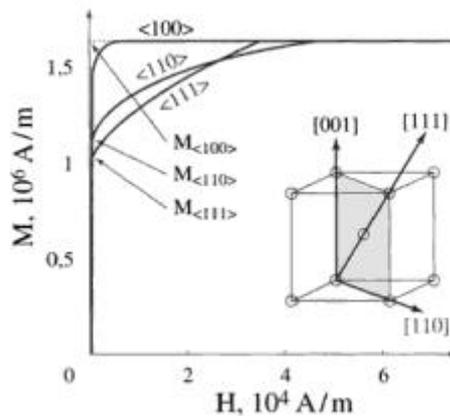
### **3.3 Anisotropie magnétocristalline**

#### **3.3.1 Définition**

Les solides cristallins magnétiques présentent généralement des directions privilégiées selon lesquelles s'aligne l'aimantation. Cette anisotropie magnétocristalline est d'origine atomique. Elle est essentiellement due au couplage entre les moments locaux et la densité électronique d'atomes voisins : on parle alors de champ électrique cristallin. Ce couplage dépend de la symétrie du cristal et favorise l'orientation des moments atomiques selon certaines directions ou certains plans cristallographique (Herpin 1968), (Du Trémolet de Lacheisserie 1999).

### 3.3.2 Anisotropie magnétocristalline en symétrie cubique

Le réseau cristallin des solides provoque l'anisotropie de certaines propriétés physiques. Les propriétés magnétiques n'y échappent pas et sont parmi les plus anisotropes. Ainsi, si nous étudions l'aimantation d'un monocristal de fer (système cubique centré), nous trouvons qu'il s'aimante plus facilement suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  et plus difficilement suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  (Figure 1 - 1). La direction de facile aimantation est l'aimantation la plus élevée et atteint sa valeur maximum en champ faible,



**Figure 1 - 1** : Courbe d'aimantation d'un monocristal de fer, lorsque le champ est appliqué selon les trois directions de haute symétrie (Herpin 1968) (Du Trémolet de Lacheisserie 1999).

Pour le nickel (cubique à faces centrées), c'est le contraire :  $\langle 111 \rangle$  est direction de facile aimantation.

On caractérise ce phénomène au moyen d'une (ou plusieurs) constante d'anisotropie magnétocristalline qui représente l'énergie par unité de volume nécessaire pour amener l'aimantation d'une direction de facile aimantation sur une direction difficile, à température ambiante.

### **3.4 Les aspects extrinsèques**

#### **3.4.1 Température de Curie**

Dans un matériau ferromagnétique, le point de Curie, ou température de Curie, est la température  $T_c$  (P. Curie, 1895) à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état désordonné dit paramagnétique. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve son aimantation quand sa température redescend en dessous de la température de Curie.

#### **3.4.2 Cycle d'hystérésis**

Le processus d'aimantation présente une contribution irréversible. Ainsi, quand le champ magnétique revient à zéro, l'aimantation totale n'est pas nulle : c'est l'aimantation rémanente  $M_r$ . Pour annuler cette aimantation, un champ inverse d'une amplitude suffisante doit être appliqué : c'est le champ coercitif  $H_c$ . L'aimantation décrit alors un cycle d'hystérésis en fonction du champ appliqué. La largeur du cycle dépend du matériau. Pour les matériaux ferromagnétiques doux, le processus d'aimantation demande à être le plus rapidement réversible. En revanche, dans les aimants permanents, le ferromagnétisme dur recherché, c'est-à-dire que la résistance à la désaimantation doit être importante.

Si on le soumet à un champ d'excitation  $\vec{H}$ , son induction :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (1-11)$$

où  $\vec{J}$  est la densité de courant électriques.

dans la direction du champ croît d'abord en suivant une courbe de première aimantation (Figure 1 - 2) ; ensuite, quand le champ d'excitation oscille entre  $-H_m$  et  $+H_m$ , le point figuratif de la fonction  $B(H)$  décrit un cycle d'hystérésis.

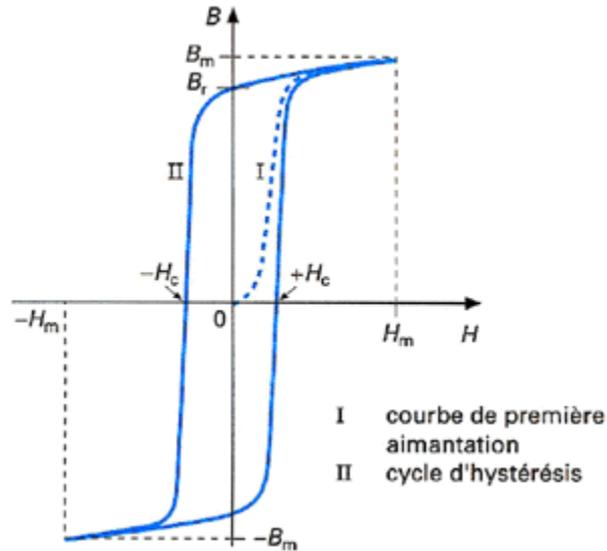


Figure 1 - 2 : Un exemple d'un cycle d'hystérésis pour un matériau ferromagnétique.

### 3.4.3 Coercitivité

La coercitivité, propriété fondamentale des matériaux durs, définit la résistance qu'un matériau est capable d'opposer au renversement de son aimantation  $\vec{M}$ , lorsqu'il est soumis à un champ appliqué en sens inverse de  $\vec{M}$ . La coercitivité est mesurée par le champ de retournement de l'aimantation  $\vec{H}_c$ , ou champ coercitif.

Deux conditions doivent être remplies pour que l'aimantation du matériau résiste à un champ inverse important. La première de ces conditions concerne une propriété intrinsèque du matériau considéré, son anisotropie doit être uniaxiale et la plus forte possible. La seconde condition est la mise en place d'une microstructure permettant une bonne gestion des défauts. Ces conditions sont réalisées par le microstructurage, dont la mise en place dépend du procédé de fabrication.

Cependant le processus d'aimantation ne s'effectue que rarement par rotation uniforme des moments. Il fait intervenir d'autres mécanismes : la nucléation des domaines d'aimantation inverse (domaines de Weiss) et le déplacement des parois de Bloch (interface entre domaines de Weiss). Tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction à l'intérieur d'un domaine, mais varient d'un domaine à l'autre, de sorte qu'en champ nul l'aimantation moyenne du grain est nulle. Cependant, la variation de la direction des moments magnétiques entre deux domaines se produit progressivement sur un certain

nombre de plans atomiques. Cette couche de rotation est la paroi de Bloch. La probabilité de formation d'un domaine inverse dépend du rapport entre l'énergie gagnée lors du retournement et celle perdue par la création d'une paroi de Bloch, séparant ce volume magnétique inverse. Théoriquement, la nucléation est énergétiquement moins favorable que la rotation cohérente d'aimantation. Cependant, la présence de défaut diminue localement la valeur de l'anisotropie magnétocristalline et/ou l'énergie d'échange : la nucléation se produit effectivement pour  $H \ll H_A$  (Livingston 1977) (Tenaud 1988). Si le déplacement des parois est libre, le retournement d'aimantation se propage instantanément et le champ coercitif  $H_c$  est égal au champ de nucléation  $H_n$ . Si la présence des défauts gêne le mouvement des parois,  $H_c > H_n$ , la coercivité est dite de piégeage et est égale au champ nécessaire pour dépiéger les parois,  $H_p$ . La coercivité est également influencé par la taille des particules magnétiques (Kronmuller 1987).

### **3.5 Propriété d'aimant permanent**

Les aimants contiennent presque systématiquement des atomes d'au moins un des éléments chimiques suivants : fer, cobalt ou nickel, ou de la famille des Lanthanides (terres rares). Les aimants naturels sont des oxydes mixtes de Fer II et de Fer III de la famille des ferrites (oxyde mixtes d'un métal divalent et de Fer III). Ce sont des matériaux magnétiques durs à cycle d'hystérésis large.

Un aimant permanent est un matériau ferromagnétique dur (forte anisotropie magnétocristalline intrinsèque) possédant une très forte résistance à la désaimantation (extrinsèque) et capable de fournir au milieu extérieur une induction magnétique créée en l'absence de toute autre champ magnétique.

### **3.6 Isotropie et anisotropie magnétique macroscopique**

L'anisotropie magnétique se différencie de l'isotropie magnétique par le fait qu'elle a une direction préférentielle (facile aimantation). Pour aimanter un matériau magnétiquement anisotrope, on doit appliquer le champ dans la direction de facile aimantation, contrairement à un matériau magnétiquement isotrope. La rémanence ( $B_r$ ) d'un matériau magnétique anisotrope est, dans la direction préférentielle, environ deux fois plus élevée que celle d'un matériau magnétique isotrope.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, le cycle d'hystérésis résulte de la contribution des cycles de chaque grain. Aussi, l'aimantation rémanente d'un échantillon isotrope (dont les grains sont orientés aléatoirement) est inférieure à la moitié de l'aimantation de saturation. Pour que l'aimantation rémanente soit la plus élevée possible, il est nécessaire que les cristallites possèdent une orientation commune à leurs axes de facile aimantation. Dans le cas de matériaux massifs, on parle de texture de l'échantillon. Dans le cas des poudres magnétiques, elles sont constituées de cristallites orientées suivant une même direction cristallographique. Les poudres anisotropes sont susceptibles d'être orientées lors de l'introduction dans une matrice liante.

## **4 Analyse quantitative de texture (QTA)**

### **4.1 Analyse de texture**

Avant d'aborder la définition de la texture, il est important de définir les termes que nous allons employer. Un échantillon polycristallin est caractérisé par un ensemble de grains qui eux mêmes sont éventuellement constitués de cristallites. Un cristallite est un domaine cohérent vis-à-vis de la diffraction, *i.e.* que l'ensemble des plans  $\{hkl\}$  donnant lieu à diffraction diffractent en phase.

Il existe d'autres types de texture comme la texture morphologique des grains mesurable à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), sans signal diffracté comme en imagerie d'électrons rétrodiffusés ou secondaires, ou bien avec un signal diffracté comme en imagerie d'électrons rétrodiffusés diffractés (ou EBSD pour "Electron BackScattering Diffraction", qui permet l'analyse QTA mais ne sera pas considérée ici). Cependant, seule la diffraction permet de sonder les plans cristallins et donc d'établir des corrélations entre l'orientation de ces plans et les propriétés macroscopiques. Aussi dans ce travail nous ne parlerons que de texture cristallographique, ou simplement "texture" pour des raisons de légèreté d'écriture.

Les premières études texturales ont été réalisées sur films photographiques, en utilisant la méthode de Debye et Scherrer. Comme nous le verrons cette méthode, maintenant utilisant

des compteurs bidimensionnels courbes, permet aujourd'hui l'analyse QTA, là où l'ancienne méthode sur films ne permettait qu'une analyse qualitative par l'observation des variations d'intensités le long des anneaux Debye-Scherrer.

## **4.2 Définition de la texture cristallographique**

La texture cristallographique d'un matériau est la connaissance des différentes distributions d'orientations cristallines existantes dans le matériau.

La texture cristallographique se définit comme étant l'orientation  $\Omega$  des cristallites par rapport à l'orientation OXYZ de l'échantillon, cette description est seulement statistique, car impossible à définir. Pour un volume  $V$  de l'échantillon, les cristallites sont contenues dans un angle solide  $\Omega$  et  $\Delta\Omega$  occupe le volume  $\Delta V(\Omega)$ . On en déduit donc la fonction  $f(\Omega)$  qui est la densité de distribution (Fonction de Distribution d'Orientations Cristallines, FODC) :

$$f(\Omega) = \frac{4\pi}{\Delta\Omega} \frac{\Delta(\Omega)}{V} \quad (1-12)$$

Pour des cristallites aléatoirement répartis  $f(\Omega) = 1$  m.r.d. De plus la fonction  $f(\Omega)$  ne tient pas compte de la forme, de la taille ni de la position, son calcul peut être effectuée à partir des figures de pôles (Bunge et Esling 1982).

Rappelons qu'une poudre ou un échantillon massif polycristallin contient des domaines monocristallins ; ces domaines de cohérence sont nommés «cristallites» (dans certains domaines de la science des matériaux, on parle de «grains», mais il y a une ambiguïté avec les grains de poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites).

## **4.3 Fonction de distribution des orientations (ODF)**

### **4.3.1 Grains, cristallites et plans diffractant**

Il n'y a pas de relation a priori entre les axes majeurs des cristallites et  $K_B$ , repère du cristallite. Afin de clarifier les trois notions cristallite/grains/plans diffractant, nous avons représentés (Figure 1 - 3) une section 2D d'un échantillon quelconque. L'échantillon est

constitué de grains, que l'on peut reconnaître sur la figure (traits verts forts), qui peuvent varier en formes et en tailles, dépendent du procédé d'élaboration...etc. A l'intérieur de chaque grain, plusieurs cristallites peuvent être présents (traits noirs), avec différentes orientations, tailles et formes. Les cristallites à l'intérieur d'un grain, peuvent posséder des orientations (données par les plans  $\{hkl\}$ ) et des tailles différentes. Dans un même cristallite les plans  $\{hkl\}$  sont strictement parallèles entre eux.

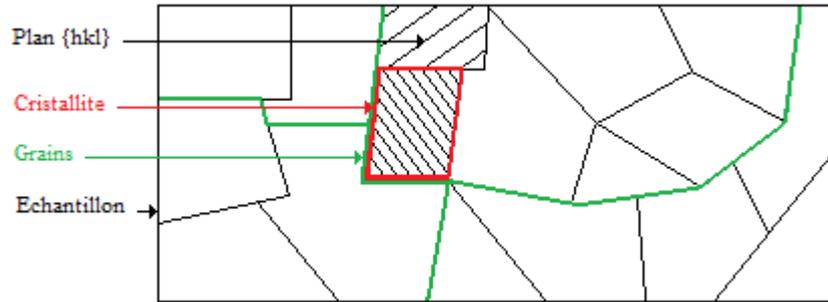


Figure 1 - 3 : Représentation d'une section 2D d'un échantillon polycristallin.

#### 4.3.2 L'orientation cristalline

L'orientation d'un cristallite dans un échantillon est définie comme l'orientation du repère du cristallite  $K_B(X_B, Y_B, Z_B)$  par rapport au repère de l'échantillon  $K_S(X_S, Y_S, Z_S)$  (Figure 1 - 4). Le choix du repère  $K_B$  est adapté aux symétries du cristal, afin que la fonction de texture apparaisse sous sa forme la plus simple.  $g$  représente donc les rotations successives nécessaires à rendre  $K_B$  colinéaire à  $K_S$ .

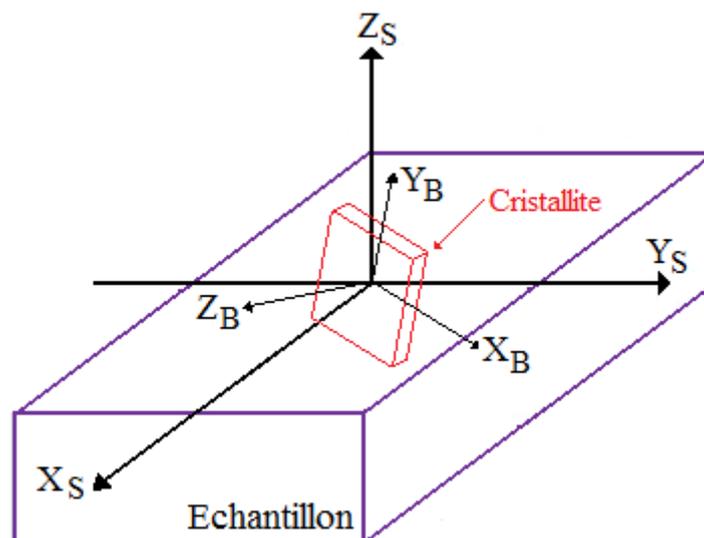


Figure 1 - 4 : Représentation des repères associés aux cristallites ( $K_B$ ) et à l'échantillon ( $K_S$ ).

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

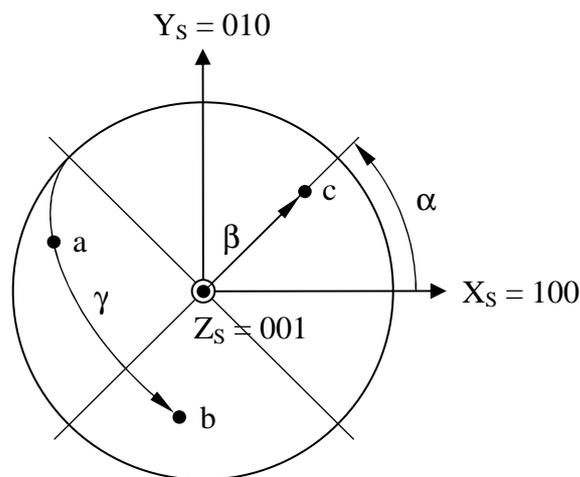
Beaucoup de possibilités sont utilisables pour définir l'orientation  $g$ . Parmi les plus répandues citons : la matrice de rotations  $g_{ij}$ , les indices de Miller cristallographiques  $(hkl)[uvw]$  (généralement utilisé en métallurgie), les angles d'Euler  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ .

$$g = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \equiv \{\alpha, 0, 0\}\{0, \beta, 0\}\{0, 0, \gamma\} \quad (1-13)$$

En utilisant la convention de Matthies (Matthies, Vinel et Helming 1987) (Figure 1 - 5),  $g$  peut être définie comme la fonction permettant de ramener le repère associé au cristallite parallèlement à celui de l'échantillon, et ce grâce à des rotations successives suivant les angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ce qui peut s'écrire :

$$K_B = g \cdot K_S \text{ avec } g = g_1 g_2 g_3 = \{\alpha, 0, 0\}\{0, \beta, 0\}\{0, 0, \gamma\} = \{\alpha, \beta, \gamma\} \quad (1-14)$$

Par exemple le cristallite peut avoir une orientation  $\{45^\circ, 55^\circ, 45^\circ\}$  ; c'est son orientation dans l'espace de l'échantillon. Dans cette représentation (que nous utiliserons ici),  $\alpha$  est l'angle azimutal repéré par rapport à  $X_S$ ,  $\beta$  est la co-latitude repéré par rapport à  $Z_S$ , et  $\gamma$  est l'angle représentant l'axe  $\vec{b}$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{c}$ , repéré par rapport à l'équateur.

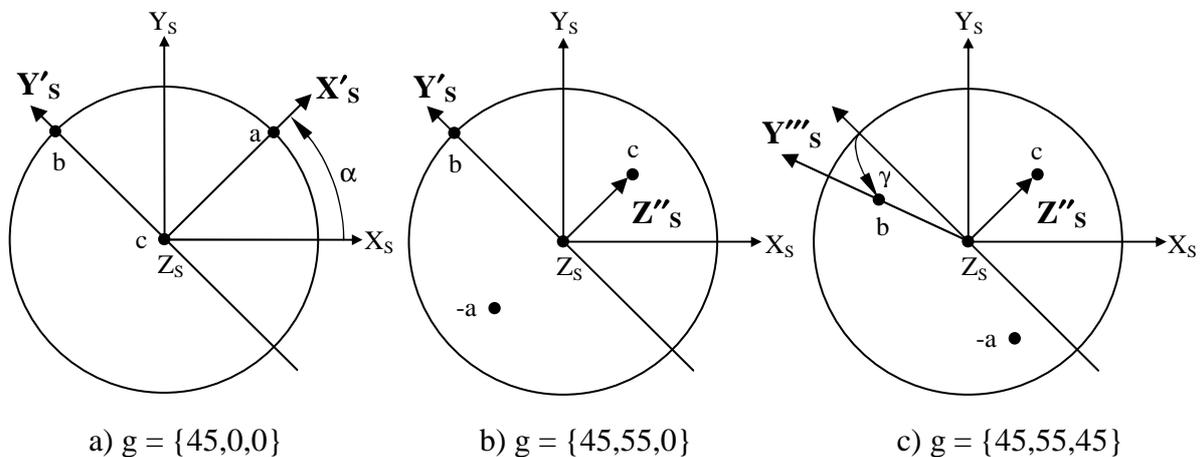


**Figure 1 - 5:** Représentation graphique des trois angles d'Euler  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$  qui définissent l'orientation du cristallite dans  $K_S$ .

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

Imaginons les repères  $K_B$  et  $K_S$  parallèles à l'origine, soit  $g=\{0,0,0\}$ . La Figure 1 - 6, nous montre les rotations successives de  $g$  dans l'espace des figures de pôles. Il existe de nombreuses conventions angulaires utilisées par les différents auteurs. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 1 - 1 pour les notations les plus utilisées.

- $\alpha$  est l'angle de rotation de  $K_S$  autour de l'axe du cristal  $Z_B$  ; associé à la rotation  $g_1 = \{\alpha, 0, 0\}$ , par exemple  $\alpha = 45^\circ$  (Figure 1 - 1a). Le repère devient :  
 $K'_S = (X'_S, Y'_S, Z'_S = Z_B)$ ,
  
- $\beta$  est l'angle de rotation de  $K'_S$  autour de l'axe du cristal  $Y'_A$  ; associé à la rotation  $g_2 = \{0, \beta, 0\}$ , par exemple  $\beta = 55^\circ$  (Figure 1 - 6b). Le repère devient  
 $K''_S = (X''_S, Y''_S = Y'_S, Z''_S = Z_B)$ ,
  
- $\gamma$  est l'angle de rotation de  $K''_S$  autour de l'axe du cristal  $Z''_B$  ; associé à la rotation  $g_3 = \{0, 0, \gamma\}$ , par exemple  $\gamma = 45^\circ$  (Figure 1 - 6c). Le repère devient  
 $K'''_S = (X'''_S = X_B, Y'''_S = Y_B, Z'''_S = Z_B)$ ,



**Figure 1 - 6 :** Représentation et tracé des rotations des trois angles d'Euler.

<b>Matthies</b>	<b>Roe</b>	<b>Bunge</b>	<b>Canova</b>	<b>Kocks</b>
$\alpha$	$\Psi$	$\varphi_1=\alpha+\pi/2$	$\omega=\pi/2-\alpha$	$\Psi$
$\beta$	$\Theta$	$\Phi$	$\Theta$	$\Theta$
$\gamma$	$\Phi$	$\varphi_2=\gamma+3\pi/2$	$\phi=3\pi/2-\gamma$	$\Phi =\pi-\gamma$

**Tableau 1 - 1** : Correspondances des angles entre les différents auteurs.

### 4.3.3 Définition de l'ODF ou f(g)

L'ODF ou f(g), permet de représenter les différentes orientations des cristallites, ainsi que leurs distributions. C'est une description quantitative de la texture de l'échantillon. f(g) concerne l'orientation des cristallites d'une seule phase (même composition et même structure cristalline).

Soit g l'orientation d'un cristallite par rapport à l'échantillon. La fonction de distribution des orientations f(g) est définie comme la fraction de volume dV(g) des cristallites ayant une orientation comprise entre g et g+dg.

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{f(g)}{8\pi^2} dg \tag{1-15}$$

avec  $dg = \sin\beta \, d\beta \, d\alpha \, d\gamma$ , l'élément d'orientation.

C'est donc une densité volumique par unité d'orientation dg. Pour connaître en pourcentage d'orientation il faudra donc intégrer f(g) sur un domaine d'orientation Δg. L'unité utilisée pour f(g) est le m.r.d. (multiple of a random distribution). Puisque f(g) est une densité, elle doit être supérieure ou égale à zéro quel que soit g. Ainsi, pour une ODF quelconque, les valeurs de f(g) pourront s'étendre de 0 à l'infini, 0 représentant une absence de cristaux orientés pour le g correspondant et l'infini représentant la valeur d'un monocristal parfait pour quelques g particuliers. Ainsi, pour un échantillon donné, il pourra exister des valeurs de g pour lesquelles f(g) = 0, sans pour autant que certaines autres valeurs de f(g) soient égales à l'infini. Par contre pour un monocristal, seules quelques valeurs de f(g) seront égales à l'infini, et toutes les autres seront nulles.

#### 4.3.4 Normalisation de $f(g)$

Si la distribution des orientations est aléatoire, alors  $f(g) = 1$  m.r.d. quel que soit  $g$ , ce qui conduit à la condition de normalisation, afin de garantir un volume total de 100% :

$$\int_{\phi_y=0}^{2\pi} \int_{\psi_y=0}^{\pi/2} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g) dg = 8\pi^2 \quad (1-16)$$

$f(g)$  est obtenue à partir des figures de pôles, par une méthode d'affinement.

#### 4.3.5 Minimum de l'ODF

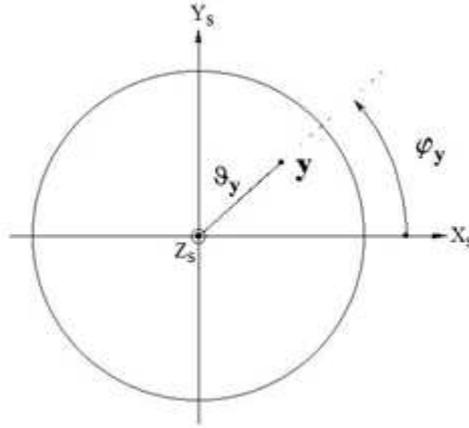
La valeur minimum relevée pour l'ensemble des points de  $f(g)$  correspond, d'après l'Equation (1-15) au volume non orienté, par exemple une valeur de 0,25 m.r.d. minimum, nous indique que 25% du volume du matériau est aléatoirement orienté.

### 4.4 Figures de pôles

Les figures de pôles représentent la répartition des normales  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$  aux plans  $\{hkl\}$  de tout l'échantillon. Ainsi, une figure de pôles donnée  $\{hkl\}$ , concerne toute la famille de plans réticulaires  $\{hkl\}$ , i.e toute la multiplicité des plans  $(hkl)$ , mesurés au même angle de diffraction  $2\theta_{hkl}$ . De plus, il se peut que d'autres plans soient localisés aux mêmes angles  $2\theta_{hkl}$  (plans (300) et 211) d'un système cubique par exemple). On parlera alors de ligne de pôles multiple

#### 4.4.1 Figures de pôles directes

Une figure de pôles directe est celle que l'on peut accéder expérimentalement. Chaque figure de pôles directe, représente dans notre cas l'intensité diffractée  $I_{\vec{h}}(\vec{y})$  avec  $\vec{y} = (\phi_y, \psi_y)$  (Figure 1 - 1) une direction macroscopique de l'échantillon repérée dans le repère  $K_S$ .  $I_{\vec{h}}(\vec{y})$  dépend de la porosité, de l'état cristallin, de l'épaisseur de l'échantillon... etc. De plus, les figures de pôles directes sont souvent incomplètes du fait de la géométrie de l'appareil de mesure (effet de défocalisation de faisceau, zones aveugles...).



**Figure 1 - 7:** Coordonnées des figures de pôles dans le système de référence de l'échantillon.

Pour comparer l'orientation et uniquement l'orientation des échantillons entre eux chaque figure de pôles  $I_{\vec{h}}(\vec{y})$  doit donc être complétée et normalisée en  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ . Ceci s'opère lors de l'affinement de la fonction de distribution des orientations.

#### 4.4.2 Normalisation des figures de pôles

Une figure de pôles normalisée est définie par :

$$\frac{dV(\phi_y, \vartheta_y)}{V} = \frac{P_{\vec{h}}(\phi_y, \vartheta_y)}{4\pi} \sin \vartheta_y d\vartheta_y d\phi_y \quad \text{ou} \quad \frac{dV(\vec{y})}{V} = \frac{1}{4\pi} P_{\vec{h}}(\vec{y}) d\vec{y} \quad (1-17)$$

C'est donc la fraction volumique des cristallites dont  $\vec{h}$  est orientée entre  $\vec{y}$  et  $\vec{y} + d\vec{y}$ , ce qui représente une densité par unité de surface de la sphère des pôles  $\vec{h}$ ,  $dy$ . Il faudra également intégrer sur une surface  $\Delta\vec{y}$  de la sphère de pôles pour pouvoir obtenir un pourcentage volumique d'orientation.

Similairement à  $f(g)$ , toutes les figures de pôles d'un échantillon ne présentant pas d'orientation préférentielle auront la même densité  $P_{\vec{h}}(\vec{y}) = 1$  m.r.d. quels que soient  $\vec{y}$  et  $\vec{h}$ .

Alors, la relation de normalisation est :

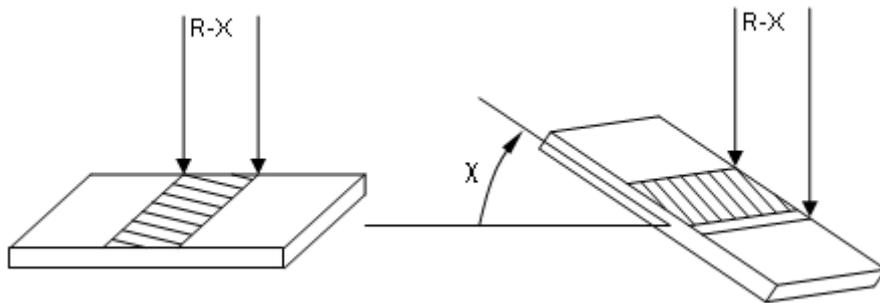
$$\int_{\phi_y=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_y=0}^{\pi/2} P_h(\phi_y, \vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y d\phi_y = 4\pi \quad (1-18)$$

#### 4.4.3 Effets instrumentaux

##### 4.4.3.1 Défocalisation

Le faisceau de rayons-X subit, dans le cas d'une méthode par réflexion, le phénomène de défocalisation. Ce phénomène ne permet pas d'exploiter directement la périphérie des figures de pôles, car les intensités diffractées caractérisant cette région sont très fortement atténuées. C'est pourquoi on scanne l'échantillon de  $\chi=0^\circ$  à  $\chi=60^\circ$ . On obtient alors, sur les figures de pôles une zone dite « aveugle » (Heizmann et Laruelle 1986), qui débute typiquement vers  $\chi=60^\circ$ , valeur maximale utilisée pour nos mesures.

La défocalisation est la conséquence de l'élargissement de la surface irradiée sur l'échantillon (Figure 1 - 8) lorsqu'on incline en  $\chi$ , qui conduit à un élargissement des pics de diffraction (Couterne et Cizeron 1971).

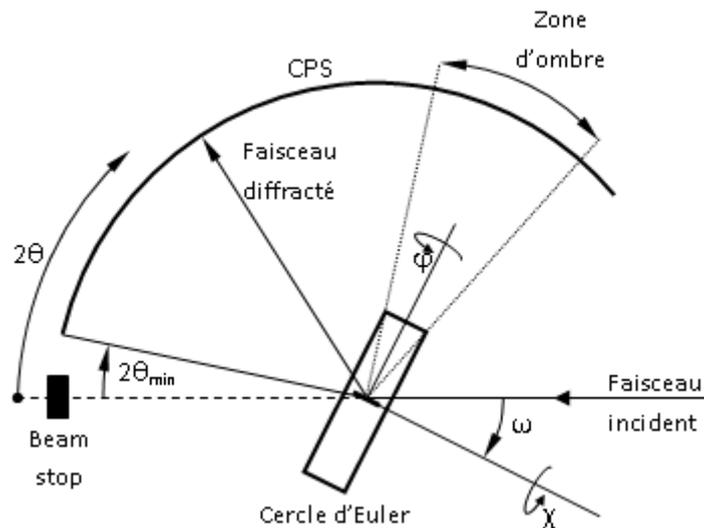


**Figure 1 - 8:** Représentation d'un échantillon pour deux positions de  $\chi$  distinctes, on observe alors l'augmentation de la surface irradiée.

Cet élargissement conduit à des intensités trop faiblement supérieures au bruit de fond au dessus d'une certaine valeur de  $\chi$ .

#### 4.4.3.2 Zones aveugles

On appelle la zone aveugle, la zone de détection qui ne peut être vue par le détecteur. Elle est due à la géométrie instrumentale et concerne les grands angles, cela signifie que les anneaux des figures de pôles sont proches de la périphérie, et de l'angle d'inclinaison, ce qui implique une zone aveugle minimale (Figure 1 - 9) et est liée aussi à la valeur minimale ( $2\theta_{\min}$ ) du détecteur.



**Figure 1 - 9 :** Limitations des réflexions dues à la géométrie instrumentale, cas d'un détecteur CPS.

La zone aveugle augmente avec l'augmentation de l'angle de diffraction  $\theta$ , mais ceci est facilement récupérable avec un logiciel de texture. Cette zone aveugle se traduit par un trou au centre de la figure de pôle. On parle aussi de zone d'ombre pour des grandes valeurs en  $2\theta$ , cette dernière est fortement influencée par la position du cercle d'Euler en  $\omega$ .

#### 4.4.3.3 Volume et Absorption (R-X)

L'échantillon absorbe plus ou moins les rayons X selon la densité et la composition chimique du matériau. Des corrections sont alors apportées et ce suivant la géométrie de l'échantillon, par exemple les films minces requièrent une correction spécifique et ainsi de suite.

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

L'étude de texture requière des rotations de l'échantillon suivant des axes  $\chi$  et  $\varphi$ . Pour être en accord avec les structures type film, il faut donc compenser les variations de volume et d'absorption (Chateigner, Germe et Pernet 1994).

### Calcul du coefficient d'absorption :

On a la densité  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ), qui est définie par :

$$\rho = \frac{M_t z}{N^{\circ} V}$$

$z$  : multiplicité,  $V$  : volume,  $N^{\circ}$  : nombre d'Avogadro.

$$M_t = \sum_i n_i M_i$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_t = \sum_i \left[ \frac{n_i M_i}{M_t} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \right]$$

On en déduit donc l'absorption  $\mu_t$ , qui sera utilisé lors de nos calculs.

$$\mu_t = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_t \rho$$

Du coefficient d'absorption  $\mu_t$ , on peut en déduire la profondeur de pénétration  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{1}{\mu_t}$$

#### 4.4.3.4 Localisation

Les corrections de localisation sont celles qui doivent être appliquées sur les coordonnées angulaires des données à partir de l'espace  $\mathcal{S}$  du diffractomètre où les intensités diffractées ont été mesurées dans l'espace dans lequel la modélisation se produit, par exemple pour l'espace des figures  $\mathcal{Z}$ .

En générale en utilisant un détecteur CPS avec un diffractomètre 4-cercles dans la géométrie de Schulz, les coordonnées  $(\chi, \varphi)$  dans l'espace du diffractomètre pour qui les intensités diffractées ont été mesurées, ne sont pas celles de l'espace  $\mathcal{Z}$ , à l'exception des figures de pôles qui ont été mesurées exactement avec un angle  $2\theta = \omega$  (cas symétrique). Pour

toutes les autres figures de pôles, les coordonnées des figures de pôles  $(\varphi_y, \vartheta_y)$  ont été calculées (Matthies et Chateigner 2000) :

$$\begin{cases} \vartheta_y = \arccos\{\cos(\theta - \omega)\cos(\chi)\} \\ \phi_y = \phi_y^0 - \phi \\ \phi_y^0 = \text{sign}\{-\cos(\theta - \omega)\sin(\chi)\} \arccos\left\{\frac{\sin(\theta - \omega)}{\sin \vartheta_y}\right\} \end{cases} \quad (1-19)$$

$\phi_y^0$  est la valeur de  $\phi$  à 0.

Cette formule dépend forcément de la géométrie de l'expérience, mais aussi de la rotation des signes. Il faut se placer dans le cadre de la géométrie de la figure 1-9, qui diffère d'une certaine façon des géométries utilisées par d'autre auteur pour le même calcul (Bunge, Wenk et Pannetier 1982) ; (Heizmann et Laruelle 1986).

#### **4.5 Equation fondamentale d'analyse de texture**

La combinaison des Equations (1-15) et (1-17), nous permet d'obtenir l'équation fondamentale d'analyse de texture:

$$P_{\bar{h}}(\bar{y}) = 1 / 2\pi \int_{\bar{h} // \bar{y}} f(g) d\tilde{\varphi} \quad (1-20)$$

qui représente le fait que chaque figure de pôles (objet 2D) est une projection de l' ODF (objet 3D) suivant un certain chemin  $\tilde{\varphi}$ , qui dépend de la symétrie du cristal (Figure 1 - 10). Chaque cellule  $\Delta g$  de l'ODF correspond donc à plusieurs cellules des figures de pôles et chaque cellule des figures de pôles  $\Delta y$ , provient de plusieurs cellules de l'ODF. Plus on aura mesuré de figures de pôles pour affiner une ODF, plus cette ODF sera fiable.

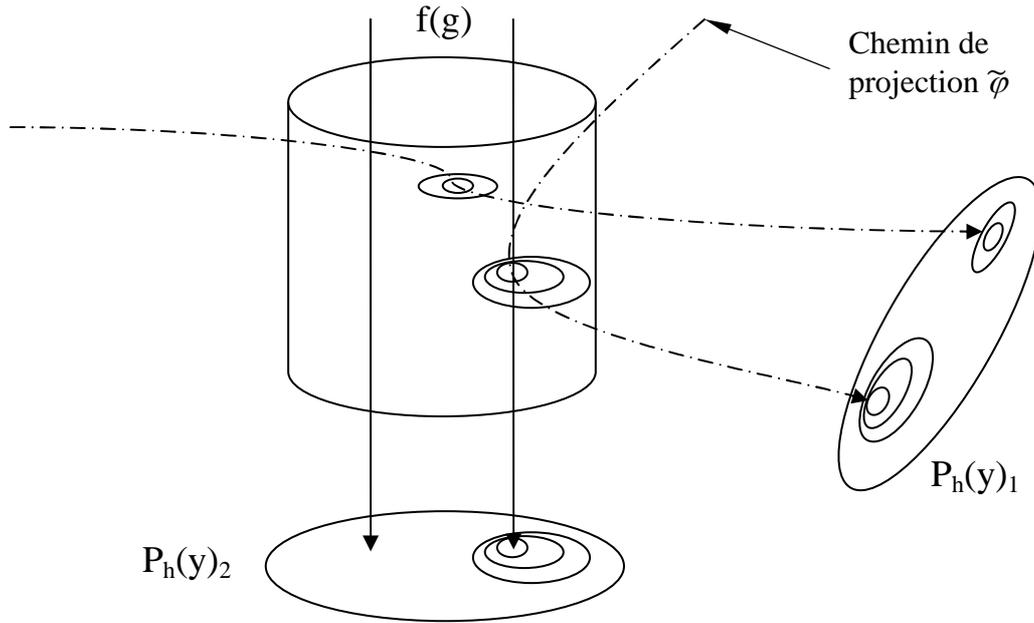


Figure 1 - 10: Relation entre  $f(g)$  d'un objet 3D et la figure de pôle  $P_h(\vec{y})$ .

#### 4.6 Figures de pôles inverses

La fonction  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ , est l'intégrale de la fonction  $f(g)$  de tous les cristaux respectant  $\vec{h} // \vec{y}$  (Equation (1-20)). Inversement, la figure de pôles inverse,  $R_{\vec{h}}(\vec{y})$  est l'intégrale de  $f(g)$  pour tout les cristaux respectant  $\vec{y} //$  à un  $\vec{h}$  donnée.

$$R_{\vec{y}}(\vec{h}) = 1 / 2\pi \int_{\vec{y} // \vec{h}} f(g) d\tilde{\phi} \quad (1-21)$$

Une figure de pôles inverse  $\vec{y}$  représente donc la densité d'orientation associée à toutes les directions cristallographiques  $\vec{h}$  parallèles à la direction donnée de l'échantillon  $\vec{y}$ . Elles sont donc représentées dans le repère du cristal. Ces figures de pôles inverses permettent, en particulier de représenter les orientations cristallines aux directions importantes de l'échantillon. Ces dernières sont généralement celles qui correspondent aux axes particuliers de méthodes d'élaboration, telle que les directions transversales, longitudinales et normales d'un échantillon laminé, qui sont étroitement liés aux propriétés physiques du matériau recherché (Bunge 1982).

#### **4.7 Figure de pôles réduites et effet « fantômes »**

A cet étape nous pouvons mentionner que les figures de pôles obtenues en utilisant les méthodes de diffractions normale sont appelées figures de pôles réduites. La loi de Friedel indique que, dans les conditions normales de diffraction, les plans  $(hkl)$  et  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  diffractent la même intensité :  $I(h,k,l) = I(-h,-k,-l)$ . Pourtant les directions  $[hkl]$  et  $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$  n'ont pas la même direction. Il résulte que les figures de pôles mesurées en diffraction normale sont incomplètes, et  $f(g)$  est elle-aussi incomplètement déterminée.

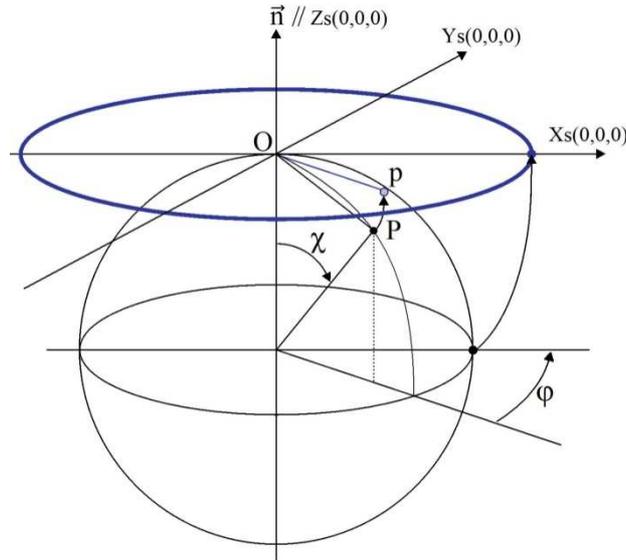
Si on exprime  $f(g)$  par  $f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g)$  où  $\tilde{f}(g)$  est l'ODF déterminée en diffraction normale, alors seule  $\tilde{P}_{\vec{h}}(\vec{y})$  est mesurée. Dans ce travail nous appellerons toutefois  $\tilde{f}(g), f(g)$ .

En diffraction normale seule les figures de pôles réduites peuvent être mesurées, et qui est connu des texturologistes comme étant un phénomène fantôme (Matthies 1979) (Matthies et Vinel 1982); (Matthies, Vinel et Helming 1987).

#### **4.8 Tracé des figures de pôles**

La visualisation de la sphère des pôles est difficile. Ainsi une projection en 2D est nécessaire. Nous avons choisit de représenter les figures de pôles et les figures de pôles inverses par projection de Lambert (ou à aires égales de Schmidt) sur un plan parallèle à celui de l'échantillon (Figure 1 - 11).

Dans cette projection, on trace les normales  $\langle hkl \rangle^*$  aux plans  $\{hkl\}$  de l'échantillon, qui interceptent l'hémisphère nord de la sphère de pôles en différents points P, appelés pôles des plans  $\{hkl\}$ , et on les projette en p sur le plan tangent à la sphère de pôles contenant le pôle Nord, par rotation autour de l'axe perpendiculaire à Op et parallèlement au plan de projection.



**Figure 1 - 11** : Projection de Lambert d'un pôle P sur le plan tangent contenant le pôle nord.

La loi de Friedel impose l'existence d'un centre de symétrie en diffraction normale. Ainsi la mesure d'un seul hémisphère est suffisante.

## 5 Méthode d'affinement de l'ODF

### 5.1 Méthode de Williams-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV)

L'approche WIMV (Matthies et Vinel 1982) ; (Matthies et Wenk 1985), est une manière itérative convergente permettant d'affiner une distribution des orientations. Elle est basée sur un affinement numérique de  $f(g)$  à l'étape  $n + 1$  :

$$f^{n+1}(g) = N_n \frac{f^n(g)f^0(g)}{\left( \prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_h} P_h^n(\vec{y}) \right)^{\frac{1}{IM_h}}} \quad (1-22)$$

où  $f^n(g)$  et  $P_h^n(\vec{y})$  représentent respectivement les valeurs affinées de  $f(g)$  et  $P_h(\vec{y})$  à la  $n^{\text{ième}}$  itération.  $N_n$  est le facteur de normalisation et  $M_h$  le facteur de multiplicité des pôles des  $I$  figures de pôles. Les valeurs de  $P_h^n(\vec{y})$  sont calculées à chaque cycle par l'équation

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

fondamentale de texture (Equation.(1-20)). Le point de départ ordre de cette procédure est évalué par :

$$f^0(g) = N_0 \left( \prod_{\vec{h}=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} P_{\vec{h}}^{\text{exp}}(\vec{y}) \right)^{\frac{1}{IM_{\vec{h}}}} \quad (1-23)$$

Cette méthode dérive de la maximisation d'entropie (Schaeben, Entropy Optimisation in quantitative texture analysis. 1988), (Schaeben 1991), (Schaeben 1991a). Nous avons utilisé cette approche sur des données expérimentales classiques, dans sa version implémentée dans le logiciel Beartex (Wenk, Matthies et Donovan, et al. 1998).

Les facteurs de multiplicités RP permettent de contrôler si la représentation des figures de pôles à partir de l'ODF est correcte. Ils sont définis comme suit :

$$\overline{RP} = \frac{1}{I} \sum_i \sum_j \frac{P_{\vec{h}_i}^{\text{calc}}(\vec{y}_j) - P_{\vec{h}_i}^{\text{obs}}(\vec{y}_j)}{P_{\vec{h}_i}^{\text{obs}}(\vec{y}_j)} \quad (1-24)$$

Avec  $P^{\text{obs}}$  la densité de pôles des figures de pôles expérimentales,  $P^{\text{calc}}$  la densité de pôles des figures de pôles calculées,  $\vec{h}_i : i=(1\dots I)$  figures de pôles mesurées, et  $\vec{y}_j : j=(1\dots J)$  points mesurés des figures de pôles. Le facteur RP dépend de la force de texture, aussi il permet de comparer la qualité de l'affinement pour des échantillons de textures voisines. Plus ces facteurs de reliabilité sont faibles, meilleure est la qualité de l'affinement.

Les figures de pôles expérimentales sont alors obtenues par intégration directe des pics de diffraction des diagrammes. Soit 936 diffractogrammes obtenus lors de l'acquisition en diffraction-X sur des films d'or (Chapitre 2). Et 1368 diffractogrammes obtenus avec les mesures aux neutrons du rostre de *Bélemnite*.

Le logiciel BEARTEX permet en outre :

- de calculer des figures de pôles à partir de l'ODF. La comparaison entre les figures de pôles expérimentales et calculées nous permet d'estimer la validité de l'affinement.
- de recalculer d'autres figures de pôles non mesurées par exemple pour des indexations plus simples. On tracera dans ce qui suit les figures de pôles {100}, {010}, {001}. A partir de ces figures de pôles, une interprétation de la texture de nos échantillons est souvent plus aisée. Surtout dans le cas de système cristallins non orthogonaux.
- de calculer les figures de pôles inverses,
- de modéliser les tenseurs élastiques macroscopiques et les propagations des ondes élastiques de volume.

## **5.2 Le modèle étendu prolongé de WIMV : E-WIMV**

La méthode régulière de WIMV nécessite que les figures de pôles soient mesurées avec un pavage régulier de  $\vec{y}$ . à une valeur discrète de l'ODF est associée à chaque cellule  $\Delta\vec{y}$ . Quand le calcul WIMV est utilisé à l'intérieur de la procédure d'affinement de Rietveld (Wenk, Matthies et Lutterotti 1994) (Matthies, Lutterotti et Wenk 1997), il exige deux étapes additionnelles :

- L'extraction des intensités intégrées pour construire les figures de pôles.
- L'interpolation de ces intensités sur la grille de mesure régulière, et le poids affecté à chaque cellule.

L'approche E-WIMV peut être employée avec un remplissage irrégulier de l'espace des ODF. Elle est basée sur un concept de projection similaire à la méthode de ADC (Arbitrarily Defined Cells) (Pawlik 1993). La prolongation de la méthode fournit un arrangement itératif

de l'affinement des ODF qui est très proche de la maximisation d'entropie (Schaeben 1991). La méthode E-WIMV est ainsi souvent appelée Entropy-modified WINV (Cont, et al. 2002) et (Morales, Chateigner et Lutterotti, et al. 2002).

Elle sera utilisée dans ce travail pour affiner les ODF dans le programme MAUD (Lutterotti, Matthies et Wenk 1999).

### **5.3 Affinement de Rietveld : structure et microstructure**

La méthode de Rietveld (Rietveld 1967) est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. Cette méthode permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudre, la structure cristallographique des composés, en connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié, ainsi que les paramètres microstructuraux (tailles de cristallites, microdéformation, défauts).

La méthode d'affinement, consiste à ajuster une fonction analytique sur le profil expérimental des raies de diffraction, en prenant en compte la contribution de tous les pics de chaque point  $i$  du diagramme mesuré.

#### **5.3.1 Principe**

L'algorithme de Rietveld modélise toutes les informations contribuant aux spectres :

- l'appareillage et ses caractéristiques (détecteur, résolution énergétique...),
- les paramètres structuraux et microstructuraux (les paramètres de maille, positions atomiques, taille de cristallites...),
- paramètres de l'échantillon (épaisseur de la couche déposée, coefficient d'absorption...),

de manière à obtenir la valeur optimale pour l'intensité calculée  $y_{ic}$  en chaque point  $i$  en minimisant la fonction résidu  $M$  telle que (Rietveld 1967) :

$$M = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_{ic})^2 \quad (1-25)$$

où  $\sigma_i$  est la variance associée à  $y_i$ .

L'intensité calculée au point  $i$  du diagramme est déterminée en ajoutant la contribution de tous les pics pour toutes les phases de l'échantillon, ainsi que la contribution du bruit de fond  $y_{ib}$  :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\Phi=1}^{N_{\Phi}} S_{\Phi} \sum_{k=K_1}^K j_{\Phi k} L_{P_{\Phi k}} P_{\Phi k} |F_{\Phi k}|^2 \Omega_{i\Phi k} \quad (1-26)$$

Où :

- $S_{\Phi}$  est le facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de chaque phase  $\Phi$ .
- $j_{\Phi k}$  est le facteur de multiplicité du pic  $k$  pour la phase  $\Phi$ .
- $L_{P_{\Phi k}}$  est le facteur de Lorentz-polarisation.
- $P_{\Phi k}$  est le facteur de correction décrivant les orientations préférentielles de la phase  $\Phi$ .
- $|F_{\Phi k}|$  est le module du facteur de structure de la raie  $k$  de la phase  $\Phi$ .
- $\Omega_{i\Phi k}$  décrit la fonction de profil des pics de la phase  $\Phi$ , et représente les effets de paramètres instrumentaux ainsi que l'élargissement des pics de l'échantillon.

Dans cette approche, certains paramètres doivent être connus d'avance. Pour les Rayons-X, la résolution instrumentale a été estimée en affinant les diagrammes obtenus sur une poudre standard, non texturée, d'un échantillon de  $\text{LaB}_6$  (poudre 660b du NIST) possédant des tailles de cristallites isotropes et pas de micro-contraintes.

### 5.3.2 Le facteur de structure

Le facteur de structure est donné par (Eberhart 1989):

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{(2\pi[hx_j+ky_j+lz_j])} e^{(-M_j)} \quad (1-27)$$

Avec :

- $h, k, l$  sont les indices de Miller,
- $x_j, y_j, z_j$  sont les positions atomiques de l'atome  $j$  dans la maille asymétrique,
- $f_j$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ ,
- $N_j$  est le taux d'occupation du site  $j$ ,
- $e^{-M_j}$  est le paramètre de l'agitation thermique.

### **5.3.3 Les différents paramètres.**

- Instruments, les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :
  - La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source,
  - La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes,
  - Le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.
- Le décalage du zéro du détecteur est affiné grâce à l'échantillon standard de paramètres de maille connus.
- L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Gaglioti et al (Caglioti, Paoletti et Ricci 1958) :

$$HWHM^2 = H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (1-28)$$

où HWHM (Half Width at Half Maximum) représente la demi-largeur à mi-hauteur de raie de diffraction; U, V et W sont les paramètres de Caglioti à affiner sur le diagramme de l'échantillon standard de calibration.

- La polarisation du faisceau incident, constante et dépendante du monochromateur, ainsi que le facteur de Lorentz dépendant de la géométrie instrumentale sont corrigés par l'expression :

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

$$Lp = [1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta] / 2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (1-29)$$

Ces paramètres doivent être calibrés et ensuite gardés constant lors de l'analyse de nos échantillons.

- Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et Gaussienne. C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une gaussienne, bien adaptée à la description des profils de raies.

La fonction gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2} \quad (1-30)$$

La fonction lorentzienne est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right)} \quad (1-31)$$

La fonction de Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\} \quad (1-32)$$

Où erf est la fonction d'erreur (ou fonction d'erreur de Gauss):  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

$\beta_L$  et  $\beta_G$  sont les largeurs intégrales respectives des composantes Lorentzienne et Gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt, qui représente la combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta)G(2\theta, H) \quad (1-33)$$

$\eta$  indique la proportion de la composante Lorentzienne et Gaussienne.

- Le bruit de fond :

L'intensité entre les pics n'est pas nulle, elle résulte de la diffraction du faisceau par les molécules de l'air, un bruit électronique, et/ou de l'émission de fluorescence éventuelle par le matériau (Heizmann et Laruelle 1986). L'intensité mesurée en un point  $i$  est donc la somme de l'intensité réellement diffractée par les cristallites en position de Bragg et de l'intensité de bruit du fond.

Le bruit de fond est affiné avec un polynôme de degré 4, dans notre cas. On remarquera que pour diverse raison l'intensité du bruit de fond peut varier en  $\chi$  pour un même  $2\theta_i$ . Pour une meilleure correction de tous les diagrammes, une correction en  $\chi$  du bruit de fond doit être réalisée avec un polynôme d'ordre 2.

- Structure atomique et mailles élémentaires :

Dans notre cas la structure atomique de phases présentes dans nos échantillons est connue (Au, calcite, Fe). Nous avons pris les structures de la base de données ICDD. Seuls les paramètres de maille des phases ont été ensuite affinés sur nos échantillons.

#### **5.4 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement de profil**

Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé (Hill et Flack, 1987). Les facteurs les plus utilisés sont :

$$R - \text{pattern} : R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i} \quad (1-34)$$

$$R - \text{weighted profile} : R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (1-35)$$

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

$y_i$  et  $y_{ic}$  sont respectivement les intensités mesurées et calculées pour une valeur  $i$ .

$$\text{goodness of fit } \chi^2 : \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{N - P + C} = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (1-36)$$

$R_{exp}$  est jugé en fonction du nombre de paramètres, de constantes, de données d'entrée.

$$\text{R - expected : } R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs})^2}} \quad (1-37)$$

où  $N$  et  $P$  sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres affinis et  $C$  est le nombre de contraintes entre ces paramètres. Le « *Goodness of fit* »  $\chi^2$  devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi.

### 5.5 Analyse de texture : E-WIMV.

Plusieurs algorithmes existent pour affiner la texture à partir des données expérimentales. Avec le logiciel MAUD, nous avons utilisé la méthode E-WIMV (Extended Williams-Imhoff-Matthies-Vinel). Cet algorithme est basé sur son prédécesseur WIMV (BEARTEX utilise WIMV). Comme tous les algorithmes d'analyse de texture, il essaye de résoudre l'équation fondamentale de texture. Il réalise une première estimation de l'ODF en plaçant dans chaque cellule de l'ODF la moyenne géométrique de  $f(g)$  obtenue à partir des valeurs des figures de pôles expérimentales. La première estimation est identique à celle réalisée par WIMV. Les valeurs de cellules de l'ODF sont ensuite calculées par un algorithme itératif de maximisation d'entropie qui inclut les poids des réflexions :

$$f^{n+1}(g) = f^n(g) \prod_{m=1}^{M_h} \left( \frac{P_h(\vec{y})}{P_h^n(\vec{y})} \right)^{r_n \frac{w_h}{M_h}} \quad (1-38)$$

$r_n$  est un paramètre de relaxation tel que  $0 < r_n < 1$ ,  $M_h$  est le nombre de points de division pour la discrétisation de l'intégrale de toutes les orientations autour du vecteur de diffusion pour la figure de pôle  $\vec{h}$ ,  $w_h$  représente le « poids » de chaque réflexion.

Dans la pratique, l'algorithme (Figure 1 - 12) converge rapidement vers une solution satisfaisante après environ 10 cycles,

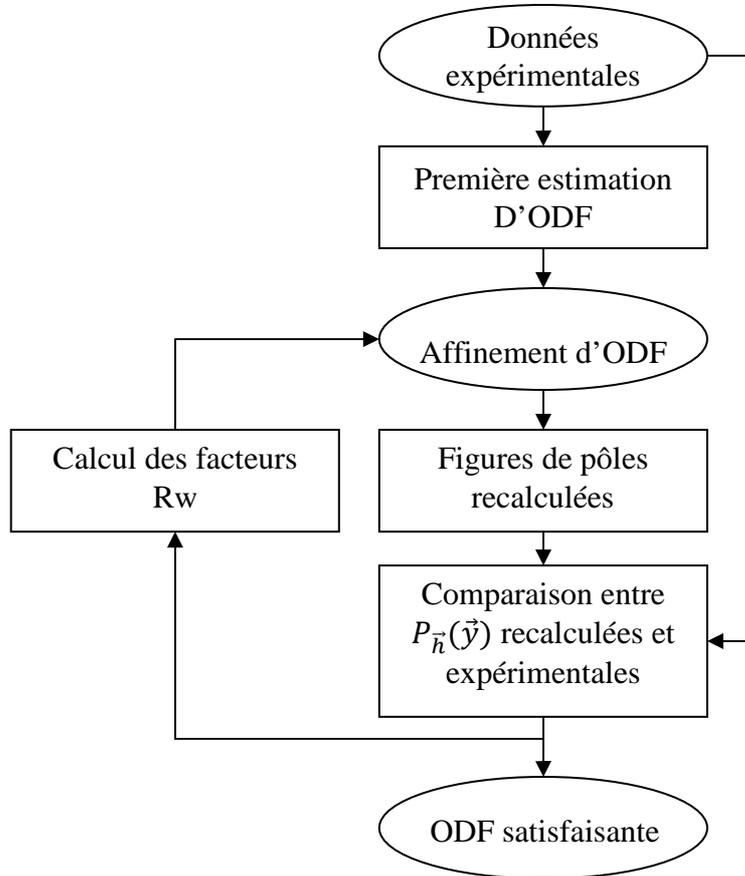


Figure 1 - 12 : Organigramme de l'algorithme WIMV

## 5.6 Facteur de fiabilité utilisés dans l'affinement de profil

De manière à obtenir une indication sur la qualité de l'affinement, plusieurs facteurs de fiabilité, R-facteurs (Reliability factors) sont calculés. Les plus utilisés sont :

Le facteur de Fiabilité de Bragg noté RB, il utilise la même formule que pour le facteur de fiabilité RP (Equation (1-24)), mais on remplace la densité par l'intensité. Le facteur RB a été introduit pour comparer la diffraction sur poudre à celle d'un monocristal. Cependant, pour les échantillons texturés, l'intégration a été étendue à tous les points  $i$  et  $j$ .

$$RB = \frac{\sum_j \left[ I_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) - I_{\vec{h}_i}^{calc}(\vec{y}_j) \right]^2}{\sum_j \left( I_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) \right)^2} \theta \left[ x, P_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) \right] \quad (1-39)$$

$$\theta(x, t) = \begin{cases} 1 & \text{si } I_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) > x \\ 0 & \text{si } I_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) \leq x \end{cases}$$

$x$  : critère de précision par rapport au niveau de densité

$\vec{h}_i$  :  $i = (1 \dots I)$  figures de pôles mesurées

$\vec{y}_j$  :  $j = (1 \dots J)$  points mesurés des figures de pôles

Le facteur de reliabilité,  $\overline{Rw}$  introduit le poids ( $w$ ) qui prend en compte la distribution statistique des intensités diffractées mesurées et recalculées :

$$\overline{Rw} = \frac{1}{I} \sum_i \sum_j \frac{\left[ w_{\vec{h}_i}^{obs} I_{\vec{h}_i}^{obs}(\vec{y}_j) - w_{\vec{h}_i}^{calc} I_{\vec{h}_i}^{calc}(\vec{y}_j) \right]^2}{w_{hkl}^{calc2} I_{hkl}^{calc2}(\vec{y}_j)} \quad (1-40)$$

## 5.7 Facteurs de force de texture

Dés que nous avons obtenu une valeur de  $f(g)$  suffisante, on calcule alors les facteurs qui permettent d'estimer la force de texture. Attention, pour effectuer une comparaison entre échantillons, ces derniers doivent avoir la même symétrie cristalline et posséder des composantes de texture similaires.

### 5.7.1 Index de texture (ODF)

Le premier paramètre de force de texture est l'index de texture (Bunge 1982) (exprimé en  $(m.r.d)^2$ ) :

$$F^2 = \frac{1}{8\pi^2} \sum_g [f(g)]^2 \Delta g \quad (1-41)$$

## *Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités*

où  $\Delta g$  est le volume de cellule de l'ODF.  $F^2$  varie de 1 (m.r.d)<sup>2</sup>, pour une poudre sans orientation préférentielle, à l'infini pour un monocristal parfait. Cet index nous donne une indication globale sur la force des orientations préférentielles d'un échantillon.

### **5.7.2 Entropie de texture**

Le deuxième paramètre global de force de la texture est la mesure du désordre de texture, évaluée par le calcul de l'entropie :

$$S = \frac{1}{8\pi^2} \sum_i f(g_i) \ln f(g_i) \Delta g_i \quad (1-42)$$

Ces deux facteurs ( $F^2$  et  $S$ ) ne permettent de comparer la force des textures que pour des échantillons possédant des textures de même type (Chateigner 2005).

## **5.8 Le logiciel LAMP : Large Array Manipulation Program**

Le logiciel LAMP (Richard, Ferrand et Kearley 1995) a été développé initialement pour le traitement des données obtenues expérimentalement par la diffraction neutronique à l'Institut Laue Langevin. Basé sur le langage de programmation IDL, LAMP fournit aux utilisateurs une interface graphique intuitive, intègre la visualisation scientifique. De nombreux modules de niveaux élevés sont prédéfinis, pour permettre l'analyse de données interactive, ainsi que la visualisation 2D, 3D et des représentations atomistiques... etc. En outre toutes les corrections des détecteurs, efficacité des cellules, redressement des anneaux de Debye-Scherrer, y sont implémentées. L'ensemble de ces corrections sont effectuées grâce à des mesures réalisées avec un échantillon de vanadium, ayant une diffraction orthotrope. Ces mesures aboutiront à des matrices de corrections, qui seront par la suite implémentées dans LAMP (Chap. 3-4-3).

## **6 Analyse combinée**

L'analyse combinée est basée sur un affinement de Rietveld couplé à une analyse quantitative de la texture (QTA). Le logiciel MAUD (Lutterotti, Matthies et Wenk 1999) développé par Lucas Lutterotti, utilise une méthode d'ajustement de Rietveld pour ajuster les

mesures de diffraction, à partir de modèles structuraux. Cette méthode ne prend pas seulement en compte les composantes de texture mais aussi l'anisotropie, l'épaisseur de la couche déposée, les pourcentages de phases...etc.

## **6.1 Diffraction sur poudre**

La diffraction sur poudre a pu être représentée par la loi de Bragg (1912) établie pour une longueur d'onde monochromatique donnée  $\lambda$ ,

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1-43)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre les plan diffractant  $hkl$ ,  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction» et  $\lambda$  est la longueur d'onde. Cette relation nécessite trois conditions fondamentales :

- (i) Les dimensions des cristallites sont infinies par rapport aux distances entre deux centres diffractant adjacents,
- (ii) Un ordre tridimensionnel parfait,
- (iii) Une source ponctuelle avec une longueur d'onde monochromatique  $\lambda$  et un appareillage sans aberration

Un cristal parfait donne un diagramme de raies intenses et fines. Dans un cristal réel, le désordre modifie légèrement le diagramme de diffraction. Le désordre de position (lacunes ou sites interstitiels) provoque une atténuation et un élargissement des raies de Bragg ainsi que l'apparition d'un fond continu. Les conditions ne sont jamais réellement satisfaites.

Pour des cristallites de très petites tailles, ( $< 10\ 000\text{\AA}$ ) la condition (i) n'est plus respectée. La formule de Scherrer (1918) montre d'une façon approximative que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur d'une réflexion. La condition (ii) n'est plus de mise lorsque les échantillons présentent des imperfections cristallines. La dernière condition concerne la contribution instrumentale, et est propre à chaque instrument (Chapitre 2).

## 6.2 La fonction $f(x)$

L'utilisation de diffractomètres de résolution suffisante permet d'observer les variations de  $h(x)$  de  $f(x)$  dues aux imperfections microstructurales de l'échantillon. L'élargissement engendré provient essentiellement de deux effets :

- (i) Élargissement des raies dû à la taille finie des cristallites, les pics de diffraction ne sont plus alors représentés par une fonction de Dirac. Plus les cristallites sont petites et plus l'élargissement de raies correspondantes est important. Cet élargissement dépend de la taille moyenne le long  $\vec{h}$  de des domaines cohérents. Cet élargissement est donné dans le cas isotrope par (Scherrer 1918):

$$\Delta(2\theta) = k \times \lambda / T \cos \theta \quad (1-44)$$

où  $T$  est l'épaisseur du domaine de diffraction dans la direction  $\vec{h}$  et  $k$  une constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et appelée constante de Scherrer.  $\Delta(2\theta)$  est ici la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

- (ii) L'élargissement dû aux micro-distorsions des cristallites. Cet élargissement est produit par les distorsions cristallines non uniformes des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  qui peuvent être générées par des contraintes extérieures, des défauts cristallins ou par des variations locales de composition. On peut montrer que :

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan \theta \quad (1-45)$$

où  $\varepsilon$  est la déformation relative moyenne dans la cristallites,  $\varepsilon = \Delta d_{hkl} / d_{hkl}$ .

## 6.3 Taille anisotropes des cristallites, approche Popa

Grâce aux profils des pics de diffraction il est aussi possible d'extraire des informations sur la microstructure. On considère alors la fonction du profil de l'échantillon

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

comme étant le produit de convolution de plusieurs effets : taille des domaines cohérents et microdéformations, ou dislocations dû aux défauts ponctuels, hétérogénéités et est définie par :

$$V_{\bar{h}}(\vec{k}) = L_{\bar{h}}(\vec{k}) \otimes G_{\bar{h}}(\vec{k}) \quad (1-46)$$

On introduit ici,  $\bar{h}$  pour prendre en compte une éventuelle anisotropie de l'élargissement des pics, l'Equation (1-46) devient alors :

$$V_{\bar{h}}(\vec{k}) = \int L_{\bar{h}}(\vec{k} + 2\pi\Delta\bar{h}) G_{\bar{h}}(\vec{k} + 2\pi\Delta\bar{h}) \quad (1-47)$$

$\Delta\bar{h}$  est la variation de la distance interréticulaire due aux microcontraintes et à la taille finie. Les contributions des microcontraintes  $\varepsilon_{\bar{h}}$  produites par les efforts sont vues comme étant les variations relatives des distances  $d_{hkl}$ .

$$\varepsilon_{\bar{h}} = -\frac{\Delta\bar{h}}{\bar{h}} \quad (1-48)$$

Néanmoins, on peut accéder par le biais de la diffraction à la valeur moyenne  $\langle \varepsilon_{\bar{h}} \rangle$  de  $\varepsilon_{\bar{h}}$ . L'élargissement des pics représentent la déviation de  $\Delta\bar{h}/\bar{h}$  de la valeur moyenne macroscopique de la contrainte. La contribution de  $\langle \varepsilon_{\bar{h}} \rangle$  de l'élargissement des pics est Gaussien alors que la contribution provenant de la taille  $\langle R_{\bar{h}} \rangle$  est Laurentzienne :

$$G_{\bar{h}}(\vec{k}) = \frac{1}{\bar{h}\sqrt{2\pi\langle \varepsilon_{\bar{h}}^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-\Delta\bar{h}^2}{2\bar{h}^2\langle \varepsilon_{\bar{h}}^2 \rangle}\right) \quad (1-49)$$

$$L_{\bar{h}}(\vec{k}) = \frac{3\langle R_{\bar{h}} \rangle}{4\pi} \left( \frac{1}{1 + \frac{9}{16}\langle R_{\bar{h}} \rangle^2 (\bar{h} - 2\pi\bar{h})^2} \right) \quad (1-50)$$

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

La déconvolution de ces effets s'opère par un développement en série harmoniques sphériques des contributions des microcontraintes et tailles à partir des largeurs intégrales des Gaussienne et Lorentzienne peut être appliqué pour estimer la taille et les microcontraintes anisotropes (Méthode Popa)

Les deux Equations (1-47) et (1-48) peuvent s'écrire en fonction des élargissements Gaussien  $\beta_{G\bar{h}}$  et Lorentzien  $\beta_{L\bar{h}}$  :

$$G_{\bar{h}}(\bar{k}) = \beta_{G\bar{h}}^{-1} \exp\left(\frac{\pi z^2}{\beta_{G\bar{h}}^2}\right) \quad (1-51)$$

$$G_{\bar{h}}(\bar{k}) = \beta_{L\bar{h}}^{-1} \left( \frac{1}{1 + \frac{\pi z^2}{\beta_{L\bar{h}}^2}} \right) \quad (1-52)$$

avec  $\beta_{G\bar{h}} = 2 \tan \theta_{\bar{h}} \sqrt{2\pi \langle \varepsilon_{\bar{h}}^2 \rangle}$  et  $\beta_{L\bar{h}} = \frac{2\lambda}{3 \langle R_{\bar{h}} \rangle \sin \theta_{\bar{h}}}$

pour un diffractomètre avec  $\lambda$  constante on a  $z = 2\theta_{\bar{h}}$  et :

$$\beta_{G\bar{h}} = \lambda_{\bar{h}} \sqrt{2\pi \langle \varepsilon_{\bar{h}}^2 \rangle} \text{ et } \beta_{L\bar{h}} = \frac{2\lambda_{\bar{h}}^2}{3 \langle R_{\bar{h}} \rangle \sin \theta_{\bar{h}}} \quad (1-53)$$

Considérant  $\langle R_{\bar{h}} \rangle$  la taille moyenne des cristallites dans la direction  $\bar{h}$  du cristal, on peut toujours développer  $\langle R_{\bar{h}} \rangle$  en série harmoniques sphériques symétrisées, dont les coefficients sont des paramètres affinales.

$$P_{2l}^m(x) \cos(m\varphi) \text{ ou } P_{2l}^m(x) \sin(m\varphi)$$

avec  $x = \cos(\chi)$

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

Les paramètres  $l$  et  $m$  suivent certaines règles (Popa 1992) et le polynôme de Legendre  $P_{2l}^m(x)$  s'exprime :

$$P_{2l}^m(x) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{-m}{2}} \frac{d^{l-m}(1-x^2)^l}{dx^{l-m}} \quad (1-54)$$

Les angles  $\chi$  et  $\phi$  sont les angles co-latitude and azimute respectivement, dans le système de coordonnées  $K_A$  de l'échantillon. La série  $\langle R_{\vec{h}} \rangle$  est tronquée pour un nombre de termes qui dépend de l'anisotropie du cristallite. Le premier  $R_0$  terme correspond à la taille moyenne du cristallite pour toutes les directions de  $\vec{h}$ , les termes s'ajoute un à un jusqu'à que la valeur affinée correspondante devienne négligeable. Le développement en série de la taille anisotrope pour la symétrie cubique (Au de type Fm3m) est :

$$\langle R_{\vec{h}} \rangle = R_0 + R_1 K_4^1(x, \phi) + R_2 K_6^1(x, \phi) \dots \quad (1-55)$$

avec :

$$K_4^1(x, \phi) = 0,3046972 P_4^0(x) + 0,3641828 P_4^4(x) \cos(4\phi) \quad (1-56)$$

$$K_6^1(x, \phi) = -0,1410474 P_6^0(x) + 0,527751 P_6^4(x) \cos(4\phi) \quad (1-57)$$

### 6.4 Propriétés élastiques d'agrégats polycristallins

Si un polycristal possède une texture, il est élastiquement anisotrope. Ses propriétés élastiques macroscopiques peuvent être calculées à partir de ses propriétés élastiques microscopiques et de la fonction de distribution d'orientations qui le représente. Pour un cristal individuel, le champ de contraintes microscopiques,  $\sigma_{ij}(\vec{r})$ , le champ de déformations microscopiques,  $\varepsilon_{kl}(\vec{r})$ , et les modules élastiques de raideur microscopiques  $c_{ijkl}(\vec{r})$ , sont tels que :

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = c_{ijkl}(\vec{r}) \varepsilon_{kl}(\vec{r}), \text{ en régime élastique} \quad (1-58)$$

## *Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités*

En général, nous ne connaissons par l'expérience que les champs de contraintes ou de déformation moyens ainsi que les modules élastiques macroscopiques, effectifs  $C^*$  : Ceux-ci doivent respecter pour le bon équilibre du matériau :

$$C^* = \langle \sigma \rangle \langle \varepsilon \rangle^{-1} \quad (1-59)$$

où  $\langle \sigma \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  sont les champs moyens de contraintes et de déformations.

La procédure nécessaire à la déduction des modules élastiques effectifs du polycristal n'est pas triviale. Chaque cristal du polycristal ayant une orientation  $\bar{g}$  a ses propres modules élastiques connus  $c_{ijkl}$  qui doivent d'abord être exprimés dans le système de coordonnées du polycristal, soit :

$$c_{ijkl}(\bar{g}) = g_{ij} g_{kr} g_{lt} c_{pqrt}(g^0) \quad (1-60)$$

Où les  $c_{pqrt}(g^0)$  sont les modules élastiques du grain dans son propre système de coordonnées, les  $c_{ijkl}(\bar{g})$  les modules élastiques du cristal dans le système de coordonnées du polycristal et les  $g_{ij}$  des opérateurs de rotation appropriés.

Ensuite, nous devons effectuer une moyenne pondérée de ces modules élastiques microscopiques à l'aide de la fonction de distribution d'orientations  $f(g)$ . Dans le cas d'une hypothèse de Voigt, où l'on suppose les déformations microscopiques égales à la déformation macroscopique, nous avons :

$$\langle c_{ijkl} \rangle = \int c_{ijkl}(g) f(g) dg \quad (1-61)$$

Pour une hypothèse de Reuss, où l'on suppose les contraintes microscopiques égales à la contrainte macroscopique, nous avons :

$$\langle c_{ijkl} \rangle = \left[ \int s_{ijkl}(g) f(g) dg \right]^{-1} \quad (1-62)$$

## Chapitre 1 : Analyse quantitative de texture, généralités

les  $s_{ijkl}(\mathbf{g})$  sont les coefficients de compliances microscopiques.

Comme pour le cas des polycristaux sans orientations préférentielles, les résultats de Voigt ou de Reuss sont différents. Ils ne représentent pas tout à fait les propriétés réelles du polycristal et violent la relation 2.36. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approches ont été considérées. Citons entre autres la méthode de moyenne géométrique de Matthies & Humbert (1995) qui cherche à conserver la condition  $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$ . Elle repose sur le fait que toutes les valeurs propres du tenseur des modules élastiques sont positives:

$$\bar{x} = \sum_{n=1}^N x(g_n) f(g_n) \Delta g_n \quad (1-63)$$

où l'espace des orientations a été discrétisé en cellules de volume  $\Delta g_n$ . La moyenne géométrique d'une quantité tensorielle  $C$ , s'exprime par :

$$[C] = \prod_{n=1}^N [C(g_n)]^{f(g_n) \Delta g_n} = \exp(\langle \ln C \rangle) \quad (1-64)$$

La moyenne géométrique des propriétés élastiques est une généralisation de cette idée (Matthies et Humbert 1995). Il apparaît que les résultats de la moyenne géométrique reproduisent bien les propriétés macroscopiques d'un polycristal et vérifient la condition  $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$  tout en restant raisonnablement abordables d'un point de vue numérique. Notons tout de même que la moyenne de Hill, moyenne entre les résultats obtenus par les hypothèses de Reuss et de Voigt donne mais uniquement dans certains cas et pour des textures modérée, des résultats similaires à la méthode de moyenne géométrique, avec une mise en œuvre nettement moins difficile (Mainprice et Humbert 1994).

Le programme qui a été utilisé pour modéliser les tenseurs élastiques macroscopiques élastiques  $c_{ij}$  est le programme BEARTEX (Wenk, Matthies et Donovan, et al. 1998).

## **Chapitre 2 :**

# **Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, utilisant des détecteurs CPS 1D**

---

## **1 Introduction**

Notre travail a porté sur deux types d'études différentes, aux rayons-X sur des films d'or, et l'étude d'un rostre de *Bélemnite* aux neutrons. Les mesures QTA nécessitent beaucoup de points expérimentaux pour la construction de figures de pôles, et donc l'utilisation de détecteurs couvrant un angle solide important. Historiquement, les premiers détecteurs étaient ponctuels, puis l'évolution technologique a permis le développement des détecteurs linéaire puis courbes à localisation de position (PSD : Position Sensitive Detector et CPS : Curved Position Sensitive detector), réduisant de façon considérable les temps de mesures (Bunge 1982), (Heizmann et Laruelle 1986). Dans un premier temps nous ferons un bref descriptif des différents détecteurs que nous avons utilisés pour nos expériences aux rayons-X (diffractomètre du CRISMAT) et aux neutrons (diffractomètre de D1B et de D20), puis nous montrerons les calibrations associées sur échantillons standards. Dans un deuxième, temps nous présenterons les études par analyse combinée de films d'or. La caractérisation précise de ces derniers permet de mettre en évidence la génération d'ondes élastiques de cisaillement par excitation photoacoustique picoseconde.

## **2 L'ILL (Institut Laue Langevin)**

### **2.1 Historique**

L'ILL est un organisme de recherche international qui fut fondé en 1967 entre la France et l'Allemagne et rejoint en 1973 par la Grande Bretagne. Ce projet fut entrepris grâce aux deux scientifiques dont cet institut porte le nom, et qui ont beaucoup œuvrés pour le

## *Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

développement de la recherche neutronique, offrant ainsi à la communauté scientifique la possibilité de réaliser des expériences via une source de neutrons. L'ILL est situé à Grenoble, actuellement fort de la synergie de ses 14 pays partenaires, parmi lesquels l'Allemagne, la France et la Grande Bretagne restent les principaux membres.

### **2.2 La recherche à L'ILL**

L'ILL est le leader mondial en sciences et techniques neutroniques avec des équipements de pointe, des dispositifs de haute technologie en renouvellement constant, la première source de neutrons au monde alimentant 40 instruments scientifiques (Annexe 2-1), chacun de ces instruments étant alimentés par neutrons : chauds, thermiques et froids caractéristique de l'énergie des neutrons. L'ensemble de ces instruments étant géré par les différents groupes de recherche :

- Diffraction (le plus important),
- Nucléaire & particules physiques,
- Spectromètre 3 axes,
- Temps de vole (TOF) & haute résolution,
- Théorique,
- Structures de grandes dimensions,
- Biologie.

L'ensemble des instruments et des logiciels est géré par un important groupe informatique.

De nombreux programmes de recherche dans des domaines aussi variés que la cristallographie, la physique de la matière condensée, la matière molle, la biologie, la chimie et la physique fondamentale peuvent y être réalisés. L'atout supplémentaire de l'ILL est qu'il se trouve juste à cotés de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) créé en 1988, L'ESRF est une source de rayons X, l'une des plus intenses au monde.

### **3 Les dispositifs expérimentaux**

L'ensemble des diagrammes de diffraction neutronique ont été mesurés à l'Institut Laue Langevin (ILL) et les mesures aux rayons-X ont été réalisées au laboratoire CRISMAT, respectivement en utilisant les CPS des lignes D20 et D1B et le diffractomètre CPS120, (INEL). Tous les diffractomètres, en analyse de texture, sont munis d'un goniomètre 4-cercles qui permet d'amener chaque type de plan cristallin de l'échantillon en position de diffraction.

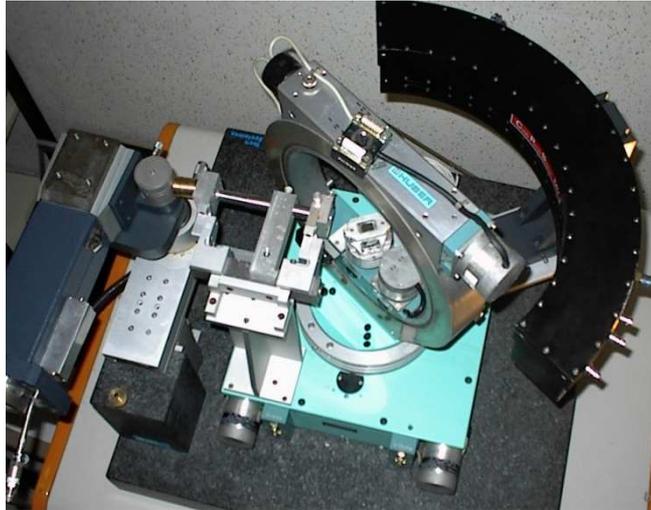
#### **3.1 Les détecteurs ponctuels**

Il existe trois types de technologies pour les détecteurs ponctuels, les scintillateurs, les compteurs à gaz et les détecteurs solides. Les détecteurs ponctuels sont montés sur l'axe  $2\theta$  du goniomètre afin de recueillir les intensités diffractées, et les diagrammes sont mesurés point par point. Il n'est donc pas difficile de comprendre que des expériences de texture, pour l'analyse combinée, réalisées avec de tels détecteurs prennent des temps considérables. De ce fait, les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs CPS à une dimension qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque simultanément.

#### **3.2 Détecteur CPS 1D, mesures aux rayons-X**

##### **3.2.1 Diffractomètre Huber Cradle 500+ 2-circles goniometer 424**

Pour nos mesures nous avons utilisé un diffractomètre muni d'un cercle d'Euler ( $\chi, \varphi$ ) Huber 500, et de 2 cercles  $\omega$  et  $2\theta$  Huber 424 (Figure 2 - 1). Le détecteur utilisé est un détecteur courbe à localisation de position (CPS120 de chez INEL) qui permet de recueillir les intensités diffractées pour tous les plans diffractant pour chaque orientation d'échantillon ( $\chi, \varphi$ ) dans un domaine en  $2\theta$  de  $120^\circ$ . L'angle d'incidence  $\omega$  sur l'échantillon est fixe pour une acquisition donnée. Le détecteur peut être positionné à un angle  $\tau$  le long de  $2\theta$  pour couvrir jusqu'à  $2\theta=165^\circ$ . Le rayon du détecteur est de 250 mm.



**Figure 2 - 1 :** Diffractomètre du *CRISMAT*.

Le temps d'acquisition d'un diagramme de diffraction sur un échantillon massif de bonne cristallinité est typiquement de 30 secondes, résultant en un temps d'acquisition de l'ordre de quelques heures à 1 jour pour une mesure d'analyse combinée complète. Evidemment, sur films minces, et dépendant des éléments en présence, ce temps peut être considérablement augmenté.

La source de rayons-X est monochromatisée pour un cristal de graphite plan pour obtenir la raie  $k_{\alpha}$  de Cu à  $1,5418\text{\AA}$ . Avec ce monochromateur on ne peut obtenir un faisceau réellement monochromatique, car la résolution dû à la qualité du monocristal n'est pas que de  $0,3^{\circ}$ , laissant inséparable les raies  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  de Cu. L'échantillon sera donc positionné successivement pour toutes les valeurs  $(\chi, \varphi)$  possibles,  $\chi$  variant de  $0^{\circ}$  à  $60^{\circ}$ , et  $\varphi$  de  $0^{\circ}$  à  $355^{\circ}$  par incréments de  $5^{\circ}$  selon les 2 angles. Ceci représente 936 diffractogrammes mesurés pour les 936 orientations possibles de l'échantillon. Toutes ces mesures sont effectuées pour un seul angle d'incidence  $\omega$ , déterminé de façon à correspondre à une raie de diffraction  $(hkl)$  donnée aux alentours de  $2\theta=40^{\circ}$ , zone d'intensité fortes pour ce dispositif. Dans le cas de Au, nous avons choisi  $\omega = 19,1^{\circ}$  correspondant à  $2\theta_{111}=38,2^{\circ}$ . La résolution en  $2\theta$  est de  $0,03^{\circ}$  intrinsèquement, mais vu l'optique utilisée, cette résolution n'est que de  $0,1^{\circ}$  environ.

### 3.3 Détecteur CPS 1D, mesures aux neutrons

#### 3.3.1 Dispositif expérimental de D1B

L'instrument D1B est un diffractomètre de forte intensité muni d'un détecteur courbe à localisation de position couvrant un domaine angulaire en  $2\theta$  de  $80^\circ$ . Le rayon de courbure est de 1,5 m (Figure 2 - 2).

La longueur d'onde utilisée est  $\lambda=2,52$  qui correspond au maximum de flux, généré par un monochromateur de graphite pyrolytiques focalisant. Le détecteur est composé d'un système de multi-électrodes avec 400 cellules, qui recouvrent une gamme de  $80^\circ$  en  $2\theta$ . Le détecteur peut être déplacé de sorte qu'une gamme angulaire de  $2^\circ < 2\theta < 130^\circ$  puisse être couverte.

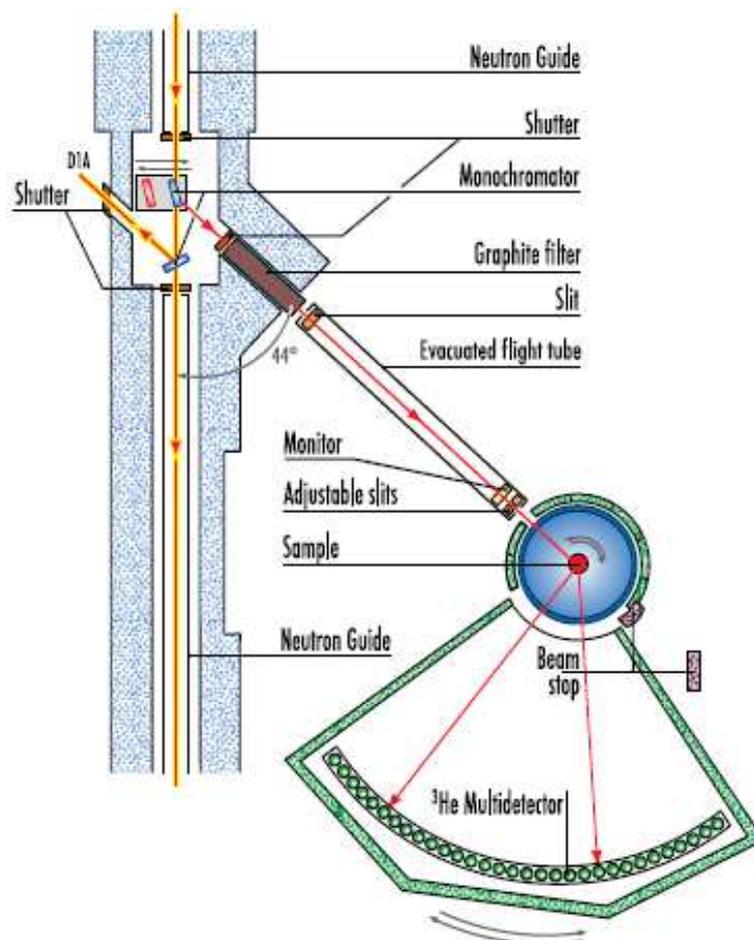


Figure 2 - 2 : Schéma du diffractomètre D1B, vue de dessus.

## *Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

Un diagramme de diffraction avec des statistiques de comptage suffisantes peut être collecté typiquement en quelques secondes sur un échantillon massif de l'ordre du  $\text{cm}^3$ . La résolution en  $2\theta$  est de  $0,2^\circ$  typiquement.

La texture des polycristaux peut par conséquent également être étudiée en rajoutant un berceau d'Euler sur cet instrument. Le balayage en  $\varphi$ , et  $\chi$  résulte, typiquement en un jour d'acquisition pour un échantillon. Les données brutes sont corrigées en ligne du niveau d'efficacité des cellules du détecteur. La calibration des efficacités de cellules est réalisée grâce à un échantillon de vanadium.

Les balayages en  $\chi$  sont étendus jusqu'à  $\chi=90^\circ$  aux neutrons, car le travail en transmission permet de s'affranchir de la défocalisation de faisceau présente aux rayons-X en réflexion.

### **3.3.2 Dispositif expérimental de D20.**

D20 est un diffractomètre à très haut flux (Figure 2 - 3), grâce à sa proximité avec le réacteur. Nous avons travaillé à la longueur d'onde  $\lambda=2,40 \text{ \AA}$ . Ce diffractomètre permet l'acquisition de diagrammes en temps très courts, la détection étant assurée par un multidétecteur à « microstrip ». le temps de comptage par diagramme pour des échantillons massifs est de l'ordre de 2".



## **Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

effets de désalignements et une variation du bruit de fond, que l'on retrouve sur l'ensemble de nos spectres. La somme de ces effets est représentée par une fonction  $g(x)$  ou « fonction de résolution instrumentale ».

### **3.4.1 Elargissement des pics**

L'élargissement des pics provient de la défocalisation du faisceau incident sur l'échantillon (lié à sa géométrie). Cet effet de défocalisation dépend alors des angles de mesure  $\chi$ ,  $2\theta$  et  $\omega$  :

- (i) Plus la valeur en  $\chi$  est importante plus on observe un élargissement des pics,
- (ii) L'élargissement des pics en  $2\theta$ , et surtout lié à l'analyse d'échantillon plat pour des mesures aux rayons-X,
- (iii) Enfin, pour de petites valeurs de  $\omega$  on aura un plus fort élargissement de FWHM.

### **3.4.2 Décalage des pics**

Le décalage des pics provient d'un mauvais alignement d'un ou plusieurs axes de rotations. Cet effet augmente pour des grandes valeurs de  $\chi$ , et varie différemment suivant les valeurs de  $\omega$ .

### **3.4.3 La fonction $g(x)$**

Le profil des raies de mesure est défini par la fonction  $h(x)$ . La fonction  $h(x)$  doit son origine à la contribution de l'échantillon :  $f(x)$  en considérant les tailles des cristallites infinies par rapport aux distances entre deux centres diffractant en positions adjacentes, et à la contribution instrumentale :  $g(x)$  pour une source monochromatique  $\lambda$  et avec un appareillage sans aberrations. Le profil observé est alors le produit de convolution de  $f(x)$  par  $g(x)$ , (Jones 1938).

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(x-y) dy \quad (2-1)$$

## ***Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension***

Les aberrations instrumentales diffèrent pour chaque instrument, la fonction de résolution instrumentale  $g(x)$  résulte des différentes aberrations, qui sont purement géométriques (Divergence du faisceau, largeur de fente, alignement du faisceau, etc.), ou de type physique (Alexander, 1948, 1950, 1955).

Il est intéressant de noter que la fonction  $g(x)$  dépend de la variable utilisée expérimentalement. La largeur instrumentale varie elle-même en fonction de la position du pic  $2\theta$  (on peut la calculer). On utilise maintenant, la loi de Cagliotti pour décrire la dépendance angulaire de la largeur de pic, cette loi fut établie sur des expériences de diffraction de neutrons :

$$H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (2-2)$$

### **3.4.4 Calibration rayons-X et neutrons**

La fonction  $g(x)$  est accessible expérimentalement grâce à un échantillon standard. Les instruments D1B et D20 (ILL) ont été calibrés avec un échantillon de calcite standard du round-robin international et pour les mesures au rayons-X on a utilisé un échantillon standard du NIST, LaB6 SRM 660b. Ces différents échantillons standards nous ont permis d'estimer expérimentalement la fonction  $g(x)$  de chaque instrument utilisé.

### **3.5 Estimations des temps d'acquisitions**

Les mesures de fonctions instrumentales  $g(x)$  ont été réalisées au CRISMAT sur un échantillon LaB6 et à l'ILL sur la calcite standard et le rostre sur D20 et D1B. D'une part, la « calcite standard » utilisée par le groupe de travail de recherche international (Wenk 1991) a été mesurée en utilisant une grille régulière de  $5^\circ$  en inclinaison  $\chi$  ( $\chi$  allant de  $0$  à  $90^\circ$ ) et en azimut  $\phi$  ( $\phi$  allant de  $0$  à  $355^\circ$ ). Pour les faisceaux de D20 et D1B, un diagramme complet est obtenu pour chaque orientation ( $\chi$ ,  $\phi$ ) de l'échantillon dans le berceau d'Euler, pour une gamme en  $2\theta$  de  $160^\circ$  et  $80^\circ$  avec une résolution en  $2\theta$  de  $0,1^\circ$  et  $0,2^\circ$  respectivement. L'instrument D20 est proche de la source de neutrons, le flux monochromatique incident sur l'échantillon est de  $4,2 \cdot 10^7 \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour un take-off de  $42^\circ$  contrairement à D1B qui est en extrémité de guide, et qui ne délivre qu'un flux de  $6,5 \cdot 10^6 \text{ ncm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ceci permet d'obtenir un

## ***Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension***

temps d'acquisition pour chaque orientation d'échantillon de 2 (D20) et 20 (D1B) secondes, donnant alors des temps de mesure totaux de ~2h20 et ~7h10, comprenant le positionnement des moteurs et les temps morts de comptage. Un angle d'incidence  $\omega_{D20} = 23,85^\circ$  et  $\omega_{D1B} = 26^\circ$ , a été utilisé respectivement pour mesurer cet échantillon.

Malgré un nombre d'acquisition plus faible pour les rayons-X en raison de la limitation en X, les temps de comptages sont plus longs, allant de 60 secondes à 220 secondes pour les échantillons les plus épais, ceci est lié à l'intensité du faisceau plus faible pour les rayons-X. Tous ceci donne des temps de mesures totaux, pour un diagramme complet de diffraction, de ~17 h à ~59 h. Chaque temps d'acquisitions est optimisé afin d'obtenir une bonne statistique de comptage.

### **4 Etude aux rayons-X sur des films d'or**

L'étude aux rayons-X est plus adaptée pour caractériser les couches minces, car la densité de photon sur un échantillon est plus grande, ce qui permet d'accéder à la mesure de faibles épaisseurs, typiquement de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cette étude aux rayons-X à été précédée par une étude électroacoustique, réalisée avec la collaboration avec T. Pézeril, dont nous détaillerons ici quelques points importants (Cf. §4). La technique laser photo-acoustique est employée pour générer et détecter des vibrations acoustiques cohérentes picosecondes, sur un film d'or déposé par pulvérisation DC sur un substrat de Si. L'orientation non parfaite des cristallites d'or, engendre sur les courbes de réflectivité photoacoustiques des oscillations à la fréquence du mode fondamental de cisaillement. Le caractère de cisaillement du mode est suggéré par sa dispersion, par la dépendance du signal à l'égard de la longueur d'onde sonde laser, et l'orientation obtenue par analyse de texture aux rayons-X permet de simuler les vitesses de propagation acoustiques pour ces modes.

#### **4.1 Préparation des films d'or**

Les échantillons sont des films minces d'or de différentes épaisseurs (10, 15, 20, 35 et 40nm) déposées par pulvérisation magnétron en courant continu sur des monocristaux de silicium orientés (100). Les caractéristiques structurales qui ont servies à l'étude de ces composés, sont résumées dans le Tableau 2 - 1.

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs  
CPS à une dimension**

Echantillon	Groupe d'espace	Absorption ( $\mu_t$ : $\text{cm}^{-1}$ )	Densité ( $\rho$ : $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Paramètres de maille	
				a = b = c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)
Au	Fm3m	3977	19,283	4,09	90

**Tableau 2 - 1** : Représentation des éléments caractéristiques des films d'or.

Les substrats de silicium (SILTRONIX), contrôlés par mesures de réflectométrie de rayons-X en ce qui concerne leur état de surface sont placés directement dans l'enceinte de pulvérisation DC, afin d'éviter toute contamination de surface. Aucun nettoyage de surface n'est effectué au préalable. Lors de la phase de dépôt, un courant de 10 mA est appliqué, la pression avant dépôt  $6\cdot 10^{-2}$  mbar, et pendant le dépôt on applique une pression d'argon de  $10^{-1}$  mbar. La cible d'or est placée à une distance d'environ 7 cm du substrat à température ambiante. Les épaisseurs des films ont été mesurées, après chaque dépôt, en utilisant la réflectivité des rayons-X (Daillant et Gibaud 1999), elle permet d'obtenir une précision de  $\sim 0,1$  nm. De plus cette méthode permet de mesurer la rugosité (en moyenne 1,6 nm quelques soit l'échantillon) et la porosité des films (entre 5% et 10%).

#### **4.2 Caractérisation des films d'or par études aux rayons-X**

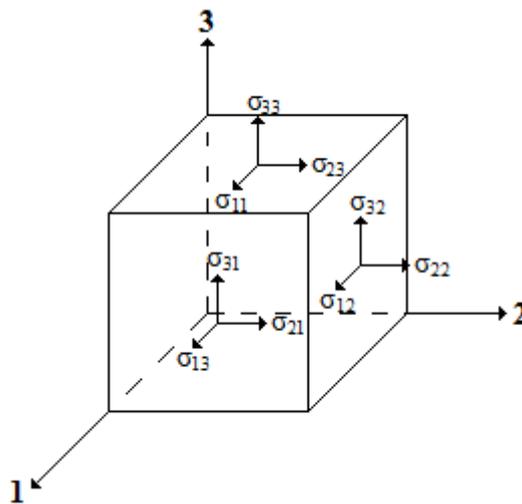
Le but de cette étude est la caractérisation de films d'or déposés sur substrats de silicium orienté (100). Les mesures nécessaires à l'analyse combinée ont été effectuées à l'aide du diffractomètre 4-cercles du CRISMAT (§2.2.1), et les propriétés acoustiques mesurés et par génération d'onde élastique par effet optoélastique en utilisant un laser picoseconde, en collaboration avec T. Pézeril, (Pézeril, Léon, et al. 2007). L'analyse combinée aux rayons-X a été utilisée pour déterminer quantitativement les textures cristallographiques, les tailles moyennes des cristallites anisotropes et les paramètres de mailles des films d'or. Les fonctions de distribution d'orientations obtenues par analyse combinée ont été utilisées pour calculer les tenseurs élastiques macroscopiques des films puis ces derniers ont servi à la simulation des vitesses de propagations d'ondes élastiques de volume anisotropes, ondes longitudinales (P) et transverses ( $S_1$  et  $S_2$ ). Ces dernières étapes ont été opérées grâce au logiciel Beartex (Wenk, Matthies et Donovan, et al. 1998), pour corréler les vitesses simulées en tenant compte de l'anisotropie des films et celles mesurées par réflectivité des ondes laser.

**4.2.1 Simulation des tenseurs élastiques macroscopiques**

Nous pouvons distinguer quatre états macroscopiques différents suivant l'agencement des cristallites dans l'échantillon. Pour qu'un échantillon ait des propriétés macroscopique isotropes, il doit être aléatoirement orienté dans ce cas les cristallites peuvent être anisotropes où isotropes, dans le cas ou celui-ci est texturé ces cristallites doivent être anisotropes. La seule condition pour qu'un échantillon soit macroscopiquement anisotrope est que celui-ci soit texturé, et que ces cristallites soit anisotropes.

**4.2.1.1 Propriétés mécaniques**

Les tenseurs des contraintes  $\sigma^{ij}$ ,  $i$  est la direction de la force et  $j$  l'indice de surface (Figure 2 - 4), est relié aux coefficients de rigidité  $C_{ijkl}$  et aux contrainte d'élasticité  $\epsilon_{kl}$  par la relation suivante :  $\sigma^{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$  (Chateigner, Combined analysis). Les contraintes sont définies par un élément d'une force  $dF_i$  dans la direction  $i$  à un élément de surface  $dS_j$  par  $dF_i = \sigma^{ij} dS_j$ .



**Figure 2 - 4 :** Définition des contraintes relative aux trois axes 1, 2 et 3.

Par des jeux de symétries, liés à la structure de nos films d'or (cfc), il est possible de réduire la taille du tenseur des contraintes. Dans un premier temps par symétrie liée à l'équilibre du solide, la somme des forces appliquée est nulle ainsi que la somme des moments, d'où  $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$ , on obtient alors un tenseur symétrique. J. Nye a établi une

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs  
CPS à une dimension**

représentation des tenseurs pour chaque structure cristalline, seulement trois coefficients des contraintes  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$  sont nécessaires pour caractériser notre matériau.

**4.2.1.2 Simulation des vitesses de propagation**

Dans un monocristal anisotrope avec une densité moyenne  $\rho$ , l'équation de l'onde de propagation  $u$  s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u^i}{\partial t^2} = C^{ilmn} \frac{\partial^2 u_n}{\partial x^2 \partial x^l} = C^{ilmn} \partial_{ml}^2 u_n \quad (2-3)$$

Avec la supposition d'une onde plane  $u^i = e^i \exp j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$  et  $u_n = e_n \exp j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ , avec  $\vec{k} \cdot \vec{r} = k_p r^p = k_p x^p$ , devient :

$$\rho \omega^2 e^i = C^{ilmn} k_l k_m e_n, \text{ ou}$$

$$\rho \omega^2 e^i = M^{in} e_n \quad (2-4)$$

avec  $\rho \omega^2$  est la valeur propre du vecteur propre  $e^i$ . La matrice  $M^{in}$  est symétrique ( $M^{in} = M^{ni}$ , avec 6 valeurs différentes dans le cas générale), alors il existe trois valeurs propres réelles et trois vecteurs propres orthogonaux. Par conséquent, pour une direction de propagation donnée  $k_l$  de l'onde, il existe trois ondes orthogonales qui se propagent avec leurs vitesses d'onde propre  $\omega$ .

On peut calculer tous les composantes  $M^{in}$  pour un  $e^i$  donné, connaissant le tenseur des contraintes élastiques du monocristal, et pour les directions  $\vec{k}$  du cristal. Après diagonalisation de la matrice  $M^{in}$  on obtient trois valeurs propres qui permettent de calculer les trois vitesses d'onde pour chacune des directions  $\vec{k}$ .

On observe donc trois ondes de propagation. Une, s'appelle onde longitudinale et ce propage avec une vitesse d'onde  $V_L$  tandis que les deux autres s'appellent ondes transverses (ou cisaillements) et se propagent avec des vitesses d'onde respectives  $V_{T1}$  et  $V_{T2}$  (L, T1 et T2 sont souvent appelées p, s1 et s2 en géophysique).

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

Direction de propagation	$V_L$	$V_{T1}$	$V_{T2}$
[100]	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
[110]	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{44} + c_{12}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - c_{12}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - c_{12}}{2\rho}}$
[111]	$\sqrt{\frac{C_{11} + 4C_{44} + 2c_{12}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} + c_{44} - c_{12}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} + c_{44} - c_{12}}{3\rho}}$

**Tableau 2 - 2 :** Expression des vitesses d'onde pour les trois directions principales d'un système cubique.

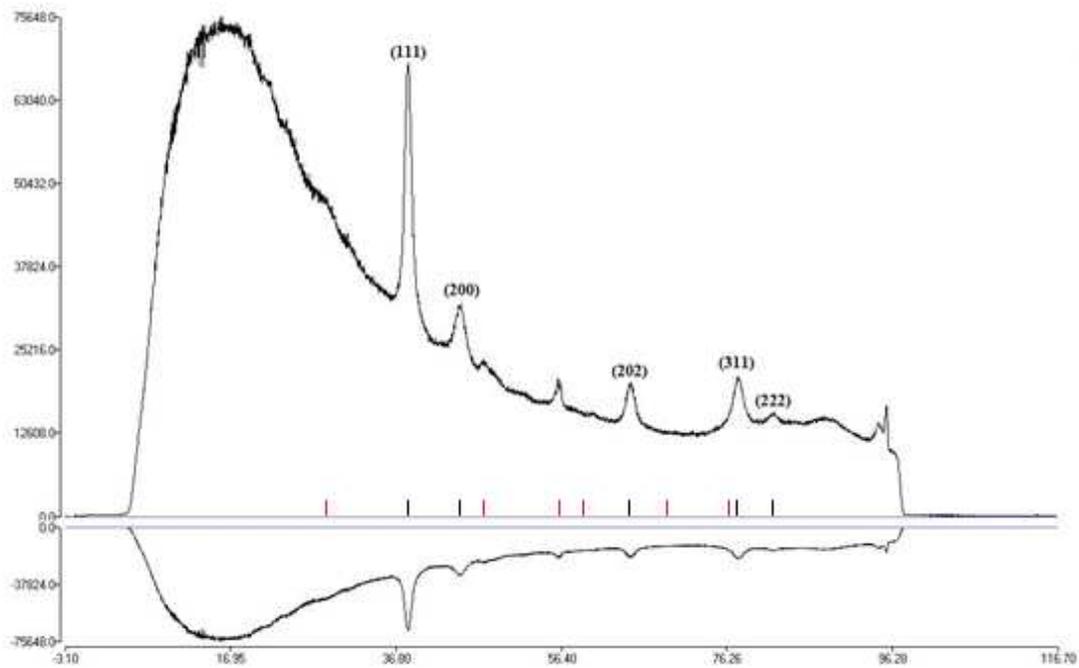
Le Tableau 2 - 2, résume les expressions des vitesses d'onde un système cubique en fonction des trois directions principales de propagation de ce système, obtenu en utilisant la procédure précédente. On peut retrouver grâce à ces expressions les vitesses d'ondes d'un système isotrope, avec  $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$ ,  $V_L = (c_{11}/\rho)^{1/2}$  et  $V_{T1} = V_{T2} = [(c_{11} - c_{12})/2\rho]^{1/2}$ , on peut donc voir immédiatement que  $V_L > V_{T1} = V_{T2}$ .

#### 4.2.2 QTA sur des films d'or de 10 nm, 15 nm, 35 nm et 40 nm

##### 4.2.2.1 Figures de pôles expérimentales

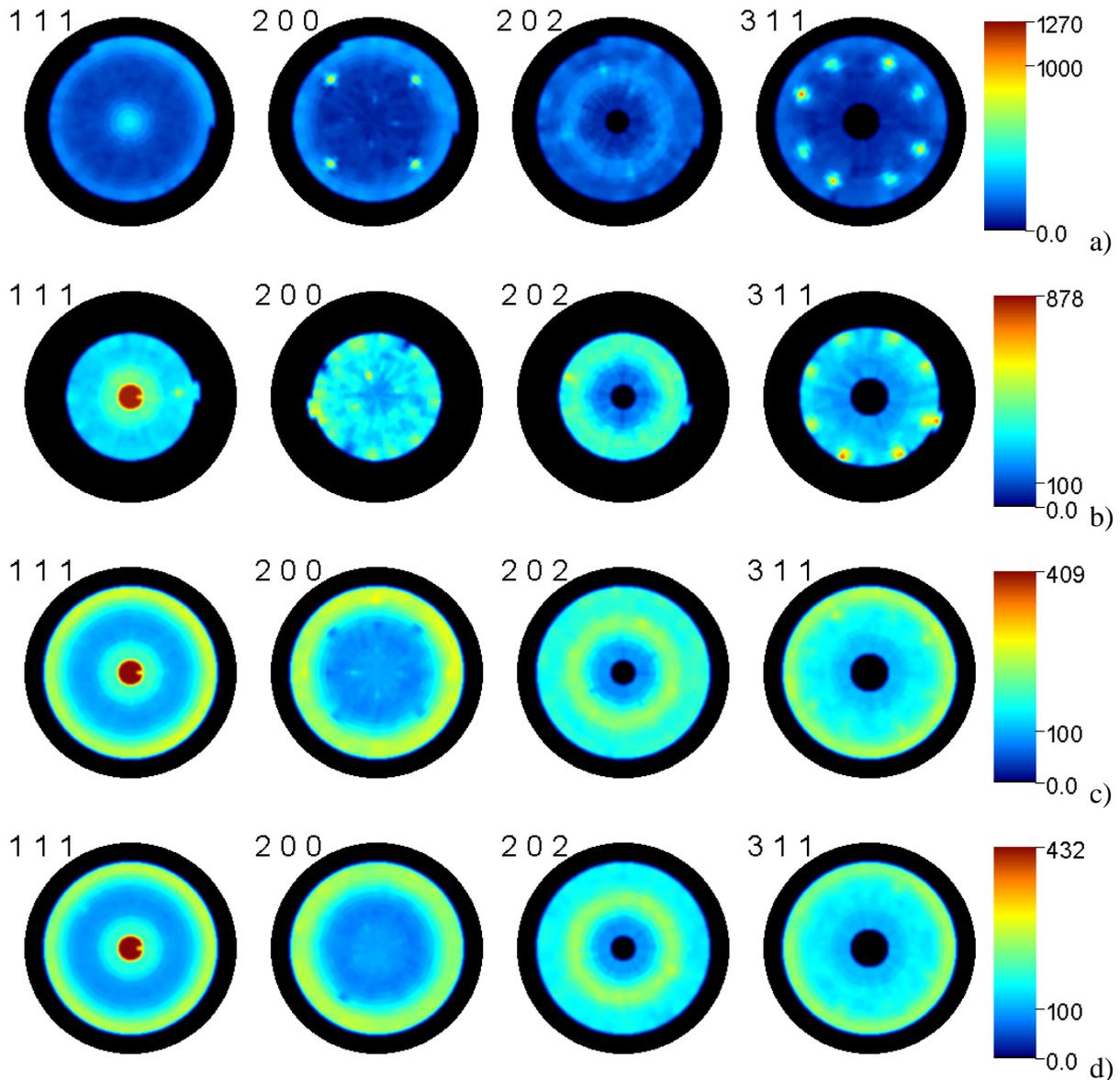
La Figure 2 - 5, représente un diagramme de diffraction obtenu par rayons-X sur l'échantillon le plus fin (10 nm) en sommant tous les diagrammes mesurés aux  $(\chi, \varphi)$  différents correspondants à la mesure d'analyse de texture combinée. L'ensemble des pics indexés sur la figure correspondent aux pics de diffraction de l'or obtenus pour une longueur d'onde  $\lambda = 1,5418$  nm, les autres pics correspondant au substrat (Si). Afin de mieux visualiser les pics de diffraction, les positions en  $2\theta$  sont indiquées en noir pour ceux de l'or et rouge pour le silicium (Figure 2 - 5). La présence de pics de silicium, indique que les épaisseurs de certains films sont trop faibles pour absorber toute l'intensité des rayons-X et permet alors la diffraction du substrat. On devrait donc retrouver les pics de diffraction du silicium sur nos figures de pôles.

*Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*



**Figure 2 - 5 :** Somme de tous les diagrammes de diffraction R-X pour le film d'or de 10 nm d'épaisseur.

Les figures de pôles  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$  mesurées pour les quatre échantillons sont représentées en Figure 2 - 6 (a : 10 nm, b : 15 nm, c : 35 nm et d : 40 nm). Seul l'échantillon de 20 nm sera traité séparément, car la technique de dépôt diffère des autres échantillons. On peut voir pour les figures de pôles  $\{200\}$  et  $\{311\}$  de tous les échantillons, différents pôles ponctuels n'appartenant pas aux pics de diffraction de l'or, mais à ceux de Si. On les retrouve surtout pour les films les plus minces où ces pôles sont moins absorbés. Ces pôles ne seront bien sûr pas pris en compte dans le calcul de l'ODF.



**Figure 2 - 6 :** Représentation des figures de pôles expérimentales pour les quatre échantillons, a) : 10 nm, b) : 15 nm, c) : 35 nm et d) : 40 nm.

D'ores et déjà on peut noter une orientation préférentielle telle que les directions  $\langle 111 \rangle$  sont alignées avec la normale du plan des films (centre des figures de pôles).

#### 4.2.2.2 Figures de pôles recalculées

Du fait de la géométrie de mesure et des corrections de localisation, certaines mesures ne sont pas accessibles (centre de certaines figures de pôles). De plus les mesures en  $\chi$  sont réduites de  $0^\circ$  à  $60^\circ$  à cause de la défocalisation. Il est ainsi impossible à l'aide des figures de pôles mesurées seulement, d'être sûr d'observer toutes les composantes d'orientation. D'autre

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

part, les figures de pôles mesurées ne sont pas comparables entre elles car elles ne sont pas normalisées pour l'observation de la seule information d'orientation. En utilisant par exemple le logiciel BEARTEX l'affinement de l'ODF normalise les figures de pôles et permet ensuite de recalculer les figures de pôles, complètes, et les figures de pôles d'indices simples. Les conditions d'affinement de l'ODF pour les quatre échantillons sont données dans le Tableau 2 - 3. Pour obtenir les meilleurs résultats possibles (Figure 2 - 7), on exclu les figures de pôles {200} et {311} pour lesquelles l'influence du substrat est la plus importante. Dans le cas de l'échantillon de 15 nm, un arrêt de manipulation nous a obligés à prendre en compte la zone centrale de la figure de pôle {200}, afin de bénéficier d'assez d'information pour affiner l'ODF.

h	k	l	$\chi$		Retenues
			Min	Max	
1	1	1	0	60	x
2	0	0	0	35	
2	0	2	10	60	x
3	1	1	15	35	

**a**

h	k	l	$\chi$		Retenues
			Min	Max	
1	1	1	0	40	x
2	0	0	0	45	x
2	0	2	10	45	x
3	1	1	15	30	

**b**

h	k	l	$\chi$		Retenues
			Min	Max	
1	1	1	0	60	x
2	0	0	0	35	
2	0	2	10	60	x
3	1	1	15	35	

**c**

h	k	l	$\chi$		Retenues
			Min	Max	
1	1	1	0	65	x
2	0	0	0	35	
2	0	2	7	60	x
3	1	1	15	35	

**d**

**Tableau 2 - 3 :** Conditions d'affinement de l'ODF pour les quatre échantillons, a) : 10 nm, b) : 15 nm, c) : 35 nm et d) : 40 nm.

Les figures de pôles normalisées et mesurées (Figure 2 - 7) montre un bon accord visuel. Cette étape de contrôle qualitatif est importante pour estimer la cohérence globale de l'étape d'affinement de l'ODF. En effet, de faibles variations de facteurs de fiabilité peuvent parfois correspondre à des solutions à rejeter directement par un contrôle visuel. En revanche, la comparaison visuelle reste qualitative, et les facteurs de fiabilité permettent une analyse

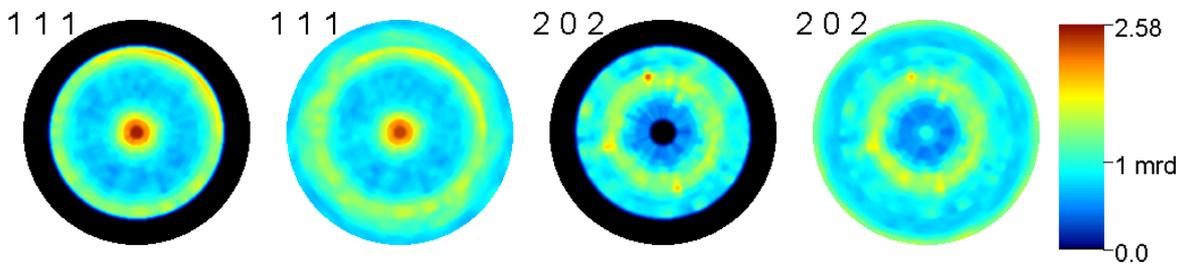
**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

statistique (Tableau 2 - 4). Ces derniers sont faibles, autour de 5% sauf dans le cas du film de 15 nm où leurs valeurs sont légèrement supérieures. La valeur de RP1 reste voisine de 7%, ce qui ne représente pas une erreur significativement supérieure dans l'affinement pour les densités représentant les niveaux forts de l'orientation.

film d'or	ODF (m.r.d)		F <sup>2</sup> (m.r.d) <sup>2</sup>	Entropie	Coefficients de reliabilité	
	Min	Max			RP (%)	RP1 (%)
10nm	0	20,22	1,55	-0,236	5,55	4,33
15nm	0	34,48	1,76	-0,268	11,75	7,16
35nm	0	8,02	1,51	-0,219	4,5501	5,22
40nm	0	6,85	1,41	-0,200	5,23	5,68

**Tableau 2 - 4 :** valeurs de l'ODF, de l'index de texture, de l'entropie et des coefficients de reliabilité obtenus pour l'ensemble de nos échantillons.

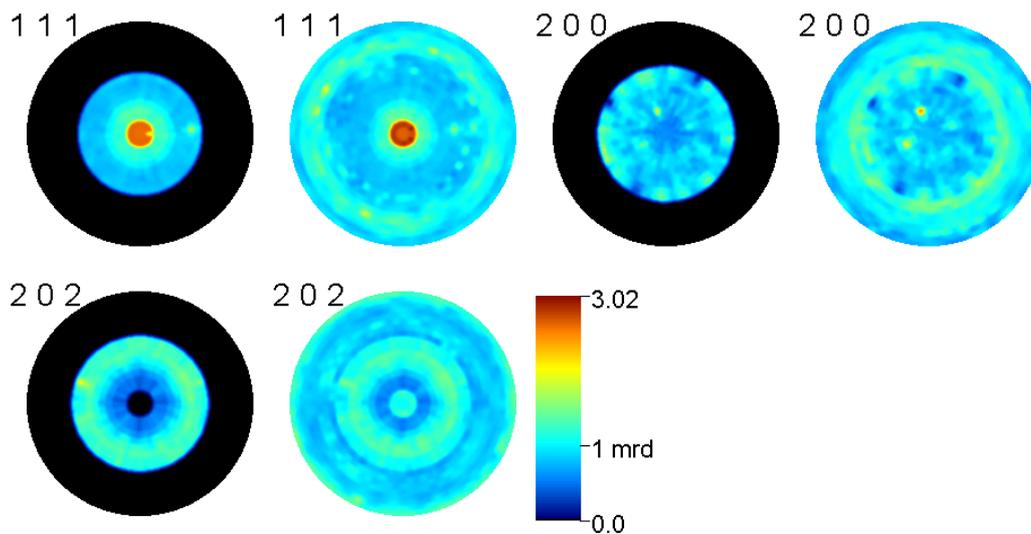
Les textures restent de forces globales modérées avec des index de texture autour de 1,6 m.r.d.<sup>2</sup> et une entropie proche de -0,2. Cette force globale faible provient en grande partie du caractère de fibre des textures.



h	k	L	RP0 (%)	RP1 (%)	min. (m.r.d)	max. (m.r.d)
1	1	1	3,70	3,98	0,51	2,50
1	1	1	3,70	3,98	0,56	2,38
2	0	0	7,41	4,67	0,16	2,60
2	0	0	7,41	4,67	0,35	2,25

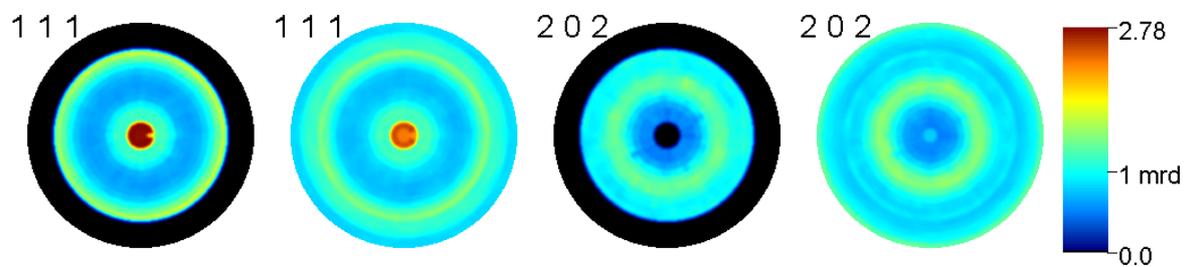
a)

*Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*



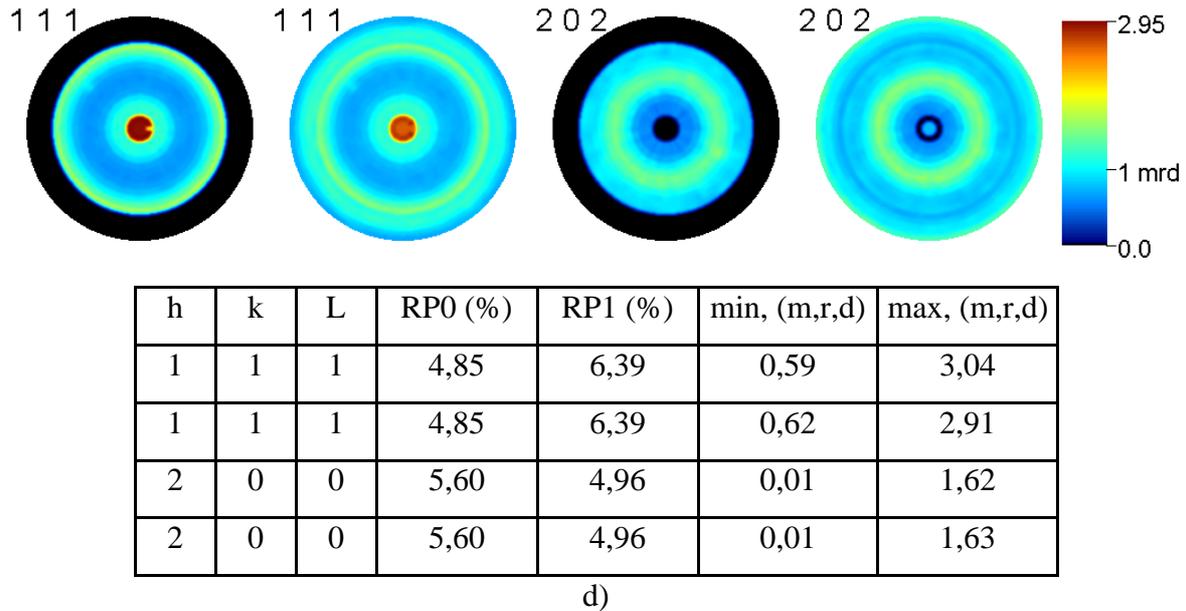
h	k	L	RP0 (%)	RP1 (%)	min, (m,r,d)	max, (m,r,d)
1	1	1	4,58	6,04	0,68	2,64
1	1	1	4,58	6,04	0,56	3,02
2	0	0	14,27	6,73	0,00	2,66
2	0	0	14,27	6,73	0,22	2,49
2	0	2	16,40	8,70	0,29	2,20
2	0	2	16,40	8,70	0,42	1,78

b)



h	k	L	RP0 (%)	RP1 (%)	min, (m,r,d)	max, (m,r,d)
1	1	1	4,48	5,63	0,60	2,89
1	1	1	4,48	5,63	0,62	2,91
2	0	2	4,62	4,81	0,39	1,56
2	0	2	4,62	4,81	0,46	1,70

c)



**Figure 2 - 7:** Figures de pôles {111} et {200} mesurées (gauche) et recalculées (droite) à partir de l'ODF, et est suivi d'un tableau donnant les valeurs de l'ODF min et max et les coefficients de reliabilité, mesurées (1<sup>ière</sup> ligne) et recalculées (2<sup>ième</sup> ligne) pour chacun des plans, obtenus pour les quatre échantillons, a) : 10 nm, b) : 15 nm, c) : 35 nm et d) : 40 nm.

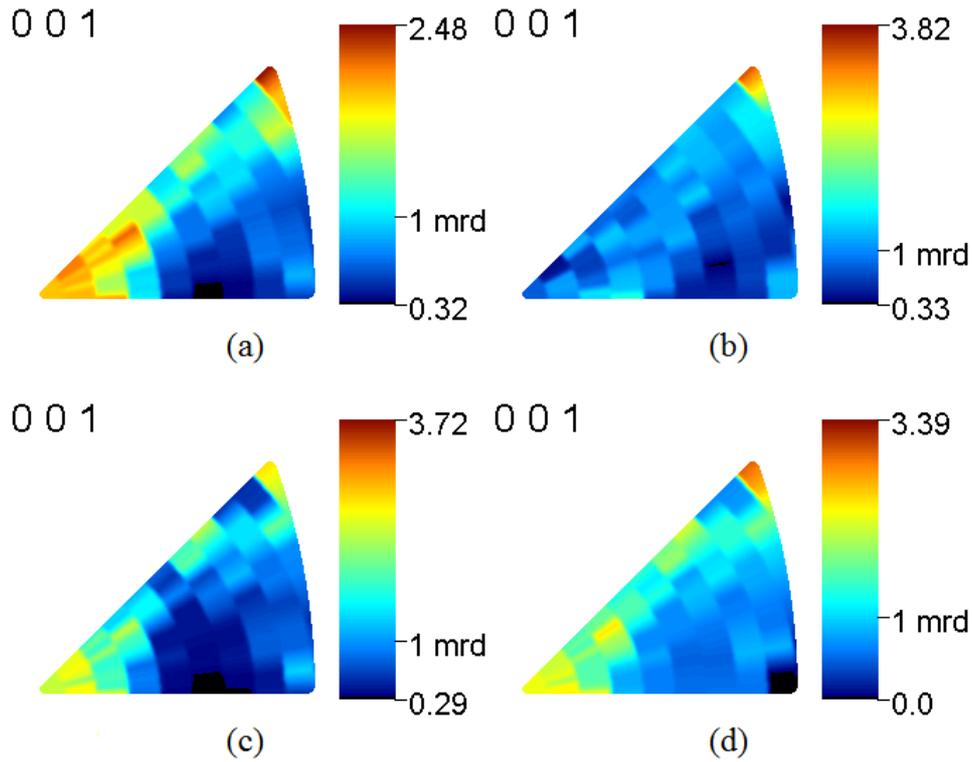
Sur l'ensemble des échantillons mesurés, la texture des films d'or est caractérisée par une texture de fibre possédant deux composantes d'orientation suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ . Ces deux composantes de fibre sont par exemple visualisées sur la figure de pôle {111} : la composante  $\langle 111 \rangle$  montre un renfort au centre de la figure de pôles {111}, et la composante  $\langle 100 \rangle$  montre un anneau situé à  $\chi \approx 55^\circ$  sur la figure de pôles {111}. On constate, plus l'épaisseur du substrat est importante plus l'intensité dans la composante  $\langle 100 \rangle$  diminue. On pourrait être tentés de penser que cette diminution est un artefact induit par le substrat, malgré les précautions prises pour éliminer ses contributions. En effet, les substrats étant orientés eux-mêmes  $\langle 100 \rangle$  l'oubli de quelques valeurs du substrat dans les figures de pôles mesurées pourrait influencer le calcul, et la contribution du substrat serait moins visible pour les films les plus épais qui absorbent plus cette contribution. Cependant il n'en est rien. En effet, une contribution du substrat serait nécessairement de type monocristalline, ce qui est en contradiction avec nos observations de type texture de fibres très nettes. En revanche, la diminution de la composante de fibre peut aussi s'expliquer par un changement de mode de croissance des films avec l'épaisseur. En général, un métal cubique face centré adopte une croissance colonnaire développée selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . Mais, au départ de la croissance, et selon les conditions de dépôts, il est toujours possible de nucléer plusieurs composantes d'orientation, qui lors de la croissance proprement dite entreront en compétition, au bénéfice

## *Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

de l'orientation  $\langle 111 \rangle$  pour les épaisseurs les plus grandes. Il est à noter que la valeur minimale de l'ODF est zéro (Tableau 2 - 4), et ce quel que soit l'échantillon. Ceci indique qu'il n'existe pas dans nos films de composante aléatoirement répartie des cristallites, ou encore, que seules les composantes orientées entrent en compétition. Le maximum de l'ODF semble passer par une valeur maximum pour le film de 15 nm. Il est donc probable que d'autres composantes d'orientation soient présentes le long de  $\vec{Z}_S$ . C'est ce que nous permettront de voir les figures de pôles inverses.

### **4.2.2.3 Figure de pôles inverses**

Sur les figures de pôles inverses (Figure 2 - 8) tracées pour la normale aux films  $\vec{Z}_S$ , les seules composantes d'orientation présentes sont  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  de façon majeures, et  $\langle 112 \rangle$  de façon mineure. On voit apparaître ici une composante de texture dans la direction  $\langle 112 \rangle$ , que nous n'avons pas détectées sur les figures de pôles recalculées (Figure 2-12), du fait de sa faible représentation. Cette composante  $\langle 112 \rangle$  entre également en compétition avec  $\langle 111 \rangle$ , en particulier pour les grandes épaisseurs de films. De façon résumée alors que la nucléation est favorable à  $\langle 111 \rangle$  (film de 10 nm), la croissance de  $\langle 111 \rangle$  prend rapidement de l'importance, pour finalement être elle-même déstabilisée dans les films plus épais où elle se disperse au profit d'autres  $\langle 112 \rangle$ . Tout ceci laisse prévoir des échantillons très isotropes, surtout d'un point de vue élastique, même s'il n'existe pas de composante aléatoirement répartie (ODF min toujours = 0). En effet, la texture modérément forte, induit l'existence de plusieurs composantes d'orientation, leur caractère de fibre, et le fait que le tenseur élastique est lui-même peu anisotrope pour le système cubique de l'or, fait que l'on s'attend à de relativement faibles variations de propriétés dans différentes directions de l'échantillon.



**Figure 2 - 8** : Figures de pôles inverses pour la normale aux films  $\vec{Z}_S$  pour les quatre échantillons, a) : 10 nm, b) : 15 nm, c) : 35 nm et d) : 40 nm.

#### 4.2.2.4 Vitesses de propagation d'ondes élastiques

Le calcul des vitesses de propagation d'ondes élastiques (de cisaillements et longitudinale) opéré à l'aide du logiciel Beartex, nécessite les coefficients de rigidité microscopique  $c_{ijkl}$ , l'ODF et la densité du matériau. Après avoir affiné l'ODF, on obtient alors par moyenne géométrique les valeurs des coefficients de rigidité macroscopique  $c_{ijkl}^M$ , puis les vitesses de propagation d'onde élastiques de cisaillement et longitudinale.

Dans le cas de l'or, le tenseur de rigidité est composé de trois valeurs différents des coefficients, en notation matricielle conventionnelle,  $c_{11} = 191$  GPa,  $c_{12} = 162$  GPa,  $c_{44} = 42.4$  GPa (Hearmon 1984).

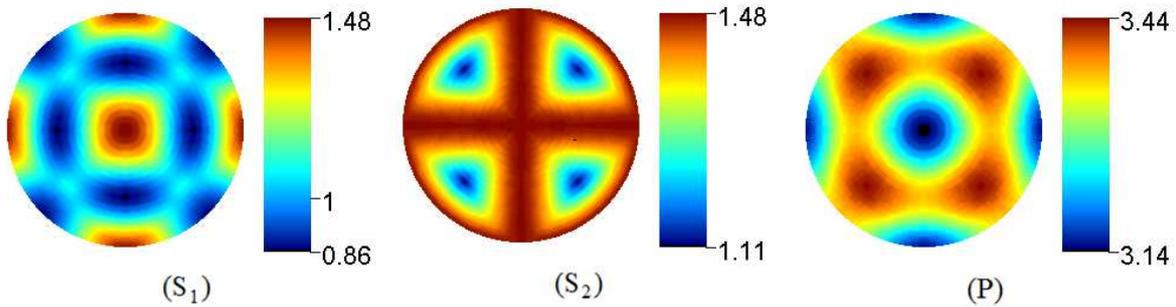
Grâce à l'affinement de l'ODF, la moyenne géométrique (Matthies et Humbert 1995) nous donne :  $c_{11}^M = 208,1$  GPa,  $c_{12}^M = 153,1$  GPa et  $c_{44}^M = 28,1$  GPa, par exemple pour un échantillon de 40 nm d'épaisseur.

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

Les vitesses de propagations d'ondes élastiques à partir des  $c_{ij}^M$  et de la densité théorique de Au, soit  $\rho_{Au} = 19,283 \text{ g.cm}^{-3}$ , sont alors typiquement de l'ordre de  $1,5 \text{ km.s}^{-1}$  pour les ondes transverses  $S_1$  et  $S_2$  à leur maximum, et de  $3,4 \text{ km.s}^{-1}$  pour l'onde longitudinale P maximum, dans le cas d'un monocristal d'or (Tableau 2 - 5). L'anisotropie de propagation est plus de 50% pour l'onde  $S_1$  dans le monocristal, de l'ordre de 30% pour  $S_2$ , et de seulement 10% pour P. les vitesses maximales de propagation sont respectivement le long des directions  $\langle 100 \rangle$ , des plans  $\{100\}$  et des directions  $\langle 111 \rangle$  (Figure 2 - 9).

	Min ( $\text{km.s}^{-1}$ )	Max ( $\text{km.s}^{-1}$ )	Centre ( $\text{km.s}^{-1}$ )
$S_1$	0,86	1,48	1,48
$S_2$	1,11	1,48	1,48
P	3,14	3,44	3,14

**Tableau 2 - 5 :** Vitesses transverses ( $S_1$  et  $S_2$ ) et longitudinales (P) d'un monocristal d'or.



**Figure 2 - 9 :** Répartition des vitesses de propagations des ondes  $S_1$ ,  $S_2$  et P dans le repère de l'échantillon  $K_5$  pour le monocristal d'or.

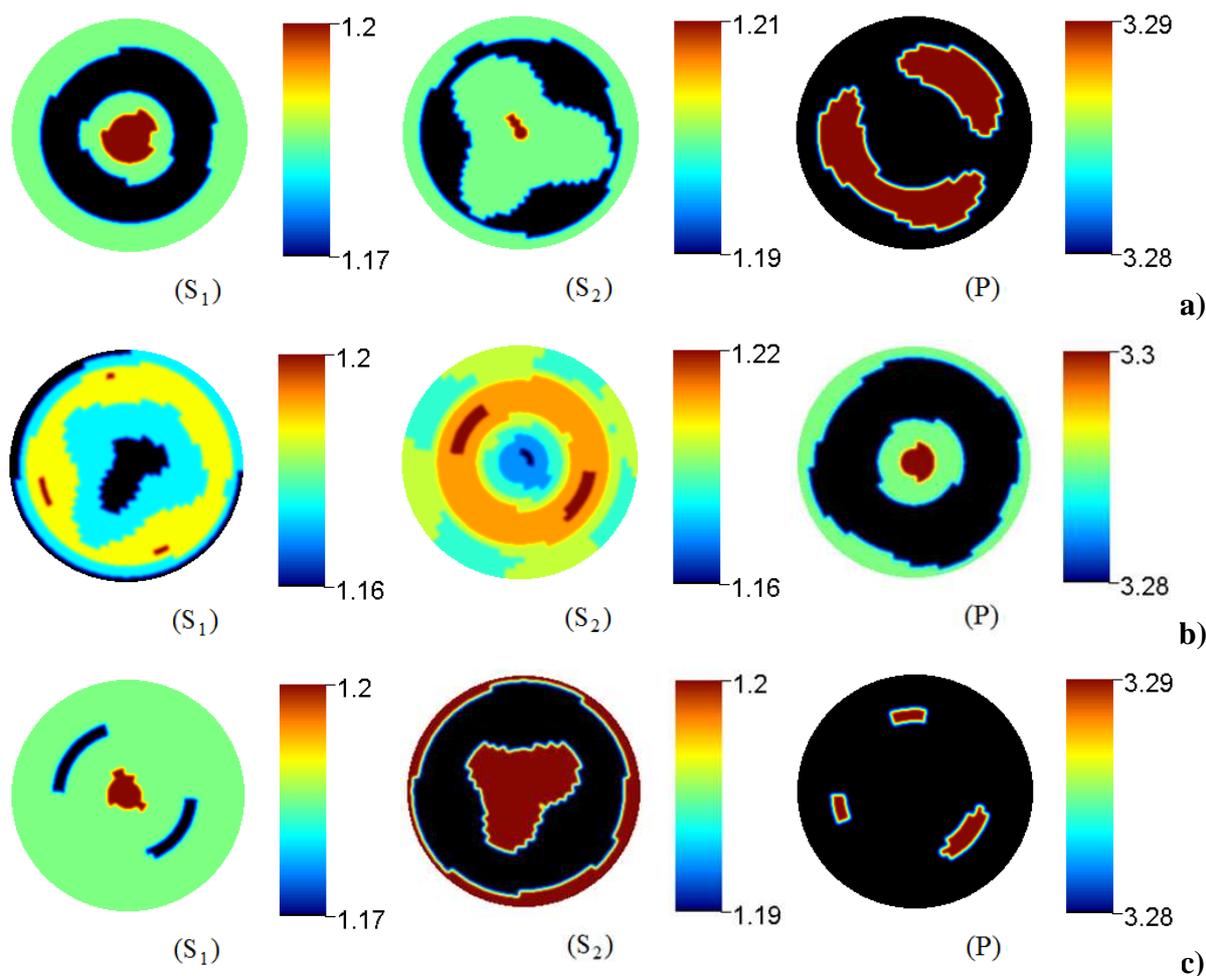
En revanche, pour les quatre échantillons précédemment analysés, les valeurs des vitesses de propagation sont quasiment identiques, et isotrope, (Tableau 2 - 6). Les trois types d'ondes adoptent une vitesse intermédiaire entre les valeurs minimum et maximum du monocristal, et l'anisotropie demeure de l'ordre de 2% seulement. On sait, d'après le §3.2.1, que pour un système isotrope on a  $V_P = (c_{11}/\rho)^{1/2}$  et  $V_{S1} = V_{S2} = [(c_{11} - c_{12})/2\rho]^{1/2}$ , d'où  $V_P = 3,29 \text{ km.s}^{-1}$  et  $V_{S1} = V_{S2} = 1,19 \text{ km.s}^{-1}$ , ces valeurs sont proches des valeurs obtenues expérimentalement.

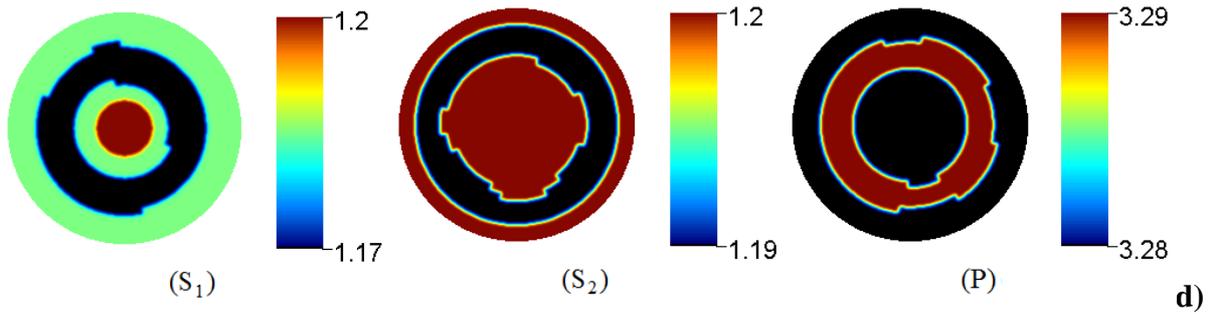
**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

	Min (km.s <sup>-1</sup> )	Max (km.s <sup>-1</sup> )	Centre (km.s <sup>-1</sup> )
S <sub>1</sub>	1,17	1,20	1,1
S <sub>2</sub>	1,18	1,21	1,19
P	3,28	3,30	3,29

**Tableau 2 - 6 :** Vitesses transverses (S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>) et longitudinales (P) des quatre échantillons 10 nm, 15 nm, 35 nm et 40 nm d'épaisseur.

Les figures de pôles (Figure 2 - 10d) représentant les vitesses transverses et longitudinales du film d'or de 40 nm, et qui sont assez semblables à celles des films de 10 nm et 35 nm (Figure 2 - 10a,c) montrent l'isotropie quasi parfaite de ces vitesses. Seule la figure de pôles du film 15 nm diffère (Figure 2 - 10b), et est due à la seule présence de la direction <111>, pas d'orientation suivant la direction <100>.





**Figure 2 - 10:** vitesse transverses et longitudinales pour les échantillons d'or, a) : 10 nm, b) : 15 nm, c) : 35 nm et d) : 40 nm.

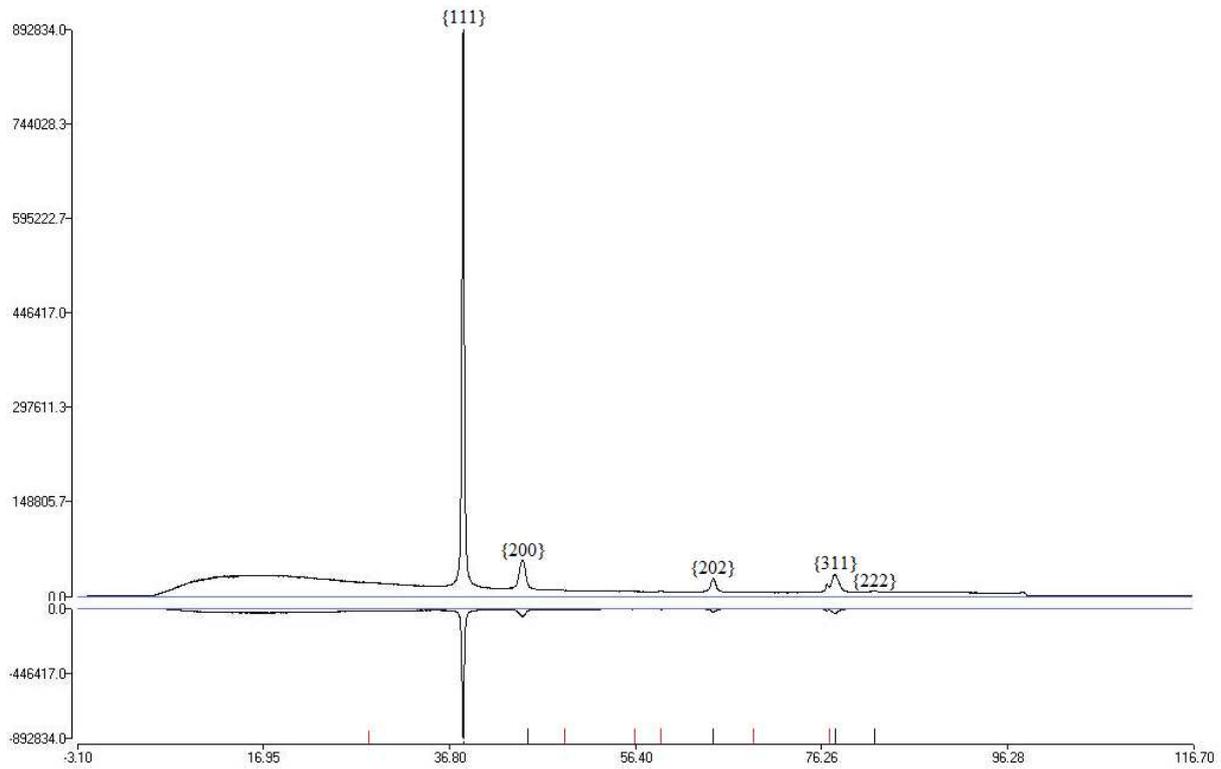
### 4.2.3 Echantillon d'or de 20nm

Le même mode opératoire que pour les films précédents a été utilisé. En revanche, le procédé de dépôt employé pour ce film est cette fois en mode radio fréquence magnétron.

#### 4.2.3.1 Figures de pôles expérimentales

La Figure 2 - 11, représente la somme de tous les diagrammes de diffraction de rayons-X enregistrés sur cet échantillon, avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,5418$  nm. De même que précédemment, les positions en  $2\theta$  sont indiquées en noir pour les spectres de l'or et en rouge pour ceux du silicium. Contrairement aux mesures précédentes, on observe quasiment aucun pic de diffraction lié au substrat de silicium. Sur ce diagramme on observe nettement l'absorption progressive des rayonnements sortant de l'échantillon au dessus de  $2\theta \sim 18^\circ$ , due à l'acquisition de ces diagrammes sous un angle d'incidence  $\omega \approx 18^\circ$ , correspondant à l'angle de Bragg pour la raie  $\{111\}$  de Au. D'autre part, on voit l'absorption du spectre pour des angles supérieurs à  $2\theta \sim (18+90)^\circ$ , due à la présence du cercle  $\chi$  fermé.

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**



**Figure 2 - 11 :** Somme de tous les diagrammes de diffraction R-X pour le film d'or de 20 nm d'épaisseur

La Figure 2 - 12 représente les figures de pôles {111}, {200}, {202} et {311} de l'or. On retrouve bien la texture de fibre suivant la direction <111>, mais la composante d'orientation <100> n'est plus observée. Comme prévu par le diagramme de diffraction, on n'observe aucun pic de diffraction lié au substrat. L'intensité des pics diffractés mesurée expérimentalement (74,99) est nettement plus importante que pour les autres échantillons d'épaisseur voisine (12,74), traduisant aussi que les cristaux s'orientent plus suivant la direction <111> dans ce cas. On retrouve bien la croissance colonnaire selon la direction <111> caractéristique de la croissance d'un métal cubique à faces centrées.

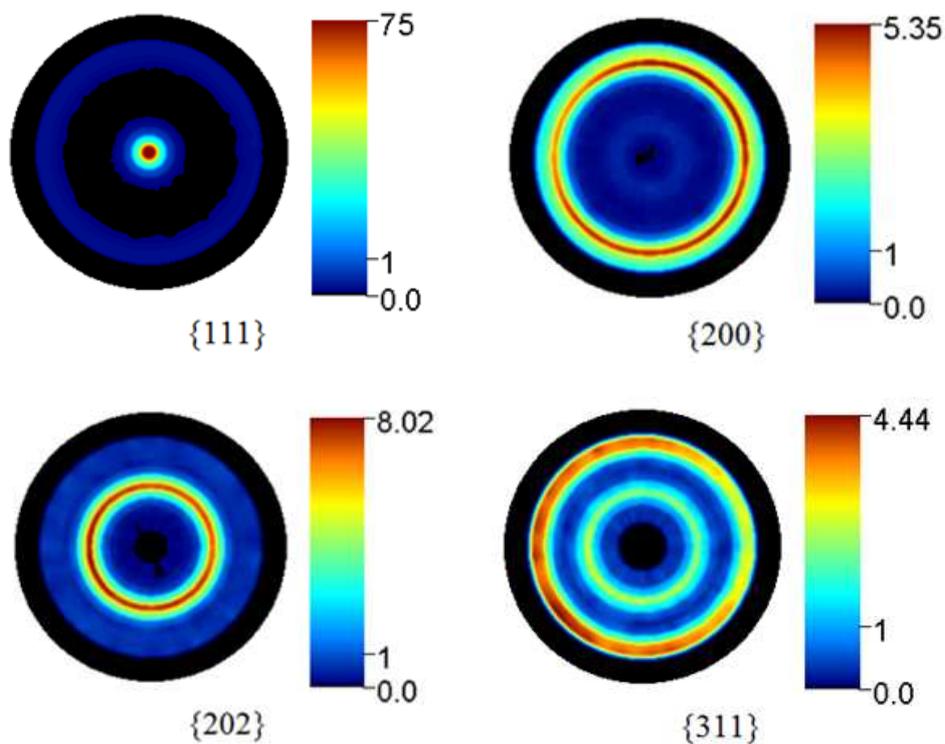


Figure 2 - 12 : Représentation des figures de pôles {111}, {200}, {202} et {311} pour l'échantillon de 20 nm d'épaisseur.

#### 4.2.3.2 Figures de pôles recalculées

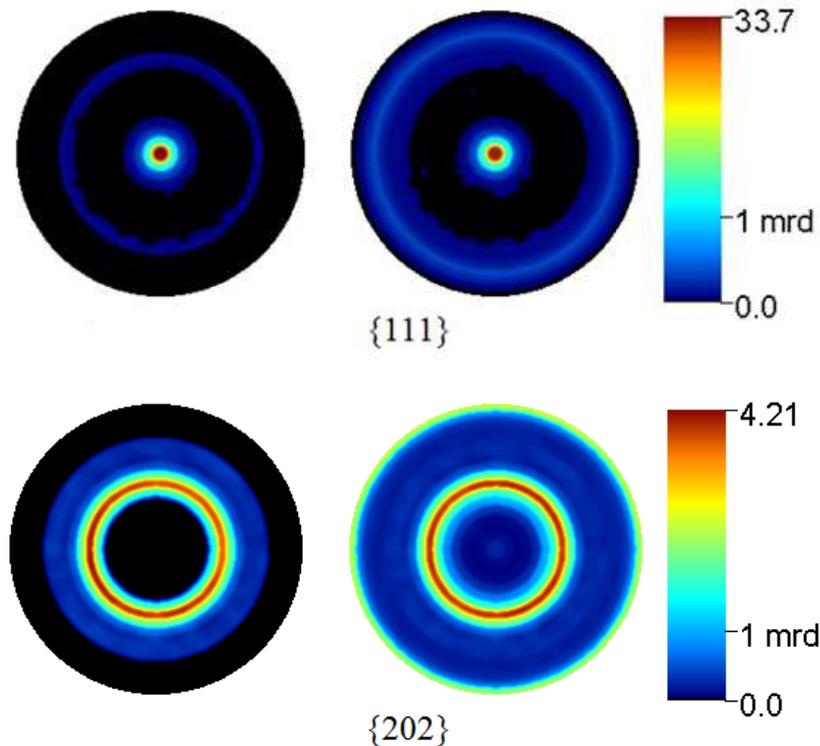
La zone de réduction en  $\chi$  des données pour le calcul de l'ODF est détaillée dans le Tableau 2 - 7. A cause de la forte orientation, toutes les zones hors pôles sont proche de zéro, et il est difficile de faire la différence entre la zone aveugle et le bruit de fond. Les données seront donc réduites en  $\chi$  de manière similaire aux autres échantillons. On exclura aussi les plans  $\{hkl\} = \{200\}$  et  $\{311\}$ , pour les mêmes raisons évoquées précédemment, et être sûr de s'affranchir des pics de diffractions du substrat, tout en se mettant dans les mêmes conditions d'affinement que pour les autres films.

**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

h	k	l	$\chi$		Retenues
			Min	Max	
1	1	1	0	55	x
2	0	0	25	40	
2	0	2	30	60	x
3	1	1	10	70	

**Tableau 2 - 7 :** Conditions d'affinement de l'ODF pour l'échantillon de 20nm d'épaisseur.

Les figures de pôles recalculées sont représentées sur la Figure 2 - 13, et montrent une très bonne reproductibilité de nos figures de pôles expérimentales. L'affinement de l'ODF est donc obtenu avec de faibles facteurs de reliabilités (RP = 4,51 et RP1 = 2,65). L'index de texture est très nettement supérieur ( $F^2 = 11,1 \text{ (m.r.d.)}^2$ ) aux valeurs obtenues sur les autres échantillons, et nous indique que l'échantillon est plus fortement texturé, ce qui correspond à la plus faible dispersion des pôles observée. La valeur minimum de l'ODF est pour ce film également de 0 m.r.d., et sa valeur maximale de 34,6 m.r.d. toujours cohérente avec une bien plus forte orientation de cet échantillon. De même, la densité maximale sur la figure de pôles {111} est de 34 m.r.d., environ 11 fois plus forte que pour l'échantillon de 15 nm.



**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

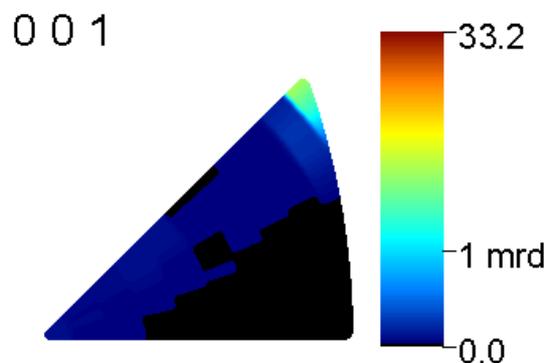
h	k	L	RP0 (%)	RP1 (%)	min, (m,r,d)	max, (m,r,d)
1	1	1	4,74	2,34	0,12	33,73
1	1	1	4,74	3,34	0,13	32,64
2	0	2	4,28	2,97	0,13	4,21
2	0	2	4,28	2,97	0,05	4,13

**Figure 2 - 13 :** Figures de pôles {111} et {202} mesurées et recalculées à partir de l'ODF, et est suivi d'un tableau donnant les valeurs de l'ODF min et max et les coefficients de fiabilité, mesurées (1<sup>ère</sup> ligne) et recalculées (2<sup>ème</sup> ligne) pour le film de 20 nm d'épaisseur.

**4.2.3.3 Figures de pôles inverse**

La présence de la composante de texture suivant la direction <100> pourrait toutefois exister, de façon très minoritaire. Cette composante de texture retrouvée dans l'ensemble des autres échantillons, semblerait évoluer avec l'épaisseur mais plus l'épaisseur du film au profit de l'orientation préférentielle <111> jusqu'à 15 nm d'épaisseur. Au passage, on vérifie sur ce film que ce n'est pas la contribution du substrat (Si) qui était la cause de la composante d'orientation <100> dans les autres films.

Sur la figure de pôle inverse  $\vec{Z}_S$  pour l'axe (Figure 2 - 14) on retrouve bien l'orientation suivant l'axe <111>, et la composant d'orientation suivant l'axe <100> a disparu. L'élaboration du film d'or par technique RF a donc permit l'obtention d'une composante d'orientation, et des films de plus grande cristallinité.



**Figure 2 - 14 :** figure de pôle inverse, film d'or de 20 nm d'épaisseur.

#### **4.2.3.4 Distributions radiales de densité d'orientation**

Dans le cas de texture de fibres, on peut représenter les figures de pôles en utilisant les courbes de distributions radiales des composantes principales, ici  $\langle 111 \rangle$ .

Sur la courbe représentant l'orientation préférentielle suivant l'axe  $\langle 111 \rangle$  de l'échantillon de 20 nm d'épaisseur (Figure 2 - 15), à  $\chi = 0$  la densité d'orientation est maximale et la densité minimale est égale à 0 m.r.d., qui traduit le cas d'une ODF comportant une seule composante d'orientation de ses cristaux. Un ajustement de la courbe à l'aide d'une gaussienne permet d'obtenir une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de  $9,06^\circ$ . Les pôles satellites à  $\chi = 70^\circ$  et  $\chi = -70^\circ$  correspondent à la multiplicité des raies 111 du système cristallin cubique. Ces derniers apparaissent logiquement avec une densité maximale de  $\sim 0,06$  fois moins que celle du pôle principale à  $\chi = 0^\circ$ .

La valeur 0,06 est obtenue comme étant le rapport de la valeur des angles solides à  $\chi = 0$  et  $\chi = \pm 70$ , mesurée pour les valeurs des densités (valeurs normalisées). A  $\chi = 0$ , la valeur de l'angle solide en coordonnées sphériques est donnée par :

Pour une sphère de rayon  $r$ , l'angle solide est défini pour un élément de surface élémentaire  $dS$ , c'est-à-dire engendré par des variations angulaires des zénith  $\theta$  et azimut  $\varphi$  est donc égal à :

$$dS = r d\theta r \sin \theta d\varphi \quad (2-5)$$

avec  $\Omega = S/r^2$

d'où par intégration on obtient :

$$\Omega_0 = 2\pi(1 - \cos \theta) \quad (2-6)$$

avec  $\theta = (FWHM) / 2$

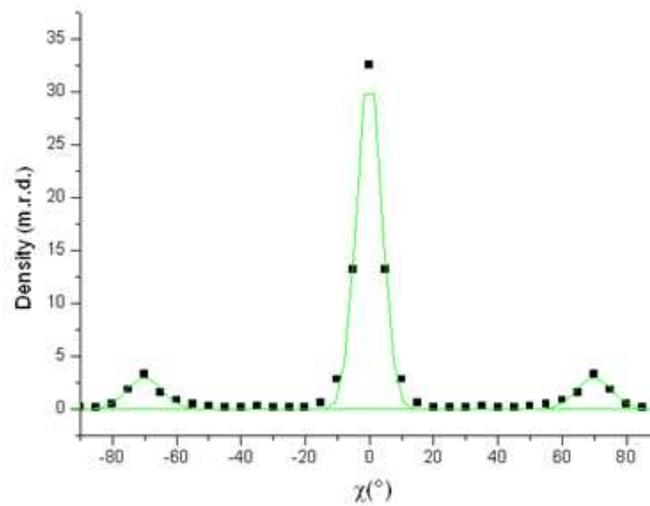
**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

et à  $\chi = \pm 70$ , la valeur de l'angle solide correspond à un ruban cylindrique de largeur (FWHM), et est égale à :

$$\Omega_{\pm 70} = 2\pi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta d\theta \quad (2-7)$$

avec  $\theta_1 = 65,46^\circ$  et  $\theta_2 = 74,54^\circ$

Le rapport  $\Omega_0 / \Omega_{\pm 70}$  est donc égal à 0,0211. En tenant compte de la multiplicité, qui est de 3 pour le réseau cubique, cela nous donne un rapport égal à 0,0633.



**Figure 2 - 15 :** Courbe représentant l'orientation préférentielle suivant l'axe <111>, échantillon 20 nm.

Par comparaison, la distribution radiale des axes <111> de l'échantillon de 40 nm d'épaisseur (Figure 2 - 16), montre une densité maximale à  $\chi = 0$  de 2,6 m.r.d. environ et une densité minimale de 0,7 m.r.d.. On peut donc dire que 70% de ce film est réparti de façon autre que <111>, et on retrouve donc environ 30% d'orientation suivant l'axe <111>. La largeur totale à mi-hauteur du pôle principal à  $\chi = 0^\circ$  est de  $19^\circ$  environ.

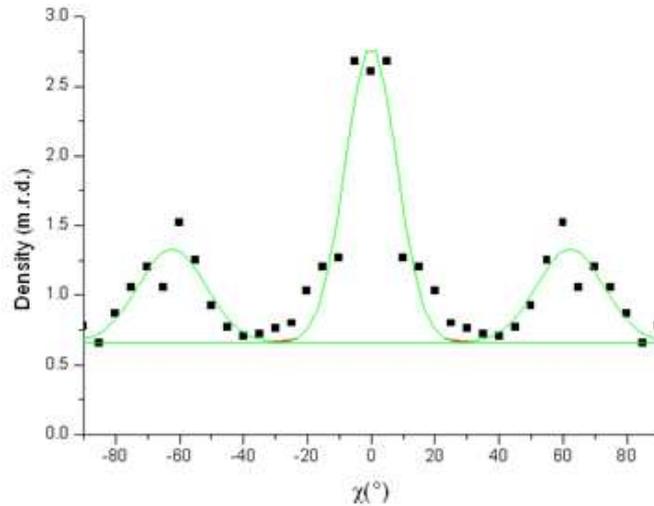


Figure 2 - 16 : Courbe représentant l'orientation préférentielle suivant l'axe <111>, échantillon 40 nm.

#### 4.2.3.5 Coefficients d'élasticité et vitesses de propagation du film de 20 nm d'épaisseur

En toute logique, le film de 20 nm d'épaisseur étant plus texturé de façon plus forte, on devrait obtenir une plus grande anisotropie mécanique de ce film. La relation entre les coefficients du tenseur de rigidité, dans un cas isotrope (ou gyroskopique) est :  $2c_{44} = c_{11} - c_{12}$ . Les valeurs des constantes d'élasticité pour les échantillons de 20 nm et 40 nm (

Tableau 2 - 8), montre clairement que l'échantillon de 40 nm est pratiquement isotrope, alors que l'échantillon de 20 nm montre une anisotropie de constantes élastiques  $(c_{11} - c_{12})/2c_{44}$  de ~20%.

Coeff de rigidité $c_{ij}$	Echantillon 20nm (GPa)	Echantillon 40nm (GPa)
$c_{11}^M =$	212,62	208,01
$c_{12}^M =$	154,90	153,12
$c_{44}^M =$	23,035	28,10
$2c_{44}^M =$	46,07	56,20
$c_{11}^M - c_{12}^M =$	57,72	55,02

Tableau 2 - 8 : Valeurs des constantes élastiques de rigidités macroscopiques pour les échantillons de 20 nm et 40 nm d'épaisseur.

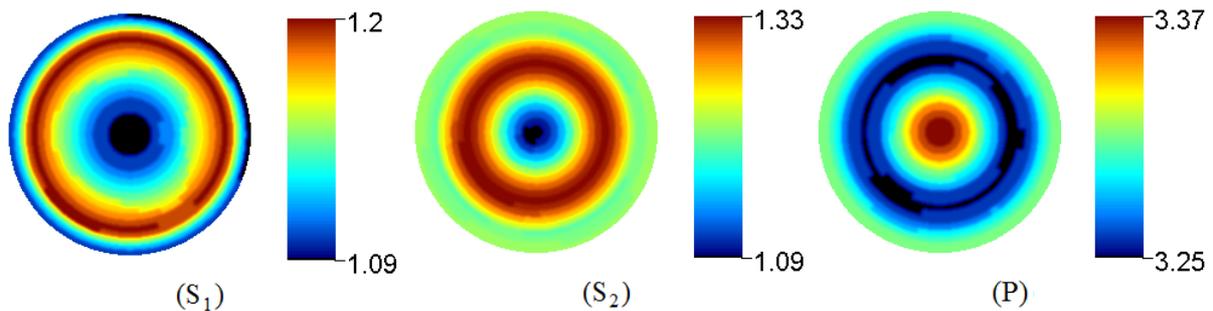
**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

Du tenseur  $c_{ij}$  et de l'ODF, on peut calculer les valeurs des vitesses de propagation d'ondes élastiques longitudinales (P) et transverses ( $S_1$  et  $S_2$ ), tel que nous l'avons fait précédemment pour les différents films d'or. Dans le cas du film d'or de 20 nm d'épaisseur on obtient des vitesses transverses et longitudinales beaucoup plus anisotrope (Tableau 2 - 9). La valeur la plus faible dans des ondes transverses,  $1,09 \text{ km.s}^{-1}$  pour l'échantillon de 20 nm (contre  $1,19 \text{ km.s}^{-1}$  pour les autres échantillons) est observée le long de  $\vec{Z}_S$ . Respectivement, la vitesse longitudinale est plus importante ( $3,37 \text{ kms}^{-1}$  vs  $3,29 \text{ kms}^{-1}$ ) pour le film de 20 nm selon  $\vec{Z}_S$ . Ces variations sont liées aux textures différentes de nos films.

	Min ( $\text{km.s}^{-1}$ )	Max ( $\text{km.s}^{-1}$ )	Centre ( $\text{km.s}^{-1}$ )
$S_1$	1,09	1,20	1,09
$S_2$	1,09	1,33	1,09
P	3,25	3,37	3,37

**Tableau 2 - 9 :** Vitesses transverses ( $S_1$  et  $S_2$ ) et longitudinales (P) de l'échantillon de 20 nm d'épaisseur.

Les figures de pôles des films 20 nm (Figure 2 - 17) et 15 nm (Figure 2 - 10b) diffèrent des autres films, ceci est dû à la seule présence de la direction  $\langle 111 \rangle$ , pas d'orientation suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ .



**Figure 2 - 17:** Figure de vitesses transverses et longitudinales pour le film de 20 nm d'épaisseur.

#### 4.2.4 Tailles de cristallites (MAUD)

L'utilisation de Beartex nécessite une intégrale des pics de diffraction en  $(\chi, \varphi)$  intégrale directe sans analyse de profil qui ne permet pas de définir la taille des cristallites propre à

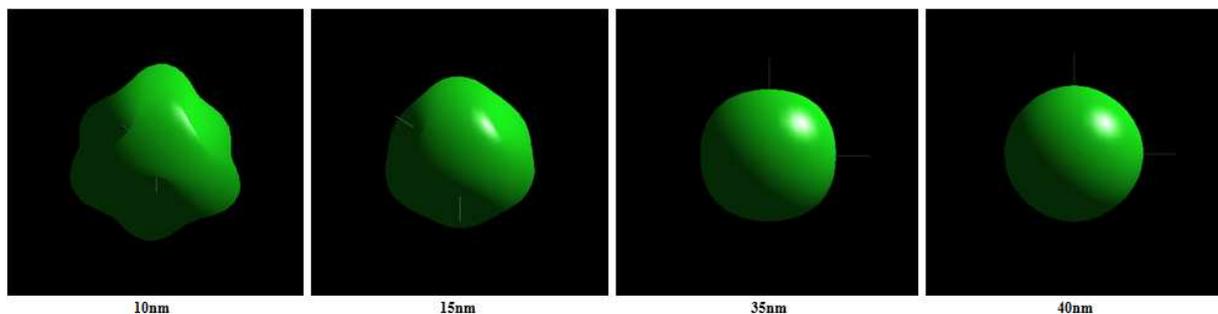
**Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension**

chaque échantillon. L'analyse combinée en revanche permet cette analyse de profil de façon anisotrope. On retrouve alors, bien le même paramètre de maille « égal » à celui utilisé avec Beartex (~4,08 Å valeur après affinement). Il est à noter que les valeurs des coefficients de reliabilités (ODF) sont nettement plus élevés, ~25% contre 6% pour Beartex. Cet écart est lié à l'affinement, qui dans le premier cas limitait le spectre de mesure, contrairement à MAUD où l'ensemble du spectre était prit en compte incluant de ce fait les intensités des pics diffracté du silicium.

$\langle h k l \rangle$	Taille des cristallites (Å), pour chaque échantillon				
	10 nm	15 nm	35 nm	40 nm	20 nm
$\langle 1 1 1 \rangle$	176	153	343	379	725
$\langle 2 0 0 \rangle$	64	103	321	386	456
$\langle 2 0 2 \rangle$	148	140	337	381	658
$\langle 3 1 1 \rangle$	117	126	331	383	583

**Tableau 2 - 10 :** Tailles des cristallites dans les différentes directions  $\langle hkl \rangle$  moyennes.

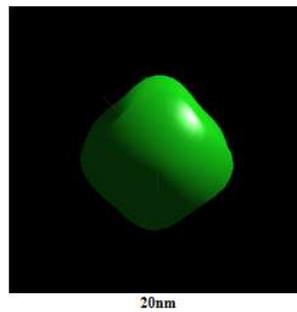
Plusieurs choses peuvent-être constatées. Tout d'abord la taille globale des cristallites semble être liée à l'épaisseur du film d'or (Tableau 2 - 10), à l'exception du film de 20 nm d'épaisseur qui présente une taille globale plus grande, ceci est tout à fait en cohérence avec une meilleure cristallinité de ce film, déjà visible nettement sur la largeur des pics de diffraction. A part pour les films de 10 nm et 20 nm, la forme des cristaux est pratiquement isotrope (Figure 2 - 18). Dans ce cas la valeur de la taille globale correspond approximativement à l'épaisseur du film. On peut noter que l'isotropie de taille est liée à la multiplication des composants d'orientation des films.



**Figure 2 - 18 :** Représentation 3D des cristallites : 10nm, 15nm, 35nm et 40nm d'épaisseur.

## *Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

Dans le cas des films de 10 nm (Figure 2 - 18) et 20 nm (Figure 2 - 19), une plus grande anisotropie de forme de cristallites est observée. Il faut ici se garder d'imaginer des cristaux de taille supérieure à l'épaisseur du film. En effet, une taille de 700 Å selon  $\langle 111 \rangle$  pour un film de 20 nm d'épaisseur n'est que le reflet d'une taille plus grande dans le plan du film que perpendiculairement qui en moyenne laisse une taille selon une direction donnée, supérieur à l'épaisseur du film. Par exemple, dans le cas du film de 20 nm, la très bonne cristallinité engendre des plans  $\{111\}$  très développés dans le plan du film, donc des tailles  $\langle 220 \rangle$  plus grande.



**Figure 2 - 19 :** Représentation 3D du cristallite de 20 nm d'épaisseur.

### **4.3 Etude photoacoustique picoseconde dans un milieu non homogène**

Le développement de la photoacoustique picoseconde (Thomsen, Strait, et al. 1984) (Thomsen, Grahn, et al. 1986) (Grahn, Maris et Tauc 1989), dans lequel des paquets d'ondes acoustiques sont générés dans le matériau excitation laser puis sont détectés optiquement après propagation dans un ou plusieurs films et/ou substrat (Figure 2 - 20) est une thématique relativement récente. La génération photoacoustique a été exploitée pour le diagnostic de couches minces et la mesure des propriétés acoustiques dans des fréquences de  $\sim 50$  à 500 Ghz et des longueurs d'onde de  $\sim 10$  à 100 nm. La méthode a été appliquée sur un éventail de matériaux, mais en général elle a été limitée à la génération et à la caractérisation des ondes acoustiques longitudinales (Pézeril, Ruello, et al. 2007). La génération d'ondes acoustiques de cisaillement à haute fréquence et à courtes longueurs ondes seraient d'un grand intérêt pour la détection d'onde transverses et longitudinales (Matsuda, et al. 2004), mais n'ont jamais pu être observés jusqu'ici. Nous montrons ici la génération et la détection d'ondes de cisaillement dans notre système extrêmement simple de film mince d'or déposé sur substrat

## Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension

monocristallin de silicium orienté (100). Nous décrivons l'observation expérimentale d'un mode de cisaillement fondamental de vibration en plus du mode longitudinal fondamental habituellement observé (Thomsen, Strait, et al. 1984), (Thomsen, Grahn, et al. 1986), (Tas, Stoner, et al. 1992), (Bonello, Armand, et al. 1999), (Bonello, Louis et Battioni 2003), (Tas, Loomis, et al. 1998), (Antonelli, et al. 2006), (Lin, et al. 1992).

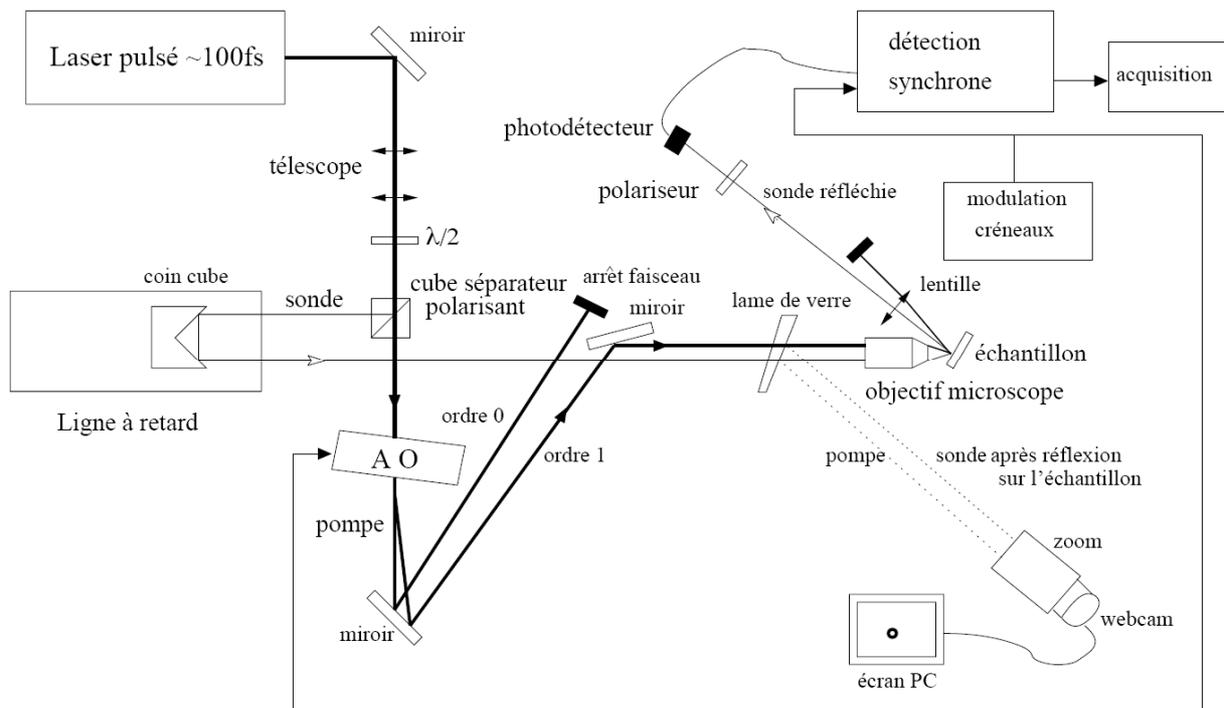


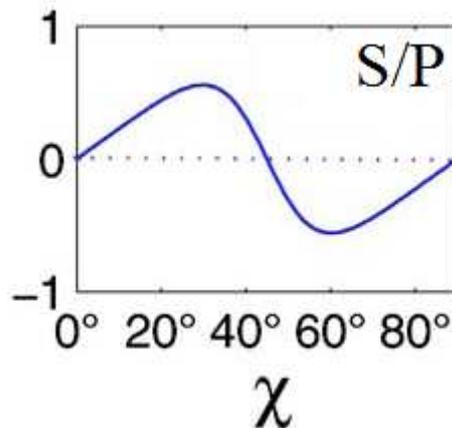
Figure 2 - 20 : Montage réfectométrique en incidence pompe sonde oblique.

L'analyse de texture aux rayons-X prouve que la génération d'onde supplémentaire observée est une onde de cisaillement et résulte de la distribution des orientations des cristallites dans le film d'or fabriqué par pulvérisation.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'analyse combinée aux rayons-X nous permettait d'obtenir l'ODF utilisée pour calculer les tenseurs élastiques macroscopiques d'élasticité des films à partir du tenseur mesuré sur un monocristal en utilisant une approche géométrique. Les tenseurs macroscopiques d'élasticité obtenus, nous ont permis ensuite d'obtenir des vitesses longitudinales et transversales acoustiques le long de la normale à l'échantillon de 20 mm d'épaisseur de  $3300 \text{ ms}^{-1}$  et de  $1160 \text{ ms}^{-1}$  respectivement. Pour l'ensemble des films, la détermination des cristallites a convergée vers l'épaisseur respective de chaque film, indiquant qu'un seul cristallite était présent dans toute l'épaisseur. Une texture de fibre majoritairement  $\langle 111 \rangle$  a été déterminée (Figure 2-14) et le film déposé par

*Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

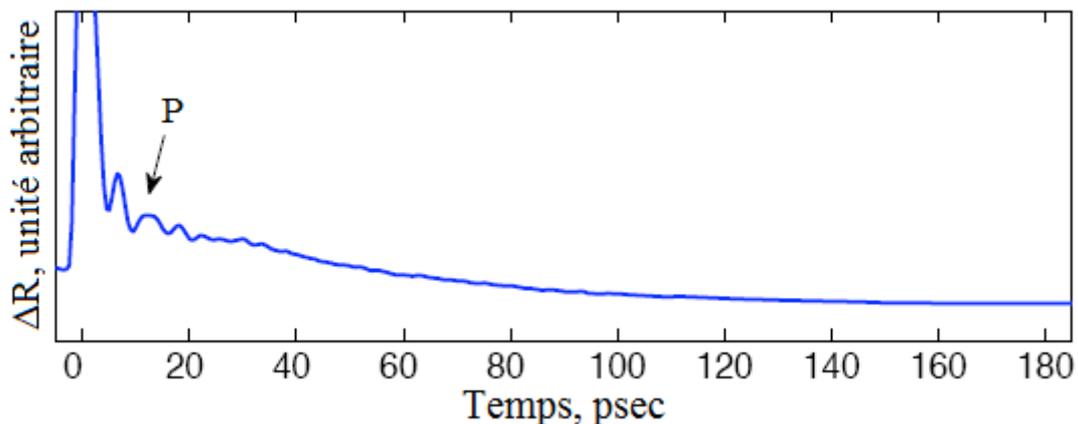
pulvérisation RF a montré une plus forte densité d'orientation que les films déposés par pulvérisation DC (33 m.r.d. contre 3 m.r.d., respectivement), soulignant une large distribution d'orientation dans les derniers films. La pulvérisation RF permet d'obtenir des films avec pour seule composante d'orientation la direction  $\langle 111 \rangle$ , RF les films pulvérisés DC montre environ 60% de cristaux non orientés  $\langle 111 \rangle$ . Malheureusement, pour un cristallite orienté  $\langle 111 \rangle$  et une pulvérisation selon  $Z_A$ , la symétrie locale 6 du plan empêche en principe l'observation et la propagation d'ondes transverses S. par conséquent, nous devons compter sur les cristallites désorientés par rapport à  $\langle 111 \rangle$  pour avoir une chance d'observer les ondes S, similairement aux études préliminaires réalisées sur échantillons polycristallins Zn (Pézeril 2005). Ainsi, les arguments théoriques de ce travail justifient la génération et la détection de cisaillement dans les deux échantillons, bien que les désorientations soient de natures différentes, l'une étant la dispersion de la composante unique  $\langle 111 \rangle$ , l'autre l'existence de plusieurs composantes d'orientation et une composante aléatoire majoritaire. Les simulations de génération d'ondes photo-acoustiques dans les monocristaux d'or montrent une substantielle amplitude de cisaillement pour une large gamme d'orientations, et un rapport S/P d'environ 60% pour une inclinaison  $\chi=30^\circ, 60^\circ$  (Figure 2 - 21) de l'onde excitatrice. Ainsi, on s'attend à ce que plusieurs des orientations de cristallites des échantillons obtenus par pulvérisation DC aient une efficacité significative pour la génération d'ondes de cisaillements. Au niveau de la détection, c'est la déviation de l'isotropie dans l'interaction photo-élastique qui permet la détection des ondes de cisaillement.



**Figure 2 - 21** : Simulations de génération d'onde photo-acoustique dans les monocristaux d'or.

## Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension

Pour les expériences photo-acoustiques picoseconde, il a été utilisé un laser titane-saphir émettant dans le proche infrarouge (800 nm), pulsé à 100 femtoseconde, à une fréquence de 76 Mhz pour une puissance de sortie de 800 mW couvrant une surface de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre. Chaque impulsion (2 nJ) induit une contrainte thermique dans le film d'or et est responsable de l'excitation photo-acoustique. La réflectivité dépendant du temps de sonde est sensible à la perturbation acoustique du coefficient diélectrique  $\delta\epsilon$ , proportionnelle à la contrainte. Les deux modes de vibrations qui sont supposés être principalement des caractéristiques acoustiques longitudinales (P) et de cisaillement (S) sont clairement visibles pour une longueur d'onde de sonde de 800 nm. Il faut souligner pour les films d'or texturé  $\langle 111 \rangle$ , comme dans le cas des échantillons d'or pulvérisés par RF, que l'on n'observe aucune onde, exceptée celle l'onde longitudinal (P) (Figure 2 - 22). Il est à noter que dans ce cas, les ondes de cisaillements n'ont pas été encore détectées, même pour une longueur d'onde de 400 nm.

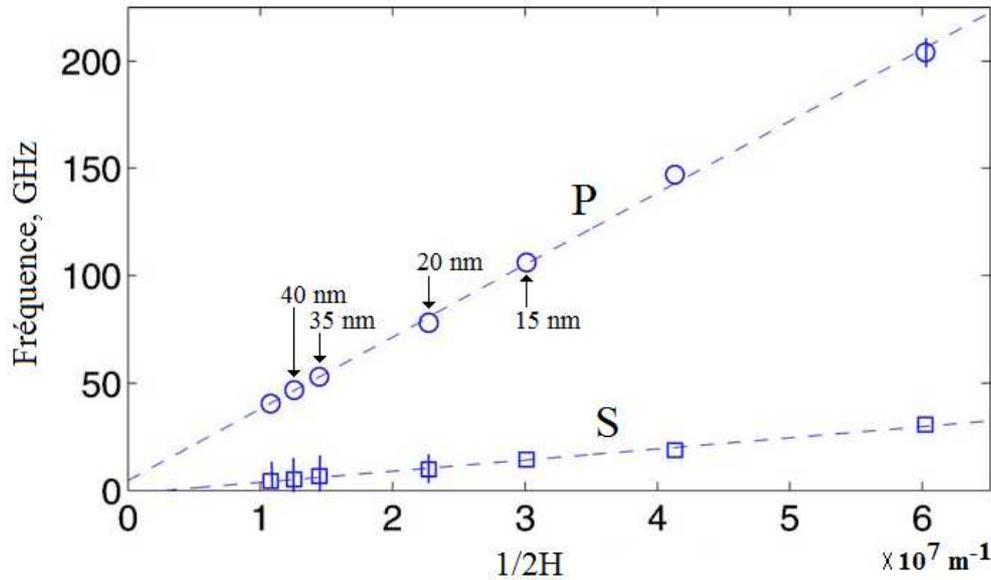


**Figure 2 - 22 :** Courbe de réflectivité pour la longueur d'onde 400 nm, seule l'onde longitudinal (P) est présente.

Les fréquences de résonances longitudinales et transverses déduite des expériences de réflectivité en incidence normale,  $\nu_P$  et  $\nu_S$  respectivement, pour toutes les épaisseurs de films ont été extraites par l'analyse de Fourier et tracés en fonction de  $1/2H$ ,  $H$  étant l'épaisseur (Figure 2 - 23). Les pentes donnent les vitesses acoustiques moyennes dans les films. Les interceptions avec l'axe horizontal représentent les incertitudes expérimentales soit environ  $0,1 \text{ km.s}^{-1}$ . La vitesse longitudinale est donnée par la relation suivante :  $\nu_P = C_P/2H$ . On a donc,  $C_P = 3,34 \text{ km.s}^{-1}$  ce qui concorde avec les résultats obtenus avec l'analyse de texture où l'on a trouvé une vitesse de  $3,3 \text{ km.s}^{-1}$ , le long de ZA pour les films DC et  $3,37 \text{ km.s}^{-1}$  pour le film RF. Il en est de même pour le mode de fréquence transverse où l'on obtient :  $\nu_S = C_S/4H$  d'où  $C_S = 1,04 \text{ km.s}^{-1}$ , pour des vitesses transverses de l'ordre de 1,18

*Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

$\text{km.s}^{-1}$  pour les films DC et  $1,09 \text{ km.s}^{-1}$  pour les films RF obtenues par analyse quantitative de texture.



**Figure 2 - 23 :** Mode transverse (S) et longitudinale (P) en fonction de l'épaisseur des échantillons H. sur cette figure sont également indiqués 3 films non étudiés en texture, et le film de 10 nm n'a pas été mesuré en réflectivité.

Les différences observées sur  $\nu_P$  et  $\nu_S$  entre mesures photo-acoustiques et analyse de texture, s'expliquent par les anisotropies élastiques des films qui engendrent un écart à la linéarité pour la courbe  $F(1/2H)$ . Par exemple pour le film de 20 nm d'épaisseur.

En conclusion, il a été mis en évidence, par la génération et la détection d'ondes acoustiques picosecondes et par l'analyse quantitative de texture sur des films minces d'or déposés sur un substrat de silicium, la possibilité de générer des ondes longitudinale et transverses même en présence d'une forte orientation  $\langle 111 \rangle$ . Ceci ouvre des possibilités innovatrices pour la génération et la détection des d'ondes de cisaillement à ultra-haute-fréquence.

## **5 Conclusion sur les détecteurs**

L'analyse quantitative de texture (Quantitative Texture Analysis : QTA) utilisant la diffraction se fonde sur la mesure des figures de pôles utilisées comme base, pour la détermination de la fonction de distribution des orientations (ODF) des cristallites.

Le nombre minimum de figures de pôles à mesurer afin de pouvoir déterminer l'ODF dépend de la symétrie du cristal et de la couverture expérimentale disponible pour un instrument donné (Wenk 1985). Chacune de ces figures de pôles exige une mesure d'un grand nombre de points, qui dépend de la stratégie de balayage et de la résolution voulue pour l'ODF (Morawiec 2004). Pour un scan typique et une résolution d'ODF de  $5^\circ \times 5^\circ \times 5^\circ$ , environ 1400 points de mesures sont nécessaires pour chaque figure de pôles, complète. Ceci peut induire des temps d'acquisition long si un rayonnement de bas-flux est employé ou des échantillons faiblement diffractant sont étudiés. Plusieurs auteurs ont proposés de mesurer simultanément plusieurs figures de pôles avec l'aide des détecteurs linéaires (Will, et al. 1990) (Wcislak, Bunge et Nauer-Gerhardt 1993) ou Courbes (Bunge, Wenk et Pannetier 1982), (Heizmann et Laruelle 1986), (Ricote et Chateigner 1999), (Ricote, Chateigner et Morales, et al. 2004) à localisation de position (PSD : Position sensitive Detector, et CPS : Curved position sensitive respectivement.) développé dans un premier temps pour les instruments aux neutrons. Un tel gain de temps d'acquisition était un événement crucialement visé, afin de mesurer des textures dans des périodes raisonnables sur des sources à neutrons stables (Bunge, Wenk et Pannetier 1982), (Chateigner, Lutterotti et Hansen 1998) à spallation (Wenk, Larson, et al. 1991) ou hybride (Ullemeyer, et al. 1998). Le temps typique d'acquisition pour des expériences de texture a alors diminué de quelques jours à quelques heures par échantillon, grâce aux développements de multidétecteurs, à l'amélioration des guides de neutrons et à l'efficacité des sources. De tels gains en temps de mesure sont particulièrement importants quand les diagrammes complets de diffraction doivent être mesurés pour chaque orientation de l'échantillon afin d'opérer non seulement l'analyse de texture, du profil des raies, des contraintes résiduelles, de la structure, ...etc. comme c'est le cas en analyse combinée (Chateigner, Combined analysis 2004), pour lesquelles les détecteurs ponctuels, imposeraient simplement des temps d'acquisition prohibitifs. De plus, nous avons pu mettre en évidence le niveau de finesse de calcul des propriétés élastiques anisotropes à partir de données mesurées en routine sur détecteurs 1D aux rayons-X. Cette finesse s'est illustrée sur la très bonne corrélation entre données photo-acoustiques et simulation à partir de l'ODF.

## *Chapitre 2 : Analyse quantitative de texture aux rayons-X et neutrons, sur des détecteurs CPS à une dimension*

Cependant, dans le cadre de cette thèse, comme nous le verrons au chapitre 4, nous aurons à mesurer les ODF par différences entre deux mesures, l'une sans champ magnétique, l'autre avec champ magnétique et pour deux valeurs de champs. Les temps d'acquisition seront au moins alors doublés. De plus, le signal magnétique anisotrope n'étant pas forcément très fort, il devient nécessaire d'augmenter le temps d'acquisition d'autant plus. Alors, l'augmentation de l'angle solide de détection devient nécessaire afin de diminuer à nouveau les temps de mesure. Nous avons voulu bénéficier du nouveau détecteur courbe 2D développé pour le diffractomètre D19 à l'ILL dans ce but. Cette étude de développement et calibration de ce nouveau détecteur pour l'analyse combinée est le but du chapitre suivant.

## **Chapitre 3 :**

# **Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19**

---

## **1 Introduction**

Nous traitons dans cette partie une étape importante pour l'analyse quantitative de texture (cristallographique et magnétique). Le développement de l'analyse QTA et l'analyse combinée utilisant des détecteurs bidimensionnels semble être une étape incontournable dans l'évolution des mesures de texture, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Comparé à un détecteur 2D plan, l'angle solide du détecteur de D19, une partie de cylindre, est plus grand à résolution équivalente.

Comme pour tous instruments, ceux-ci nécessitent d'être calibrés, le détecteur D19 n'échappe pas à cette règle. N'ayant pas en notre possession l'échantillon de la calcite standard du round-robin international qui a servi à la calibration des détecteurs D1B et D20, il a fallu dans ce chapitre utiliser un autre échantillon standardisé, mesuré avec les diffractomètres D19, D20 et D1B, l'échantillon rostre de *Bélemnite* (utilisé comme échantillon standard pour la calibration de l'instrument D19).

De plus, la suite de notre étude vise à déterminer la distribution de l'orientation des moments magnétiques et la fonction associée. Pour cela, il est nécessaire de mesurer les spectres de diffraction de l'échantillon pour différentes orientations de l'échantillon sans et avec champ magnétique (ce qui donne lieu à au moins deux fois plus de mesures). Pour cela, de longs temps d'acquisition sont nécessaires à l'obtention du signal magnétique (Chapitre 4).

Tout ceci, rend l'utilisation de ce détecteur incontournable pour les futures mesures, car il permettra un gain de temps considérable un facteur 5 comparés au détecteur 1D de D1B. En

### ***Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19***

outre, ces développements ouvrent de nouvelles possibilités de mesurer des textures quantitativement et de façon in situ avec des temps caractéristiques correspondants à certaines recristallisations ou recuits.

Dans un premier temps nous ferons un bref descriptif de l'instrument de mesure de D19 et plus particulièrement de son diffractomètre et des caractéristiques du détecteur. Ensuite, dans une deuxième partie, nous traiterons de la calibration qui a été réalisée à l'aide du rostre de *Bélemnite*. Enfin, dans une dernière partie, nous expliquerons l'ensemble des étapes nécessaires au développement de l'analyse quantitative de texture et à l'analyse combinée, et ainsi montrer les diverses possibilités que peut apporter cette étude.

## **2 Le dispositif expérimental du diffractomètre D19 à l'ILL**

D19 est un diffractomètre à l'origine conçu pour les études de monocristaux. Il incorpore un détecteur couvrant  $120^\circ$  en  $2\theta$  et  $30^\circ$  en  $\nu$ , et est utilisé dans la gamme de longueurs d'onde de 0,8 à 2,4 Å. Le détecteur de l'instrument D19 est donc bidimensionnel et courbe, selon  $2\theta$  (On l'appellera CAPS pour Curved Area Position Sensitive detector).

### **2.1 Le monochromateur**

La position du monochromateur de D19 (Figure 3 - 1) est relativement proche du réacteur, donnant un flux élevé, et a également une haute résolution due à un grand angle de monochromateur take off « angle ». Chacun des quatre monochromateurs peut être orienté pour différentes positions de diffraction, afin que le choix de la longueur d'onde puisse être compatible avec le type de mesures.

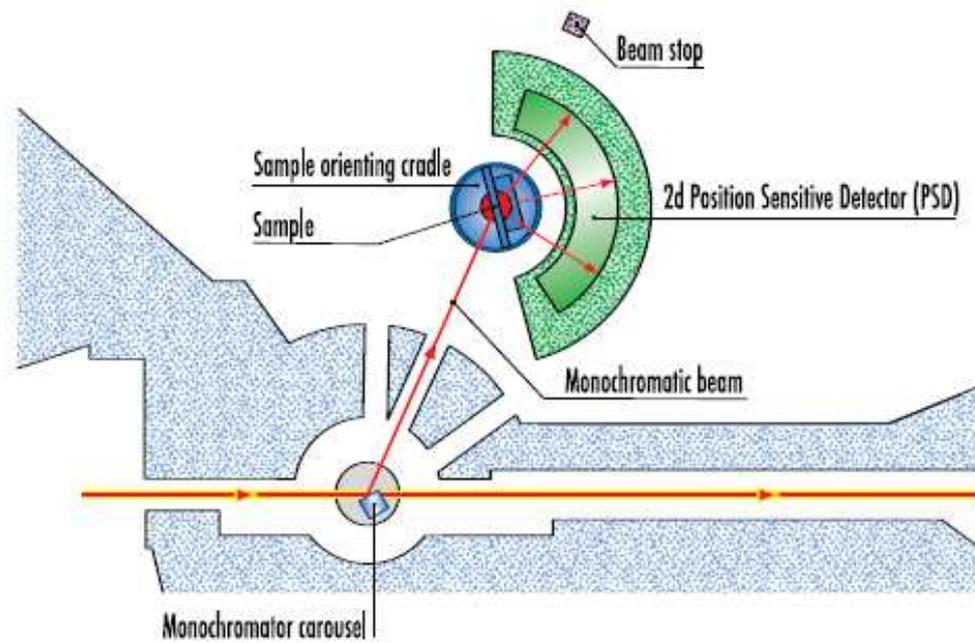
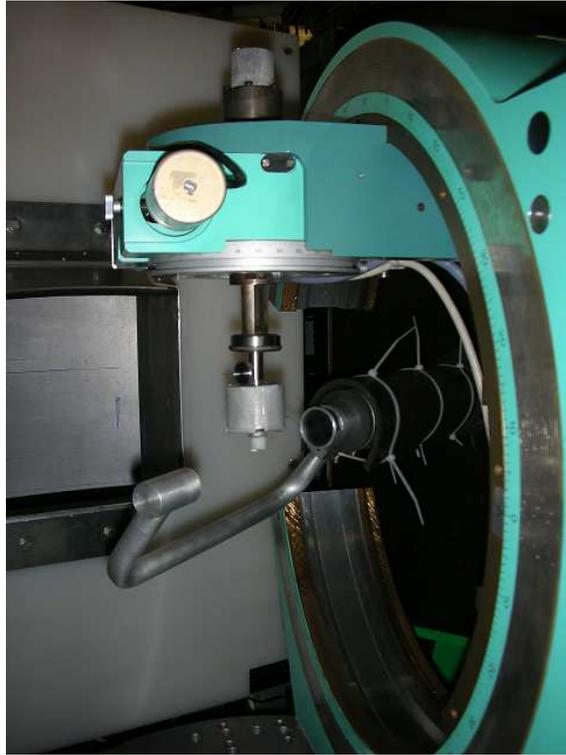


Figure 3 - 1 : Schéma du diffractomètre D19.

## 2.2 Le détecteur

Le détecteur CAPS est positionné horizontalement et symétriquement par rapport au plan équatorial, et l'échantillon est placé au centre de sa courbure. Le détecteur peut tourner autour d'un axe  $\theta$  colinéaire avec  $\omega$ , pour permettre d'accéder à des valeurs de  $2\theta$  supérieur à  $120^\circ$ . Le berceau d'Euler est ouvert (Figure 3 - 2). Egalement ceci offre une gamme plus étendue en  $\omega$  qu'un berceau conventionnel, et il est ainsi plus facile d'installer un dispositif de cryogénie pour des mesures à basses températures.



**Figure 3 - 2 :** Berceau d'Euler et l'échantillon de rostre de Bélemnite monté sur le porte échantillon magnétique.

Le haut flux et la vaste zone de détection de cet instrument permettent de couvrir efficacement de grandes régions de l'espace réciproque, très utiles en QTA pour limiter les temps d'acquisition par échantillon.

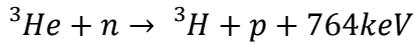
### **2.3 Aspects technologiques du détecteur D19**

Le système détecteur est de conception nouvelle, fonctionnant avec une pression de gaz élevée (5 atmosphères de  $^3\text{He}$  + 1 atmosphère de  $\text{CF}_4$ ) de type « Multi Wire Proportional Counter » à deux dimensions de forme cylindrique.

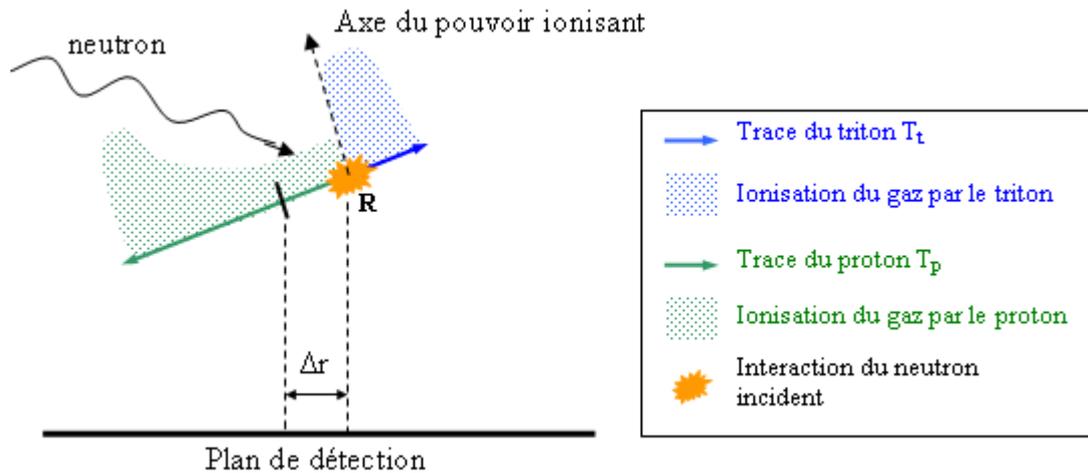
La position dans la direction horizontale est donnée par 640 fils verticaux de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre (anodes) espacés de 2,5 mm. La position verticale est quant à elle mesurée par la méthode dite de "division de charge" sur une structure résistive de Chrome déposée sur une plaque de verre. Le détecteur est formé de 40 plaques de verre couvrant chacune  $3^\circ$  en  $2\theta$  et regroupées électriquement deux par deux pour former un "module" de  $6^\circ$ . Chaque module contient 32 fils d'anode.

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

Les neutrons diffractés par l'échantillon interagissent avec le gaz  $^3\text{He}$  en produisant un proton et un triton par réaction nucléaire :



Les particules énergétiques ainsi libérées ionisent alors le gaz environnant (Figure 3 - 3). Le gaz  $\text{CF}_4$  possédant une très forte densité électronique est utilisé pour réduire la longueur des trajectoires des produits de fission tout en produisant un maximum d'électrons. Les électrons ainsi produits sont dirigés vers les fils du détecteur grâce à un champ électrique approprié. En fin de compte ce n'est pas le neutron que l'on détecte mais le courant qu'il produit en ionisant indirectement le gaz.



**Figure 3 - 3 :** Ionisation du gaz environnant par un neutron.

Le détecteur D19 offre un rendement élevé, couplé à une haute résolution, d'environ 2,50 mm horizontalement et 1,56 mm verticalement, ou respectivement 640x256 pixels ( $0,19^\circ \times 0,12^\circ$ ) avec un rayon de courbure de 76,2 cm.

#### 2.4 Comparatif entre les détecteurs D1B, D20 et D19

Chacun de ces diffractomètres possède ses caractéristiques propres en terme de flux, et résolution et longueur d'onde d'utilisation (Tableau 3 - 1).

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

Instrument	Résolution spatiale (°)	flux (ncm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	2 $\theta$	2 $\theta_{\max}$
D1B	0,2	0,4 et 6,5.10 <sup>6</sup>	1,28 et 2,52	80°	130°
D20	0,1	2,4 à 9,8.10 <sup>7</sup>	0,8 à 2,4	153,6°	153,6°
D19	0,19(h)x0,12(v)	10 <sup>7</sup> à 10 <sup>8</sup>	0,8 à 2,4	120°x30°	210°

**Tableau 3 - 1 :** Caractéristiques des diffractomètres D1B, D20 et D19.

Avec sa grande résolution, son haut flux et son détecteur bidimensionnel, D19 semble être le mieux adapté à l'étude quantitative de texture lorsque celle-ci nécessite des temps d'acquisition longs comme en analyse de texture magnétique. Le développement de l'analyse de texture sur D19, sera explicité juste après, ainsi que le développement de l'analyse quantitative de texture magnétique (Chapitre 4)

## 3 Calibration de l'instrument D19 sur un échantillon de référence

Nous ne disposons pas de l'échantillon de calcite standard ayant servi au round-robin international lors de nos mesures. Ainsi nous avons décidé de calibrer l'instrument D19 sur un échantillon ayant déjà été mesuré sur deux autres instruments (D1B et D20), eux-mêmes calibrés sur l'échantillon de calcite standard. Cet échantillon de référence, un rostre d'une espèce de *Bélemnite* du crétacé, possède une texture planaire, avec les directions  $\vec{c}$  alignées dans un plan perpendiculaire à l'axe de révolution du rostre. Il est ainsi facile d'effectuer un comparatif entre les différents instruments et d'apporter les corrections nécessaires éventuelles.

### 3.1 Présentation

Les *Bélemnites* (D'Orbin 1846) étaient des mollusques céphalopodes (Vendetti 2006) (apparentés aux seiches) ayant vécu à l'ère secondaire, ou Mésozoïque (de 66 à 245 Ma). Le groupe auquel appartiennent les *Bélemnites* (*les Bélemnoïdes*) est apparu au début de la période du Carbonifère (de 286 à 360 Ma), mais les *Bélemnites* ne sont devenues abondantes qu'à partir du début de la période du Jurassique (de 144 à 208 Ma), et se sont éteintes à la fin de la période du crétacé (de 66 à 144 Ma).

### **3.2 L'origine des *Bélemnites***

Les *Bélemnites* étaient des Céphalopodes marins nageurs, qui vivaient en bancs nombreux, comme les calamars actuels. Leur taille était généralement modeste (quelques dizaines de centimètres), mais certaines espèces, comme *Megatheutis*, dépassaient 2,5 m de long. Les *Bélemnites* avaient un corps en forme de torpille, une tête de grande taille et dix robustes tentacules de même longueur, relativement courts et armés de crochets cornés (et non de ventouses), qui leur permettaient d'agripper leurs proies. Comme tous les céphalopodes, elles nageaient vers l'arrière, en expulsant un violent jet d'eau. À l'instar des seiches et des calamars actuels, elles pouvaient échapper à leurs prédateurs, en projetant un nuage d'encre qui créait diversion. Certains fossiles exceptionnellement bien conservés présentent des restes de la poche à encre.

### **3.3 La coquille**

Les bélemnites possédaient une coquille en forme de cornet allongé, cloisonnée en plusieurs chambres remplies de gaz, le phragmocône. Cette coquille leur permettait de flotter entre deux eaux. Toutefois, la coquille des bélemnites n'était pas externe, comme celle des ammonites ou des nautilus actuels, mais interne, entièrement recouverte par la peau et les muscles, comme chez la seiche ou le calamar. Le phragmocône se prolongeait vers l'avant par une languette calcaire très fine, le proostracum, qui soutenait la région dorsale du corps.

À l'arrière du phragmocône, la coquille des bélemnites comprenait une structure pleine en forme de cigare, appelée rostre (Figure 3 - 4), c'est à dire l'extrémité de l'os du céphalopode. Situé à la partie postérieure de l'animal, le rostre entourait partiellement le phragmocône. Constitués de calcite, les rostres se fossilisaient facilement et constituent aujourd'hui les restes fossiles de *Bélemnites* les plus communs. Le nom de *Bélemnites* (du grec signifiant littéralement « pierre en forme de flèche ») vient de la forme de ces rostres.



**Figure 3 - 4 :** Rostre de Bélemnite du crétacé échantillons entiers (gauche) et échantillon ayant servi pour les mesures de la calibration (droite).

Nous avons coupé le rostre à un tiers de sa longueur, car légèrement conique, afin d'obtenir un cylindre « homogène » (1 cm de haut).

### 3.4 La calcite : $\text{CaCO}_3$

Le rostre de *Bélemnite* est constitué de calcite, carbonate de calcium cristallin, de formule  $\text{CaCO}_3$  de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Cristallisant dans le système rhomboédrique, la calcite est connue pour sa grande variété de morphologies cristallines liées aux molécules organiques entrant dans la composition des cristaux biogénique. Toutefois ces dernières restent en proportions massiques inférieures à 0,05% et ne sont pas détectées dans ce travail (Berman, Addadi et Weiner 1988).

La calcite a pour paramètres de mailles :  $a=b= 4.988\text{\AA}$  et  $c= 17.061\text{\AA}$ , et sont affinés pendant l'affinement, la calcite est considérée comme structure usuelle (Gražulis, et al. 2009). Le Tableau 3 - 2, reprend les principales caractéristiques de sa structure cristalline, et on retrouve sur la Figure 3 - 5 son spectre de diffraction de neutrons ( $\lambda= 2.52 \text{\AA}$ ).

Atome	Site	Quantité	Occupation	Position atomique :		
Ca1	$\text{Ca}^{2+}$	6	1	0	0	0
C1	C	6	1	0	0	0,25
O1	$\text{O}^{2-}$	18	1	0,2562	0	0,25

**Tableau 3 - 2 :** Structure atomique de la calcite (donne le numéro de la COD correspondant et la référence associée).

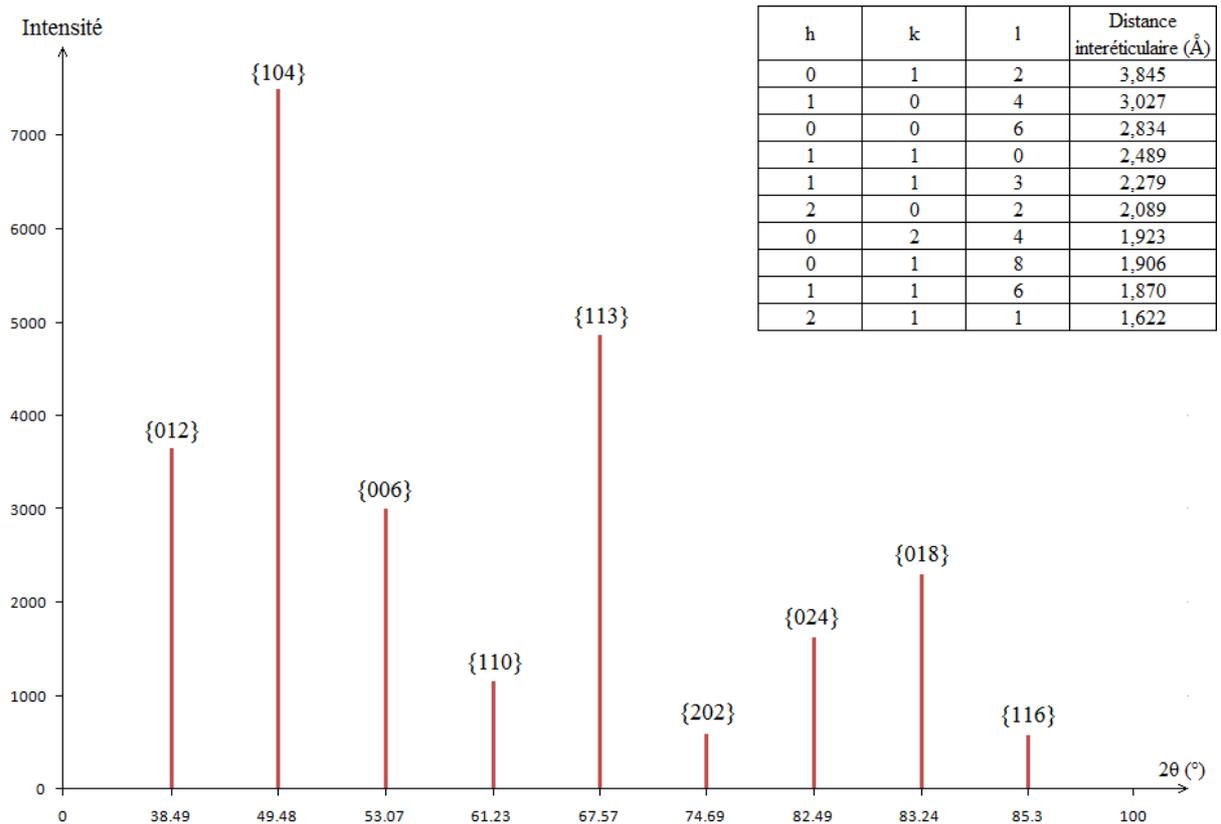


Figure 3 - 5 : Spectre de diffraction de neutrons ( $\lambda=2,52\text{\AA}$ ) de la calcite.

## 4 Développement de l'analyse quantitative de texture sur le diffractomètre D19 de l'ILL

### 4.1 Introduction

L'analyse quantitative de texture a été développée en utilisant le nouveau détecteur courbe à localisation de position (Curved Area Position Sensitive CAPS) du diffractomètre D19 à l'ILL. Tous les diagrammes de diffraction sont extraits à partir des anneaux de Debye-Scherrer, puis affinés cycliquement par la combinaison des formalismes de Rietveld et de texture dans l'algorithme combiné. Cette étude montre la qualité de l'instrument en termes d'analyse quantitative de texture, avec des temps d'acquisition typiques d'une heure pour une détermination complète de la fonction de distribution des orientations pour une grille de résolution de  $5^\circ \times 5^\circ \times 5^\circ$ . Dans ce chapitre nous montrerons, par comparaison avec les résultats obtenus sur D1B et D20, sur le rostre de *Bélemnite* calibré que l'instrument D19 fournit des résultats très semblables. Cette étude illustre les possibilités de diminuer les temps

### ***Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19***

d'acquisition des diagrammes complets d'analyse quantitative de texture et d'analyse combinée, dans une gamme typique de  $120^\circ$  en  $2\theta$  en utilisant un détecteur courbe à localisation de position. Ceci entrouvre les possibilités de mesurer quantitativement des textures de façon dynamique dans des temps caractéristiques correspondant à une cinétique lente.

#### **4.2 Expériences et échantillons**

L'analyse de l'ensemble de toutes les données a été réalisée en utilisant l'analyse de profil dans le formalisme d'analyse combinée. Toutes les opérations nécessaires ont été implémentées dans le logiciel MAUD (Lutterotti, Matthies et Wenk 1999).

##### **4.2.1 Technologie et zone efficace du détecteur D19**

Composé de 640 colonnes de détection soit un total en  $2\theta$  de  $124^\circ$ , le détecteur de D19 offre ainsi une résolution spatiale de  $0,19^\circ$  en  $2\theta$  (horizontale) et  $0,12^\circ$  en  $v$  (verticale). Cependant, aux deux extrémités du détecteur, il apparaît des zones mortes qui seront supprimées. Ceci ramène finalement la gamme de mesures 606 pixels soit  $\sim 115^\circ$  en  $2\theta$  et  $30^\circ$  en  $v$ . La couverture de chaque colonne de détection équivalente à une gamme en  $v$  de  $30^\circ$ , offre un angle solide de détection de  $1,1/40$  sr, ce qui donne une couverture totale du détecteur de 1,1 sr.

##### **4.2.2 Stratégie de mesure**

La stratégie de mesure a été dans un premier temps de mesurer avec le nouveau détecteur de D19 comme s'il n'était pas étendu en  $v$  et donc de mesurer tous les diagrammes pour toutes les orientations  $(\chi, \varphi)$  de l'échantillon, à l'instar d'un CPS classique. Il résulte de cette mesure un très grand nombre de données, 1368 diagrammes Debye-Scherrer équivalentes à D20 et D1B, et une très grande redondance de mesure. Cette étape permet de vérifier le nombre de données effectivement nécessaires à l'analyse et n'est pas présentée ici car trop fastidieuses. Dans un deuxième temps, la redondance est supprimée en ne mesurant que les données nécessaires, en tenant compte des localisations et zones aveugles.

### **4.3 Mesures et corrections effectuées sur D19**

La géométrie de l'instrument D19 est spécifique, et pour l'utiliser à des fins d'analyse quantitative de texture, un ensemble de corrections doivent être apportées en plus des corrections usuelles (Efficacité des cellules, correction des données en (x,y), etc.). L'ensemble de ces corrections seront détaillées ci-après.

#### **4.3.1 Correction de données brutes**

Comme chaque modèle de détecteur contient des déformations géométriques propres et efficacités variable de cellule en intensité, il est nécessaire d'opérer des corrections spécifiques. La Figure 3 - 7a, montre un jeu de données brutes correspondant à l'ensemble des intensités recueillies par le détecteur pour une distribution de champ plat fournie par la diffusion d'un échantillon de vanadium. Le vanadium diffuse les neutrons de façon plus ou moins isotrope, ce qui permet de détecter les « défauts » du détecteur. Il paraît évident sur cette figure que les intensités le long des bords en  $2\theta$  du détecteur sont plus faibles qu'au centre, d'une quantité non négligeable, mais l'on peut également voir une diminution quasi périodique se produisant aux jonctions de chaque cellule du détecteur le long de l'axe  $2\theta$ .

La correction des données brutes est réalisée sur les matrices de points. Ces matrices prennent en compte les corrections verticales, horizontales et d'intensités :

- Les corrections verticales, consistent en un repositionnement des neutrons le long des fils du détecteur. Une lentille électrostatique a été placée sur la face interne de la fenêtre d'entrée du détecteur afin de réduire les effets de parallaxe dans la direction verticale (Figure 3 - 6). La correction n'est que partielle et il est donc nécessaire d'effectuer une calibration du détecteur pour corriger au mieux cet effet. En pratique, un masque en Cadmium (système de fentes horizontales) est positionné sur la face externe de la fenêtre d'entrée. Une irradiation uniforme à l'aide d'un échantillon Vanadium permet alors de repositionner géométriquement les "pics" mesurés.

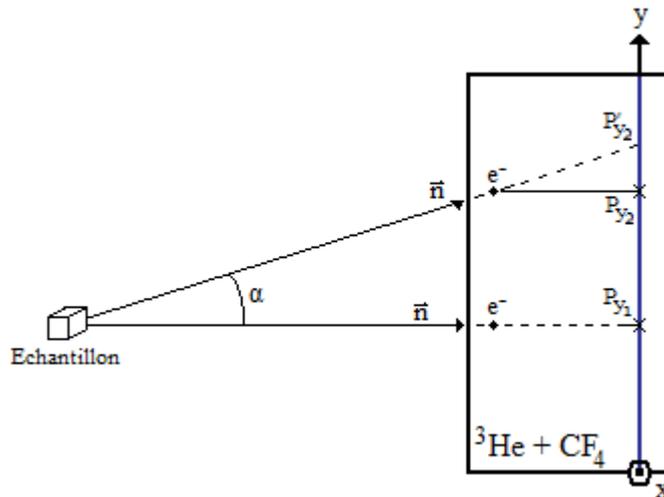
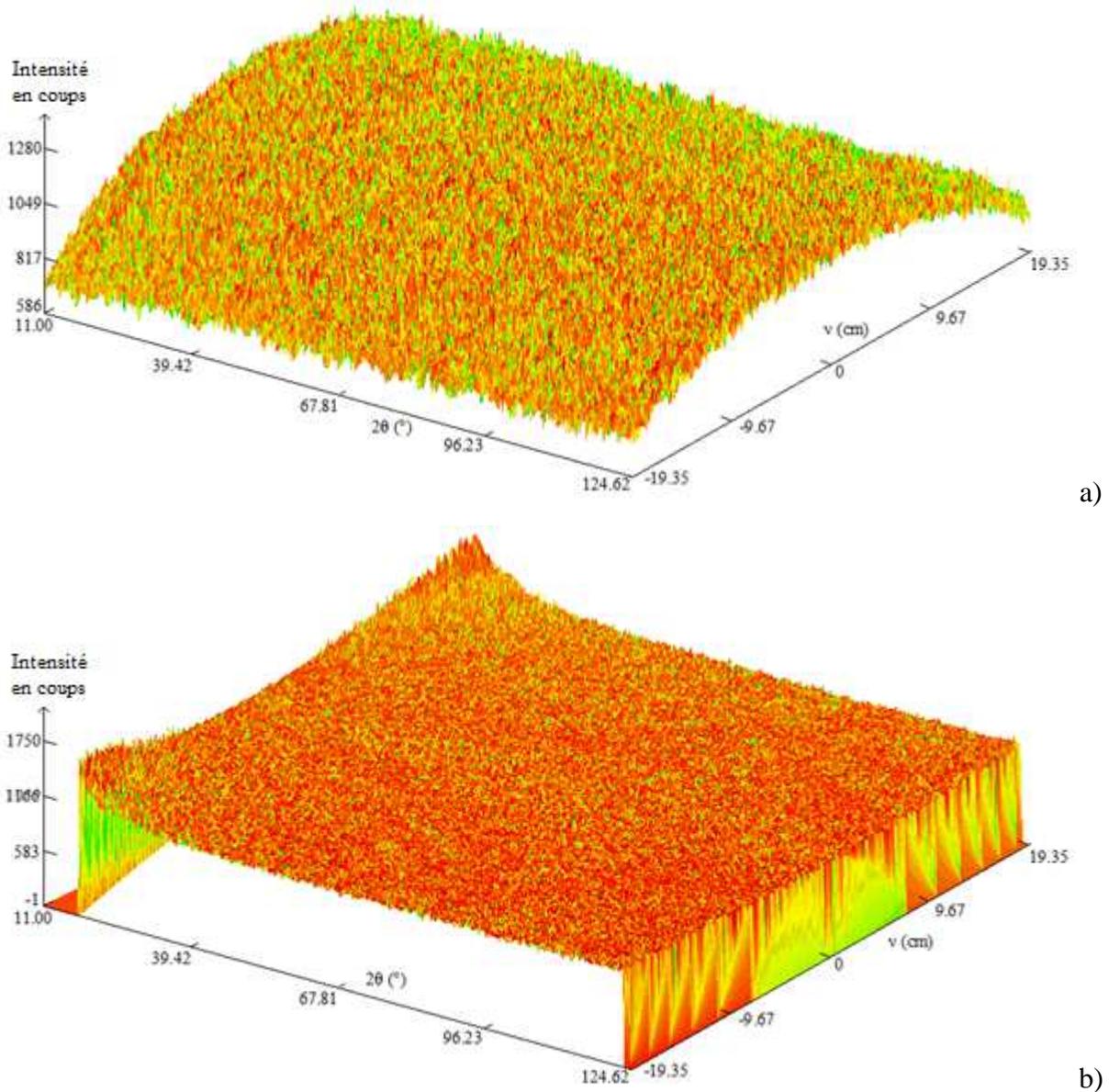


Figure 3 - 6 : Coupe verticale d'un module de D19.

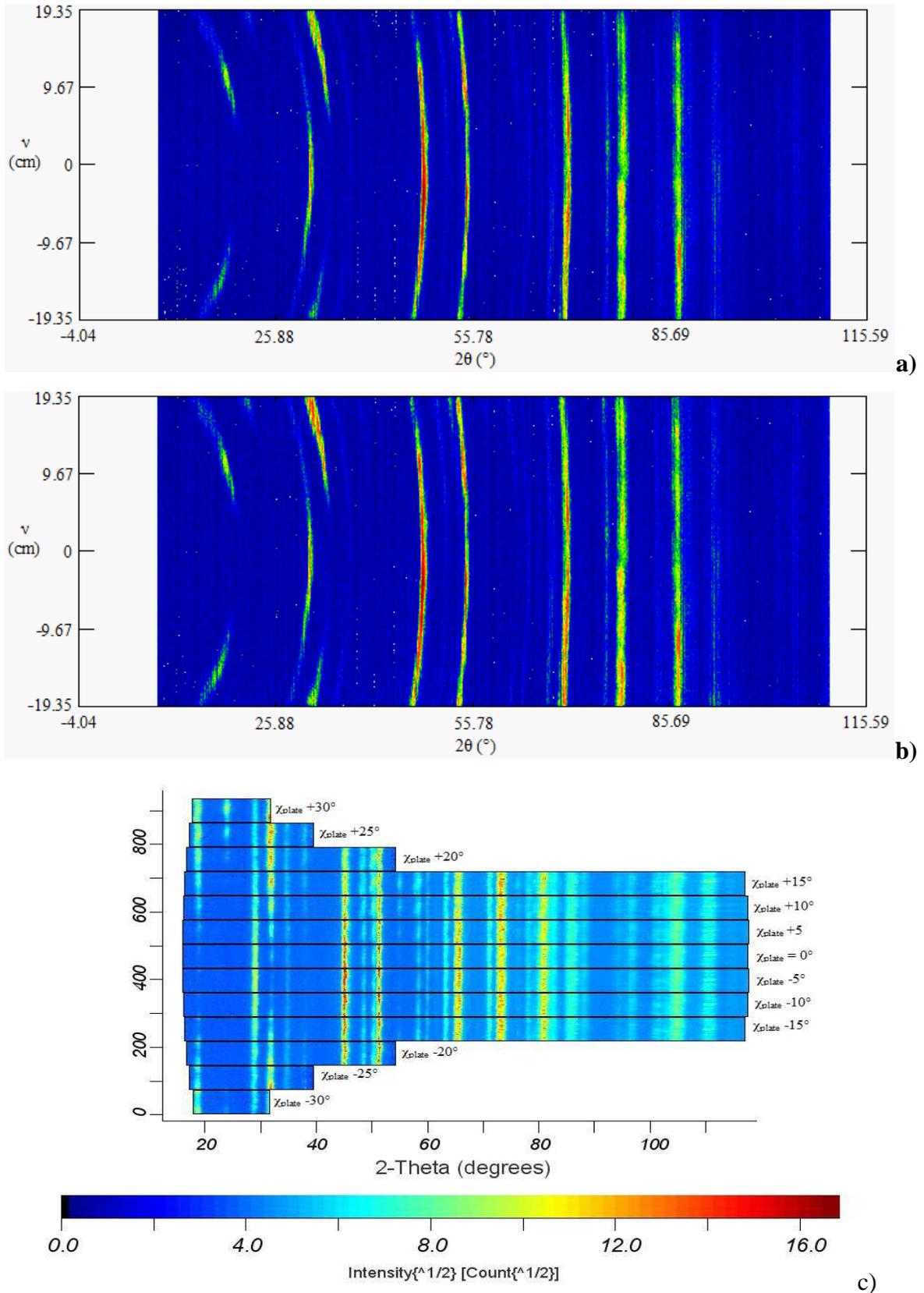
- Une correction est aussi appliquée dans la direction horizontale. En effet, l'uniformité de comptage entre les fils d'anode dépend très fortement du positionnement exact du fil dans le détecteur ainsi que de l'électronique de lecture qui est associée à chaque fil. Il s'agit donc d'uniformiser le comptage à l'aide d'une matrice tri-diagonale prenant en compte les échanges droite-gauche de chaque fil avec ses voisins. Cette méthode permet d'éviter un réglage régulier (potentiomètres) des 640 voies électroniques associées aux fils. Il subsiste cependant un phénomène de "vagues" de l'ordre de quelques pourcents au niveau des jonctions inter-plaques après cette correction (Figure 3 - 7a).

La correction des données en (x,y) est effectuée en amont, dès la lecture des données brutes, il n'est donc pas possible d'apprécier la contribution de ces corrections. Afin de pallier à ces erreurs d'intensités entre les différentes cellules du détecteur on a donc réalisé une mesure avec un échantillon de vanadium standard. On peut créer ainsi une matrice de calibration, appelée «  $\alpha$ -factor » permettant d'homogénéiser les valeurs d'intensités (Figure 3-7b).



**Figure 3 - 7 :** Représentation 2D d'un diagramme de diffusion du vanadium : a) données brutes, b) données corrigées de la diffusion du vanadium ( $\lambda = 1,24\text{\AA}$ ; D19).

Une partie de la zone (proche des connecteurs) de détection ne sera pas utilisée car les incertitudes associées sont trop grandes. Ceci ne concerne que les extrémités du détecteur, réduisant ainsi la zone de détection en  $2\theta$  à  $\sim 115^\circ$ . Un exemple de correction d'intensité sur un diagramme Debye-Scherrer du rostre de *Bélemnite* (Figure 3 - 8b), montre l'efficacité du calibrage des intensités.



**Figure 3 - 8:** Diagramme de Debye-Scherrer sur le rostre de Bélemnite avant (a) et après (b) correction d'intensité. Redressement des anneaux (c) pour intégration directe dans Symphonix, et transformation de localisation dans l'espace des figures de pôles.

### ***Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19***

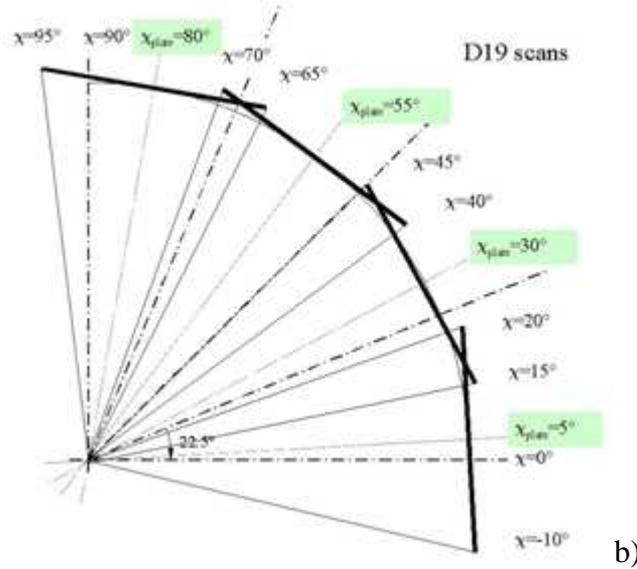
L'effet bien connu de courbure des anneaux (Figure 3 - 8a) est davantage prononcé près du faisceau direct, donc aux bas angles  $2\theta$ . Pour le travail en intégration directe, nous avons effectué une correction de courbure avant l'intégration, donc un redressement des anneaux de Debye-Scherrer (Figure 3 - 8c).

Ces corrections montrent la variation avec  $2\theta$  de la gamme angulaire couverte par le détecteur en  $\vartheta_y$  (Figure 1 - 1 du chapitre 1). Ainsi, pour des angles  $2\theta \sim 80^\circ$ , le détecteur couvre environ  $\pm 15^\circ$  en  $\vartheta_y$ , alors que vers  $2\theta \sim 20^\circ$ , la couverture en  $\vartheta_y$  est d'environ  $\pm 30^\circ$ . Ceci est essentiellement dû à la courbure des anneaux très importante proche du faisceau direct. Cet apport « supplémentaire » de données, nous permet d'envisager de réduire encore le nombre d'acquisitions et d'accroître de ce fait le gain de temps ; ceci renforce notre idée d'acquérir des données cinétiques en QTA. Les figures de pôles ne nécessitent pas l'obtention d'un spectre complet pour être calculées, on mettra donc en évidence, qu'un apport de données trop abondant n'est pas indispensable, ceci sera détaillé plus précisément ultérieurement (§ 5-5).

#### **4.3.2 Couverture des figures de pôles**

La taille totale effective du détecteur correspond à un angle de  $30^\circ$  en  $\nu$  (Figure 3 - 9a).





**Figure 3 - 9 :** (a) vue du détecteur D19 équivalent à une position  $\chi_{plate}$  (b) les 4 positions en  $\chi_{plate}$ , recouvrant les  $90^\circ$  en  $\chi$ .

Un tel angle d'ouverture correspond à six positions équivalentes  $\chi$  pour des incréments  $\Delta\chi=5^\circ$ . Un scan en  $\chi$  de  $90^\circ$  pourrait alors être théoriquement couvert par seulement trois orientations différentes de l'échantillon, correspondant alors à un facteur de gain en temps de  $19/3 \sim 6$ . Cependant, les positions extrêmes en  $\chi$  nécessaires pour s'assurer d'une continuité de la mesure au niveau des chevauchements, exigent dans la pratique 4 orientations différentes de  $\chi$  de l'échantillon (Figure 3 - 9b), le gain en temps d'acquisition qui en résulte, n'est plus alors que de cinq, si l'on veut couvrir les figures de pôles de façon complète. Les quatre orientations nécessaires de l'échantillon satisfont alors aux valeurs de  $\chi_{plate} = 5, 30, 55$  et  $80^\circ$ , correspondant aux 19 orientations équivalentes en  $\chi$  pour un détecteur 1D, pour un pas de  $5^\circ$ . Les chevauchements des données entre chaque position des  $\chi_{plate}$  sont des informations redondantes.

Les positions en  $\varphi$  (72 positions de l'échantillon pour une résolution de grille de  $5^\circ$ ) sont mesurées complètement, mais seulement quatre orientations en  $\chi$  sont nécessaires, soit un total de 288 orientations mesurés (contre 1368) pour une même résolution de grille. En outre, la résolution en  $\chi$  n'est limitée que par la taille des lignes détectrices, une résolution accrue n'entraînerait pas plus de 4 orientations en  $\chi$ . La résolution intrinsèque en  $\chi$  due aux lignes détectrices est de  $0,12^\circ$ .

### 4.3.3 Correspondances CPS – CAPS et plan cristallins

Le diagramme reconstitué pour le détecteur CPAS à  $\nu = 0^\circ$ , correspond à celui qui aurait été mesuré avec un détecteur CPS pour la même orientation ( $\chi, \phi$ ) de l'échantillon. En revanche, et de manière dépendante de  $2\theta$ , un plan cristallin diffractant à une position  $\nu = -15^\circ$  (Figure 3 - 10) du CAPS aurait été détecté par le CPS pour une orientation  $\chi = 15^\circ$  de l'échantillon. Il résulte qu'un plan diffractant à  $\nu = -15^\circ$  est en fait à un angle de  $-15^\circ$  dans l'échantillon. De plus, il faut prendre en compte la courbure des anneaux de Debye-Scherrer, plus importante aux bas angles et qui accroît de ce fait le nombre de valeurs en  $\chi$ .

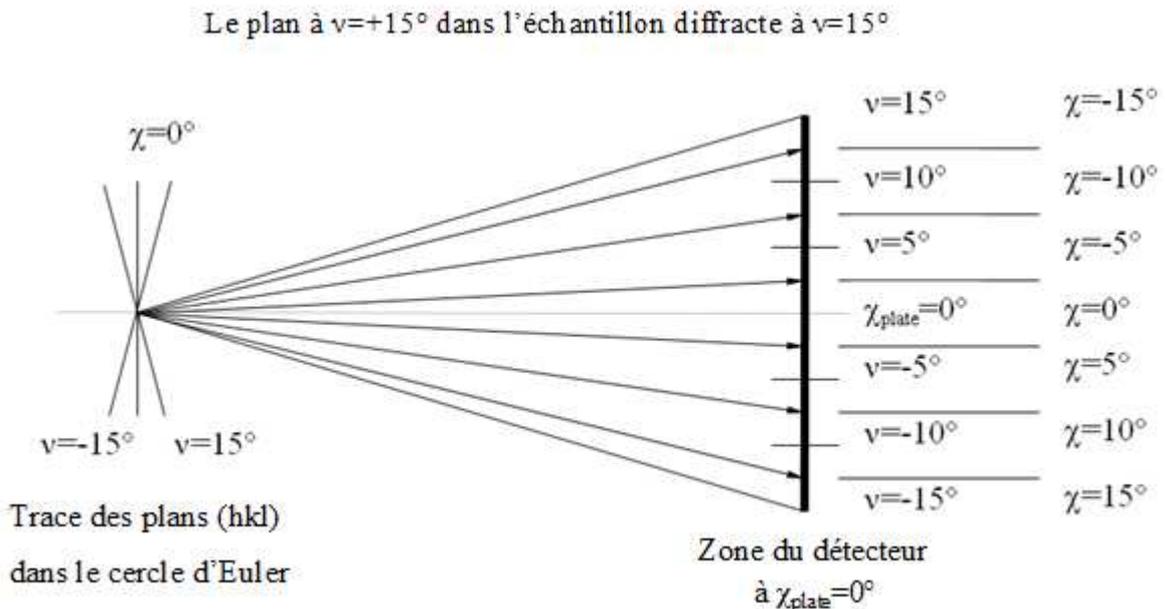
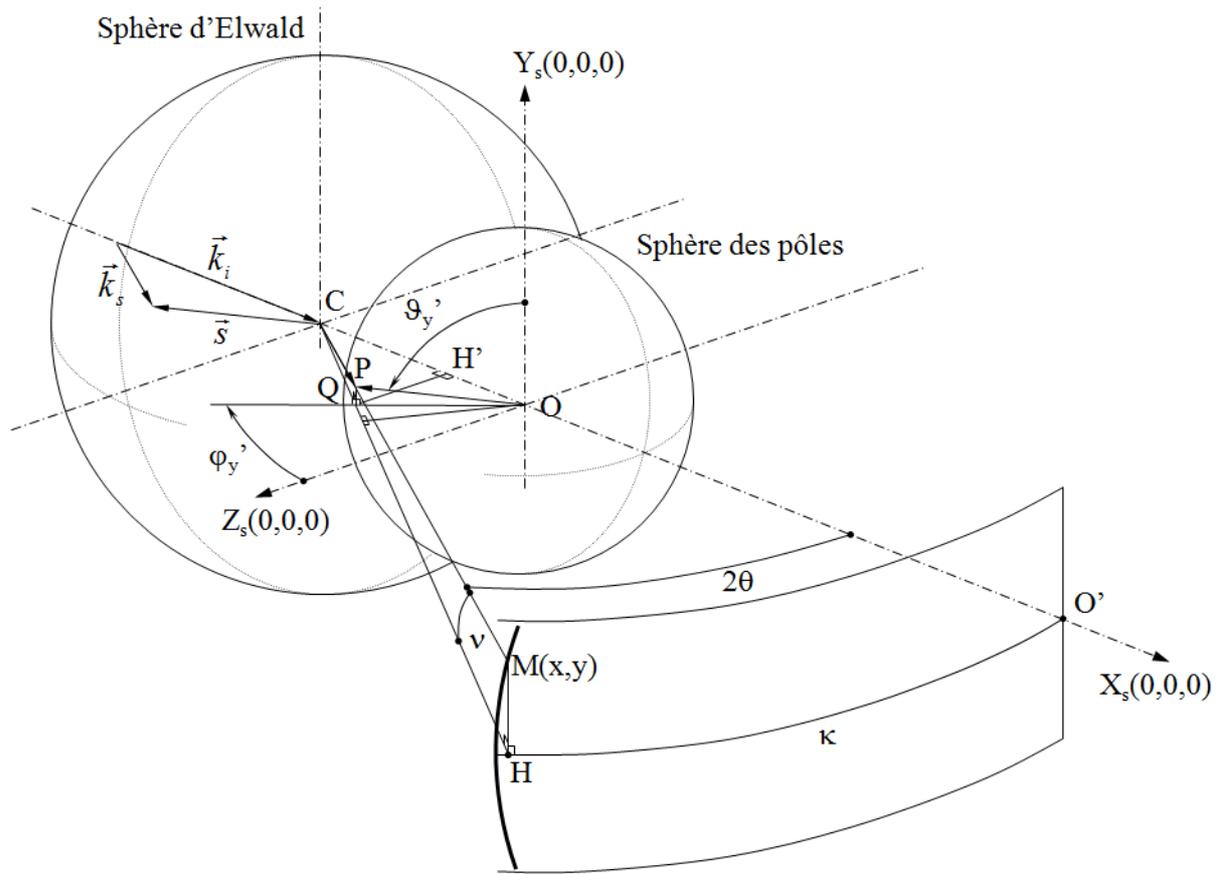


Figure 3 - 10 : Détecteur bidimensionnel courbe à localisation de position.

### 4.3.4 Calculs des coordonnées de $\kappa$ et $\nu$ des pixels du détecteur

On positionne un point M correspondant à un pixel du détecteur, par ses coordonnées x et y (Figure 3 - 11). L'angle  $\nu$  entre les directions CM et CH liant M et sa projection H sur le plan équatorial au centre de la sphère d'Ewald C vaut alors :  $\nu = \arctan(y/CH)$ , avec  $CH = R$ , R étant le rayon du détecteur. L'angle  $\kappa$  vaut directement  $O'H/R$ , où O'H est la longueur x sur le détecteur développé.



**Figure 3 - 11 :** Relation d'angle à  $(\omega, \chi, \varphi) = (0, 0, 0)$  utilisant le nouveau détecteur bidimensionnel courbe à localisation de position.

On contraste avec les mesures opérées avec un détecteur CPS (instruments D20 ou D1B), pour lequel les faisceaux diffractés mesurés sont pratiquement parallèles au plan équatorial de la sphère d'Ewald, dans le cas du détecteur CPAS de D19, une partie des anneaux de Debye-Scherrer observés se trouve en dehors du plan équatorial. Sur la Figure 3-11, le point P est à l'intersection entre la sphère d'Ewald (centre C) et la sphère des pôles (Centre O), de rayons respectifs  $1/\lambda$  et  $2\sin\theta/\lambda$ , le vecteur  $\overline{OP}$  étant parallèle au vecteur de diffusion  $\vec{s} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$  pour le faisceau diffracté  $\overline{CM}$ .

Le vecteur  $\vec{S}$  est parallèle à la normale  $\vec{h}$  au plan diffractant  $(h,k,l)$ , et  $\overline{OP}$  est repéré par les angles  $\vartheta'_y$  et  $\varphi'_y$  (Figure 3 - 11) dans le repère de l'échantillon  $K_s=(X_s, Y_s, Z_s)$ . Pour un triplet angulaire  $(\omega, \chi, \varphi)=(0, 0, 0)$ ,  $K_s$  est tel que le plan équatorial contient les axes  $X_s(0, 0, 0)$ , et  $Z_s(0, 0, 0)$ , et  $X_s(0, 0, 0)$  est confondu avec l'axe du faisceau direct. On pourrait alors repérer directement les figures de pôles avec les angles  $\vartheta'_y$  et  $\varphi'_y$  respectivement comme co-latitude et azimuth, et de plan équatorial  $(Z_s(0, 0, 0), X_s(0, 0, 0))$ .

**Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19**

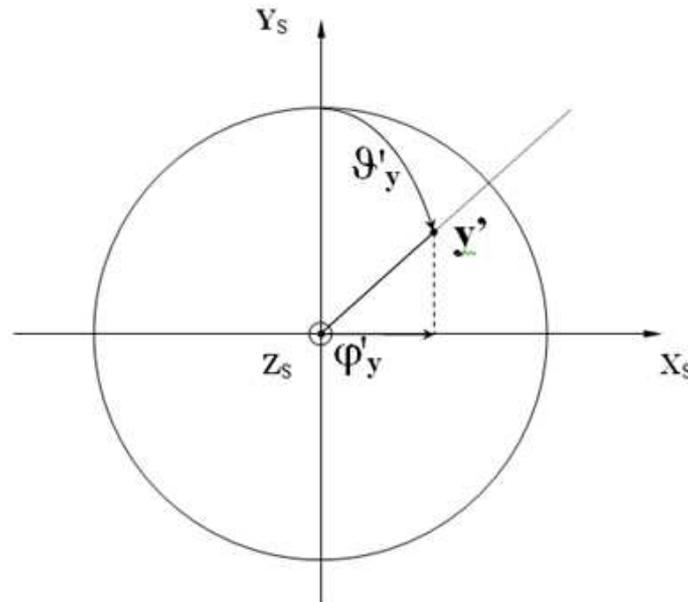
Notons que :  $\cos \vartheta'_y = QP/OP$ ,  $\cos \varphi'_y = QH'/OQ$ , et avec  $\sin \kappa = QH'/CQ$  et  $\cos \nu = CQ/CP$ , nous remplaçons les distances par leurs valeurs :

$$\cos(\vartheta'_y) = \frac{\sin \nu}{2 \sin \theta} \quad (3-1)$$

avec  $CP = 1/\lambda$  et  $OP = 2 \sin(\theta) / \lambda$

$$\cos(\varphi'_y) = \frac{\cos(\nu) \sin(\kappa)}{2 \sin(\theta) \sin(\vartheta'_y)} \quad (3-2)$$

Mais par soucis d'homogénéité avec les représentations usuelles des figures de pôles, nous préférons choisir comme plan équatorial ( $X_s(0,0,0)$ ,  $Y_s(0,0,0)$ ) en gardant  $Z_s$  comme normale des figures de pôles (Figure 3 - 12).



**Figure 3 - 12 :** Coordonnées des figures de pôles.

Pour ce remarquons tout d'abord que le faisceau diffracté  $\vec{k}_s$  diffracté qui intercepte le détecteur au point M sur un anneau de Debye-Scherrer, est tel que les relations de trigonométrie sphérique (Annexe 3-1) nous donnent :

$$\cos(2\theta) = \cos(\kappa) \cos(\nu) \quad (3-3)$$

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

Où  $\kappa$  est l'angle entre la direction du faisceau incident et la ligne CH, projection de CM sur le plan équatorial, c'est-à-dire : projection du faisceau diffracté sur le plan équatorial,  $\nu$  est l'angle entre  $\vec{k}_s$  et CH, et  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Dans cette équation, pour  $\nu=0$ , nous obtenons la situation équivalente à une géométrie asymétrique utilisant un CPS (Heizmann et Laruelle 1986), avec  $2\theta=\kappa$ .

Les relations obtenues entre les angles  $\vartheta'_y$  et  $\varphi'_y$  et la position d'un point M(x,y) du détecteur, correspondent à une position particulière pour  $(\chi, \varphi, \omega) = (0,0,0)$ . Il reste donc à déterminer les coordonnées des lignes de pôles  $\vartheta_y$  et  $\varphi_y$  pour une position quelconque  $(\omega, \chi, \varphi)$  de l'échantillon.

#### 4.3.5 Détermination de $\vec{y}$ à partir de M(x,y) : corrections de localisation

Nous détaillons ici, le calcul qui permet d'établir le lien entre les positions M(x,y) des faisceaux diffractés sur le détecteur bidimensionnel de D19 et les angles  $y = (\vartheta_y, \varphi_y)$  des figures de pôles dans le repère de l'échantillon Ks pour une orientation quelconque  $(\omega, \chi, \varphi)$  de l'échantillon sur le goniomètre. Cette translation s'appelle « correction de localisation ». Le but est de pouvoir implémenter directement ces corrections dans des logiciels d'analyse de texture (Comme Maud) et dans le logiciel LAMP. En effet, ce dernier nous restera utile car Maud ne traite pas pour l'instant les facteurs de structure magnétique et ne pourra donc pas être utilisé pour l'analyse quantitative de texture magnétique (Chapitre 4), LAMP permettra de pouvoir implémenter les données dans Beartex.

à  $(\omega, \chi, \varphi) = (0,0,0)$  (Figure 3-13) :

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas le plus simple où les positions en  $\chi$ ,  $\varphi$  et  $\omega$  sont inchangées, on a :

$$\vartheta_y^* = \frac{\pi}{2} - \vartheta_y^i \quad (3-4)$$

Puis en utilisant la formule en cosinus de la trigonométrie sphérique (Annexe 3-1) :

$$c \cos(\vartheta_y) = \cos(\vartheta_y'') \cos(\varphi_y') + \sin(\vartheta_y'') \sin(\varphi_y') \cos(\pi/2) = \cos(\vartheta_y'') \cos(\varphi_y') \quad (3-5)$$

et avec la formule des sinus :

$$\frac{\sin(\varphi_y)}{\sin(\vartheta_y')} = \frac{\sin(\pi/2)}{\sin(\vartheta_y'')} \quad (3-6)$$

soit :

$$\sin(\varphi_y) = \frac{\sin(\vartheta_y'')}{\sin(\vartheta_y')} \quad (3-7)$$

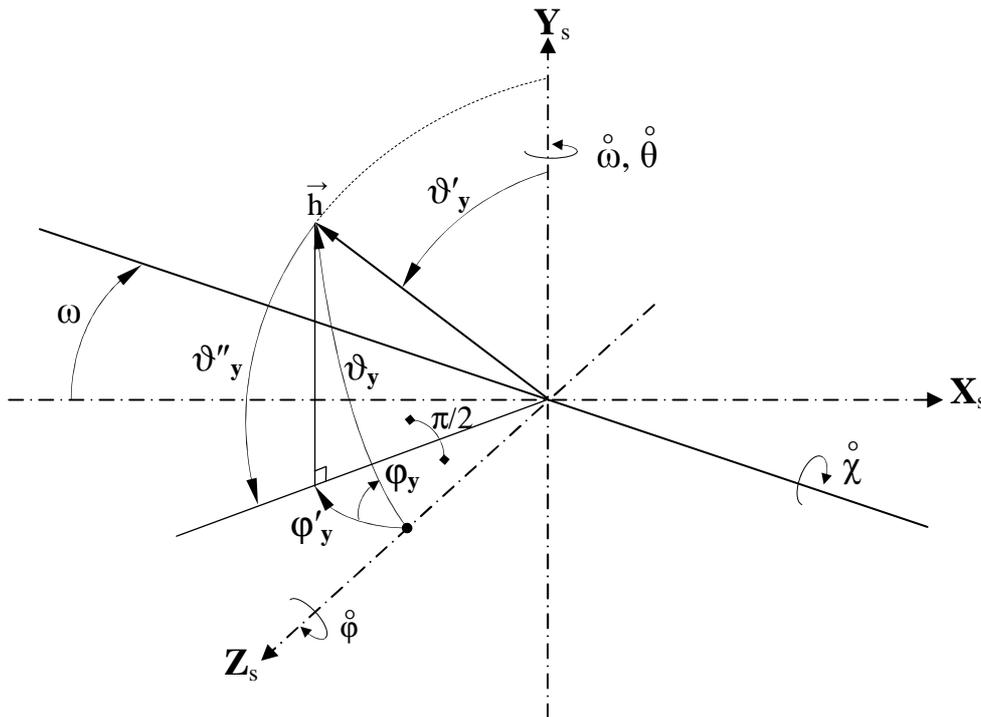


Figure 3 - 13 : Correspondance des angles.

La Figure 3 - 13 est la représentation des différents angles dans le repère  $(X_s, Y_s, Z_s)$  par rapport à la normale  $\vec{h}$  du plan diffracté et permet une meilleure visualisation des relations entre chaque angle.

### *Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19*

à  $(\omega, \chi, \varphi) = (0, \chi, 0)$  (Figure 3 - 13) :

Maintenant, nous faisons une rotation de  $\chi$ , comme le montre la Figure 3 - 13, l'angle  $\varphi'_y$  reste inchangé alors que l'angle  $\vartheta'_y$  devient  $\vartheta'_y - \chi$ .

$$\vartheta'_y \rightarrow \vartheta'_y - \chi \quad (3-8)$$

On déduit de l'Equation (3-4) et de la relation (3-8), la nouvelle valeur de  $\vartheta'_y$  que l'on injecte dans l'Equation (3-5), on obtient :

$$\cos(\vartheta_y) = \cos\left[\frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi\right] \cos(\varphi'_y) \quad (3-9)$$

De même pour l'Equation (3-7), on obtient :

$$\sin(\varphi_y) = \frac{\sin\left[\frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi\right]}{\sin(\vartheta_y)} \quad (3-10)$$

Ensuite, une rotation d'un angle de  $\omega$  autour de  $\vec{y}_S$  (Figure 3 - 13) laisse inchangé  $\vartheta'_y$ , alors que  $\varphi'_y$  devient  $\varphi'_y - \omega$  :

$$\varphi'_y \rightarrow \varphi'_y - \omega \quad (3-11)$$

Alors, l'Equation (3-9) devient :

$$\cos(\vartheta_y) = \cos\left[\frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi\right] \cos(\varphi'_y - \omega) \quad (3-12)$$

On s'aperçoit que la valeur  $\omega$ , n'intervient pas dans l'expression en sinus, l'Equation (3-10) reste alors inchangée :

$$\sin(\varphi_y) = \frac{\sin\left[\frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi\right]}{\sin(\vartheta_y)} \quad (3-13)$$

à  $(\omega, \chi, \varphi) = (\omega, \chi, \varphi)$  (Figure 3 - 13) :

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

Enfin, la rotation d'angle  $\varphi$  (Figure 3 - 13), l'angle de pôle  $\vartheta_y$  reste inchangé alors que  $\varphi_y$  devient  $\varphi_y - \varphi$  :

$$\varphi_y \rightarrow \varphi_y - \varphi \quad (3-14)$$

On obtient donc finalement pour une orientation  $(\chi, \varphi, \omega)$  quelconque :

$$\cos(\vartheta_y) = \cos \left[ \frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi \right] \cos(\varphi'_y - \omega) \quad (3-15)$$

$$\varphi_y = \arcsin \left[ \frac{\sin \left( \frac{\pi}{2} - \vartheta'_y + \chi \right)}{\sin(\vartheta_y)} \right] - \varphi \quad (3-16)$$

$$\text{avec } \vartheta'_y = \arccos(\sin(\nu) / 2 \sin(\theta)) \quad (3-17)$$

$$\text{et } \varphi'_y = \arccos \frac{\cos(\nu) \sin(\kappa)}{2 \sin(\theta) \sin(\vartheta'_y)} \quad (3-18)$$

$\vartheta_y$  et  $\varphi_y$  sont alors les coordonnées des figures de pôles (Figure 1-7) dans le repère  $K_s$ , pour la figure de pôles mesurée à l'angle  $\theta$ .

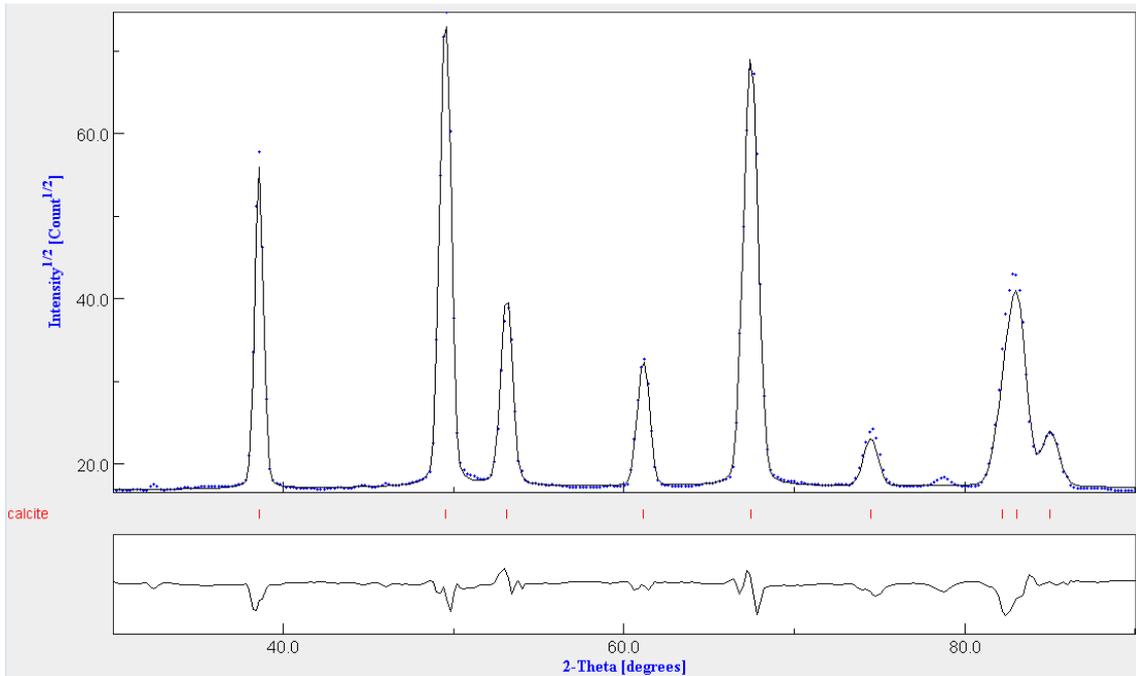
Nous avons l'habitude d'utiliser une grille régulière pour mesurer  $I_h(\chi, \varphi)$ . Après correction de localisation en  $I_h(\mathbf{y})$  par les équations Equation (3-15) et (3-16), un certain nombre de cellules de figures de pôles peuvent contenir plusieurs points d'intensité, ou pas d'intensité du tout. Dans ces cas nous avons assigné à ces cellules une valeur de l'intensité interpolée sur la surface des pôles et sur une grille régulière pour  $\vartheta_y, \varphi_y$  de  $5^\circ \times 5^\circ$ .

#### 4.4 Comparatifs et interprétations des mesures effectuées sur D19 et D20-D1B

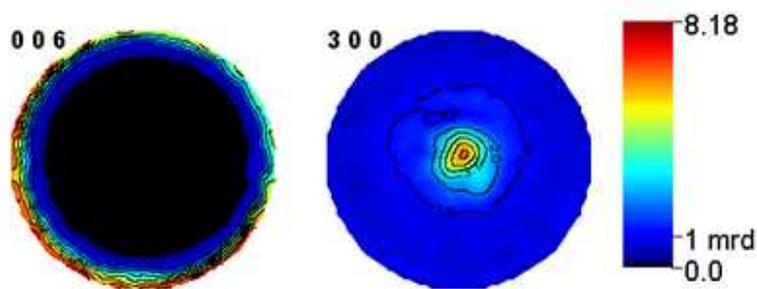
La Figure 3 - 15 montre les figures de pôles  $\{006\}$  et  $\{300\}$  recalculées à partir de l'affinement de la fonction de distribution des orientations du rostre de *Bélemnite*, mesuré sur D1B. Nous avons obtenu des facteurs de fiabilité pour Rietveld  $R_w = 17,60\%$ ,  $R_{exp} = 4,10\%$ ,

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

et pour l'ODF  $R_w = 13,16\%$ , et la valeur de densité maximum pour la figure de pôle {006} est de 8,18 m.r.d.. Cette valeur peut être considérée comme « standard », car obtenue avec les données de D1B ( $\lambda = 2,52\text{\AA}$ ) considérée comme meilleur instrument en terme de QTA par le Round-Robin (Wenk 1991). La Figure 3 - 14 est une représentation de la somme de tous les diagrammes mesurés sur le rostre de bélemnite.



**Figure 3 - 14:** Somme des 1368 diagrammes mesurés sur un rostre de bélemnite du crétacé ( $\lambda=2,52\text{\AA}$ , D1B).

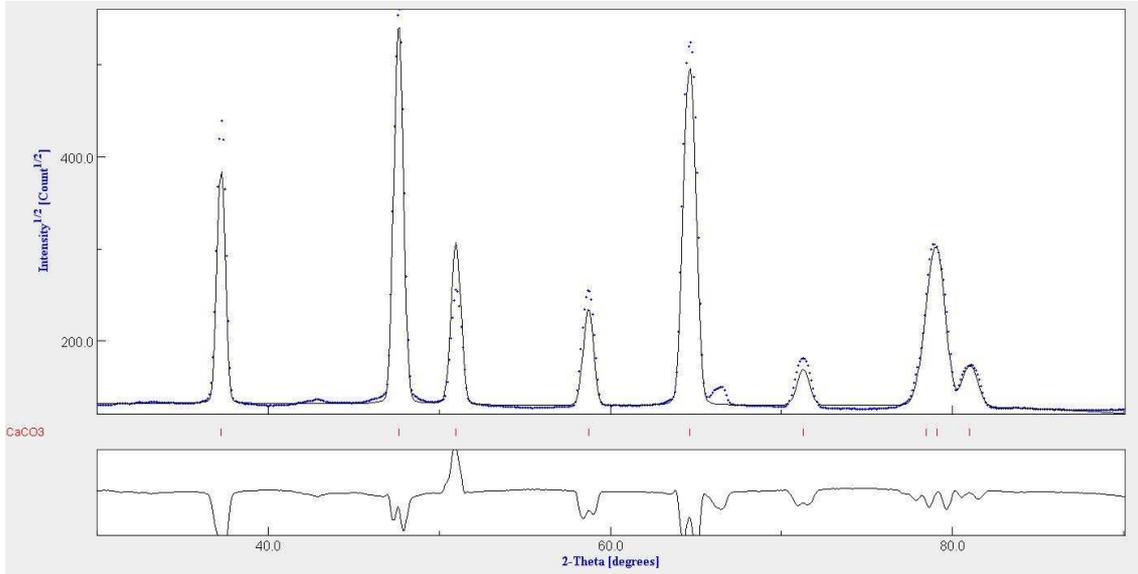


**Figure 3 - 15 :** Figures de pôles {006} et {300} du rostre de bélemnite du crétacé (D1B).

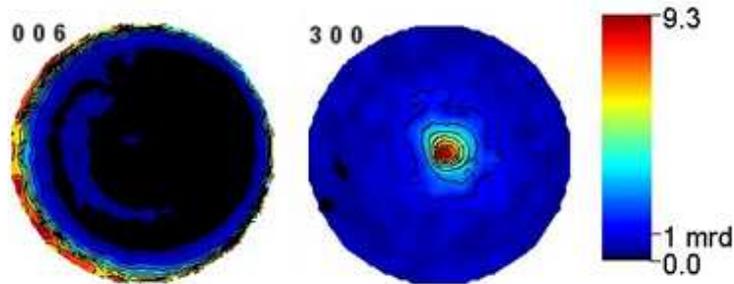
Les figures de pôles (Figure 3 - 17) pour les axes principaux  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  montrent une forte texture « planaire » avec les axes  $\vec{c}$  de la phase calcite aléatoirement répartis autour de l'axe du rostre (centre des figures de pôles) et les axes  $\vec{a}$  aléatoirement répartis autour des axes  $\vec{c}$ ,

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

donnant un léger renfort au centre de la figure de pôles {300}. La densité maximum de l'orientation est d'environ 9 m.r.d. pour cette espèce sur la périphérie de la figure de pôles {006}. La Figure 3 - 16 est une représentation de la somme de tous les diagrammes mesurés sur le même rostre de bélemnite.



**Figure 3 - 16:** Somme des 1368 diagrammes mesurés sur un rostre de bélemnite du crétacé ( $\lambda=2,42\text{\AA}$ , D20).

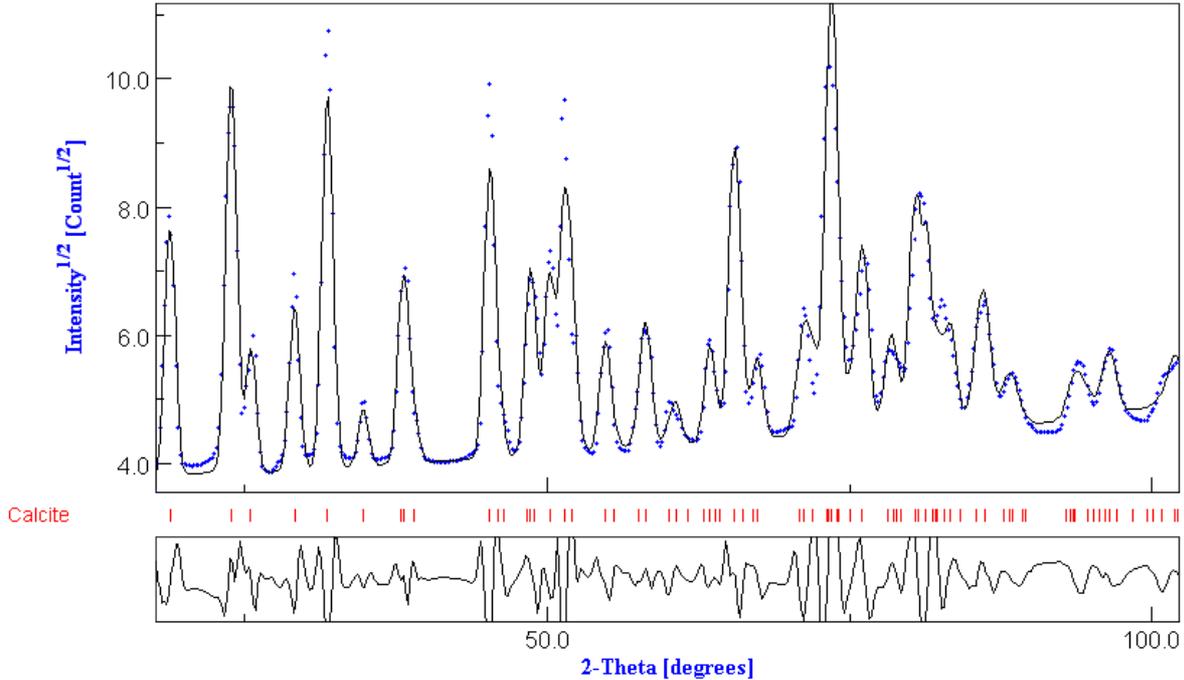


**Figure 3 - 17 :** Figures de pôles recalculées {006} et {300} du rostre de bélemnite, mesures réalisées sur D20.

Les facteurs de fiabilité obtenus pour l'affinement de Rietveld sont  $R_w = 23,31\%$  et  $R_{exp} = 5,48\%$ , pour l'affinement de l'ODF  $R_w = 25,60\%$ , soit un facteur  $\chi^2$  légèrement supérieur que pour les données de D1B. Les caractéristiques de texture sont cependant très proches de celles obtenues sur D1B.

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

La Figure 3 - 18 est une représentation de la somme de tous les diagrammes mesurés sur le rostre de bélemnite du crétacé avec les données D19. La différence de nombre de pics de diffraction sur cette figure comparé aux Figure 3 - 14 et Figure 3 - 16 est due à la différence de longueur d'onde, plus courte pour D19.



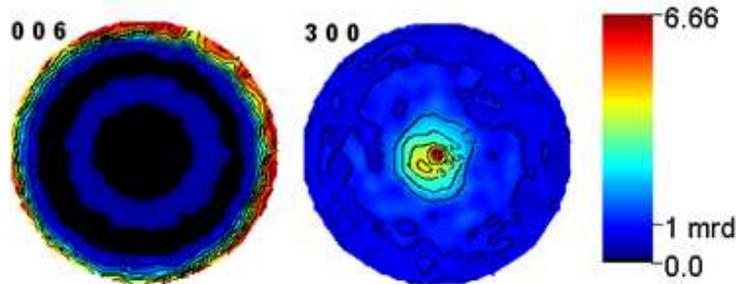
**Figure 3 - 18:** Diagramme de diffraction obtenu sur le rostre de bélemnite ( $\lambda=1,24\text{\AA}$ , D19).

Pour cette acquisition seulement 4 positions de l'échantillon (pour D19 contre 19 pour D20) en  $\chi$  ont été nécessaires, grâce à la zone de couverture en  $\nu$  du détecteur, donnant lieu à un temps d'acquisition de moins d'une heure. Les figures de pôles (Figure 3 - 19) sont très semblables à celles obtenues en utilisant l'instrument D20 (Figure 3 - 17), bien que la densité au maximum de distribution soit légèrement inférieure à celles de D20 et de D1B.

Un maximum de densité de 9 m.r.d. est observé sur la figure de pôles {006} mesuré sur D20, de 8 m.r.d. sur D1B et de seulement 7 m.r.d. sur D19, mais le caractère planaire de la texture de cet échantillon, est bien révélé quel que soit l'instrument. Les différentes densités d'orientation observées sont attribuables aux imperfections des corrections actuelles de l'instrument D19, mais aussi aux différentes collimations de faisceaux entre les différents instruments, qui imposent un volume sondé différent. En effet, l'instrument D19, originalement développé pour l'étude de monocristaux, possède un collimateur très fin, d'où

### Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19

une taille de faisceau fine. Ce dernier ne permet de sonder qu'une partie de volume du rostre, contrairement aux deux autres instruments pour lesquels tout le rostre est sondé. Ces différences peuvent engendrer des variations de densités de l'ordre de 1 ou 2 m.r.d. aux maxima.



**Figure 3 - 19 :** Figures de pôles {006} et {300} du rostre de bélemnite du crétacé, mesurée sur D19.

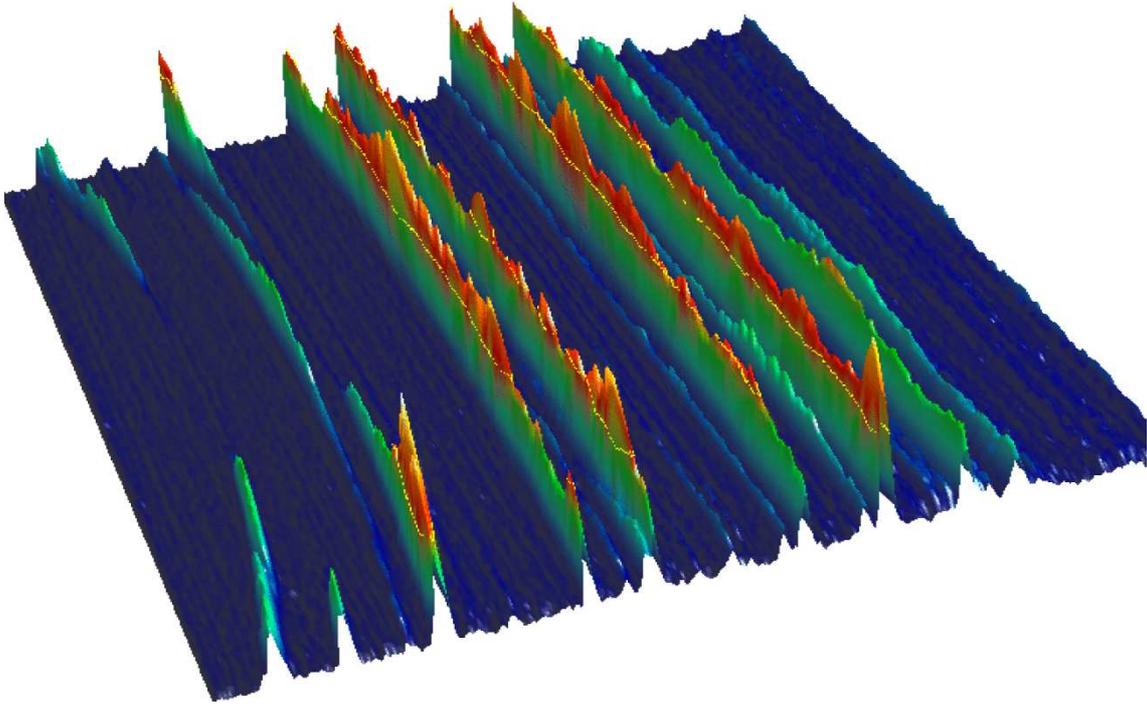
Les facteurs de reliabilité pour l'affinement de Rietveld sont  $R_w = 25,81\%$  et  $R_{exp} = 18,74\%$  soit un plus faible  $\chi^2$ , et pour l'affinement de l'ODF  $R_w = 31,59\%$ . Ces facteurs sont semblables à ceux obtenus sur D20 (Tableau 3 - 3). Le  $R_w$  de l'ODF de D19 est fort, mais ceci est dû au nombre de pics plus important mesurés sur D19.

		D1B	D20	D19
Densité maximale sur {006} (m.r.d.)		8,18	9,30	6,66
$\chi^2$		4,29	4,67	2,42
Facteurs de reliabilités (%)	Rietveld : $R_w$	13,16	23,31	25,81
	$R_{exp}$	4,10	5,48	18,74
	ODF : $R_w$	17,60	25,60	31,59

**Tableau 3 - 3 :** Récapitulatif des densités maximales et des facteurs de reliabilité sur les instruments D1B, D20 et D19.

#### 4.5 Acquisition des données sur D19

Le détecteur D19 permet l'acquisition des anneaux de Debye-Scherrer, avec des intensités très inhomogènes en raison de la forte texture du rostre (Figure 3 - 20).



**Figure 3 - 20** : Données brutes du diagramme de Debye-Scherrer (3D) pour une orientation ( $\chi_{\text{plate}}=0^\circ$ ,  $\varphi=0^\circ$ ) du rostre de Bélemnite. A noter les variations fortes d'intensité le long des anneaux de Debye-Scherrer.

L'avantage de tels diagrammes est d'obtenir simultanément une mesure de  $30^\circ$  d'ouverture en  $\chi$ , diminuant le temps d'acquisition nécessaire pour réaliser les figures de pôles. La réduction de données est effectuée en plusieurs étapes :

- (i) Correction de l'efficacité des cellules du détecteur,
- (ii) Correction de localisation.

Après correction de localisation, les données en  $(\vartheta_y, \varphi_y)$  sont directement utilisées pour affiner l'ODF. Pour obtenir la même couverture d'ODF que sur les diffractomètres D20 et D1B, nous devons mesurer au moins quatre positions de  $\chi_{\text{plate}}$  sur D19, chacune d'entre elles couvrant une zone en  $\chi$  typiquement de  $30^\circ$  à  $60^\circ$ , selon la position du pic considéré. En effet, à faibles  $2\theta$ , la courbure des anneaux Debye-Scherrer augmente le nombre de  $\vartheta_y$  mesurés pour une même orientation  $\chi$  de l'échantillon sur le goniomètre, alors que pour des valeurs autour de  $2\theta \approx 90^\circ$ , la courbure est beaucoup plus faible et la correction de localisation à apporter également. La différence entre  $\chi$  et  $\vartheta_y$  est donc moins grande pour ces dernières.

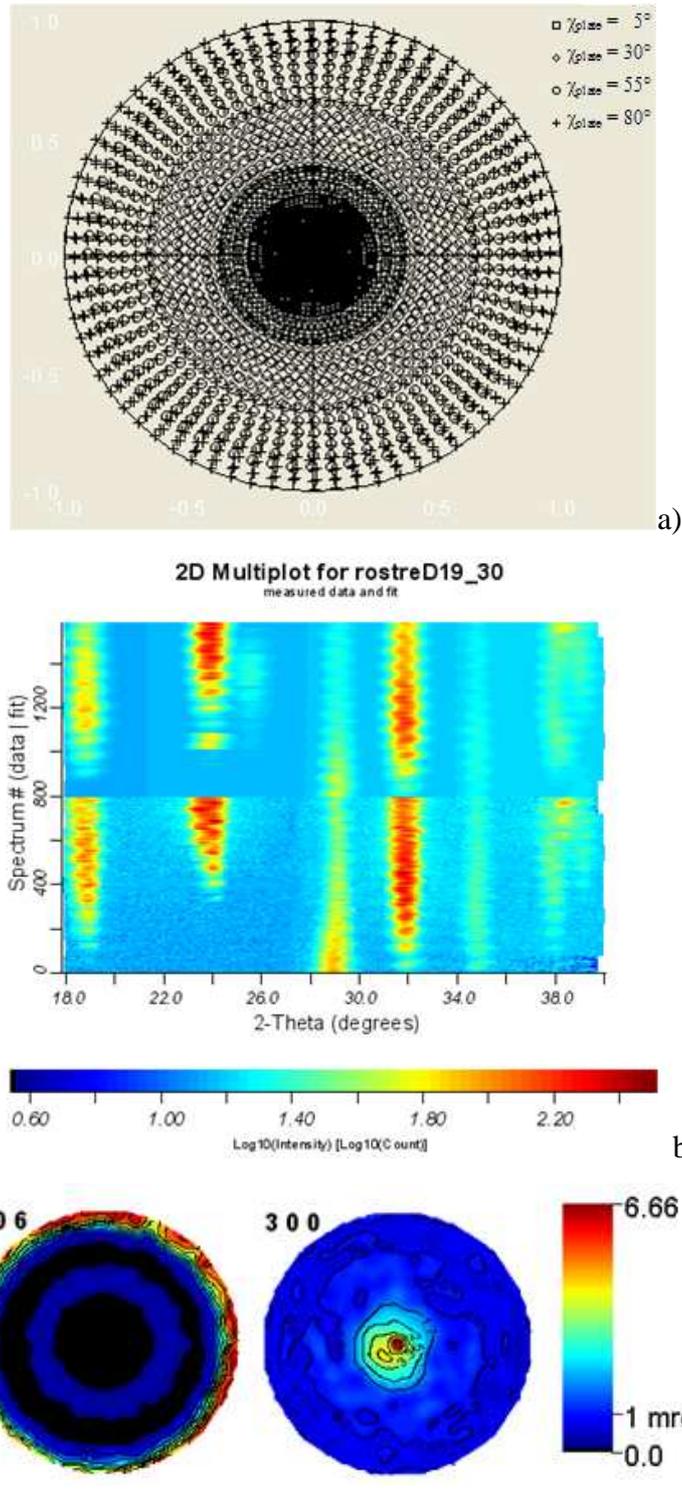
#### **4.6 Redondance de données et couverture des figures de pôles**

Une mesure permettant de couvrir totalement l'ODF est à coup sûr réalisée si quatre positions d'échantillon en  $\chi$  sont réalisées, typiquement  $\chi = 5^\circ, 30^\circ, 55^\circ$  et  $80^\circ$  pour chaque valeur de  $\varphi$  (dans le domaine  $0-355^\circ$ ) en utilisant un incrément angulaire  $\Delta\varphi=5^\circ$ , et en prenant en compte le domaine total de mesures en  $2\theta$ . Mais de telles mesures demandent des ressources importantes lors de l'étape de calcul, et un système d'exploitation utilisant 2Gb de RAM n'est pas suffisant pour permettre l'affinement combiné.

Il n'est pas nécessaire a priori d'avoir un recouvrement total de toutes les figures de pôles pour que l'OD soit définie de façon complète et univoque. Il peut être possible de restreindre le domaine mesuré en  $2\theta$ ,  $\chi$  et  $\varphi$ , voir même supprimer certaines mesures en  $\chi_{plate}$ . Le but de cette étude est de voir jusqu'à quel point il est possible de réduire l'acquisition de données, augmentant de ce fait le gain de temps d'acquisition. Grâce au logiciel Maud, il est aujourd'hui possible de visualiser la couverture des figures de pôles (Figure 3 - 21a) pour chaque jeu de données pris en compte dans le calcul.

##### **4.6.1 Utilisation de données limitées en $2\theta$ :**

Dans un premier temps, pour les quatre jeux de données à  $\chi = 5^\circ, 30^\circ, 55^\circ$  et  $80^\circ$ , nous avons limité la zone d'analyse en  $2\theta$ , à  $18^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ . Vu la longueur d'onde utilisée sur D19, cette limite correspond en fait aux mêmes pics de diffraction que sur les instruments D20 ou D1B, l'information texturale est ainsi couverte de la même manière. On peut voir sur la Figure 3 - 21a, l'ensemble des points de mesures couverts par ces jeux de données. La quasi-totalité des figures de pôle est recouverte, y compris les valeurs aux centres des figures de pôle où un recouvrement important des données, non nécessaire, est observé. On constate également, la légère variation de position des points mesurés au niveau des zones de recouvrement entre chaque  $\chi_{plate}$ , due à la correction de localisation.



**Figure 3 - 21 :** a) Points expérimentaux dans l'espace des figures de pôles couvert en utilisant les 4 jeux de données,  $\chi_{plate} = 5^\circ, 30^\circ, 55^\circ$  et  $80^\circ$ , b) Développé  $(\chi, \phi)$  représenté en 2D entre les données expérimentales (bas) et affinées (haut) et c): Figures de pôles {006} et {300} du rostre de bélemnite du crétacé. Mesures réalisées sur D19 en utilisant tout les  $\chi_{plate}$  et toutes les orientations en  $\phi$ , mais avec avec un domaine en  $2\theta$  réduit à  $18^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ .

### *Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19*

Un diagramme 2D, permet de visualiser les données expérimentales et calculées de tous les diagrammes mesurés (Figure 3 - 21b). Une bonne reproductibilité entre les mesures et l'affinement est observée.

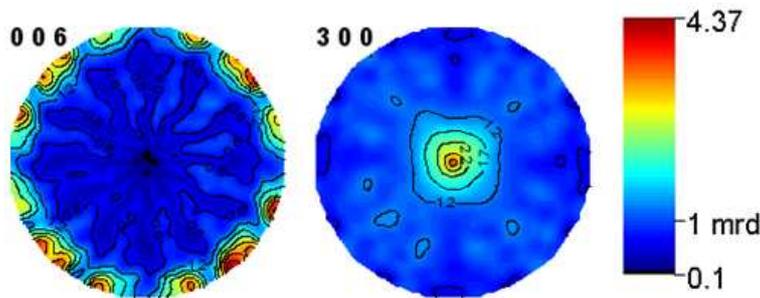
Nous obtenons des facteurs de reliabilité pour l'analyse Rietveld,  $R_w = 31,6^\circ$  et  $R_{exp} = 18,7\%$ , donnant un  $\chi^2$  de 2,84. Le facteur de reliabilité  $R_w$  pour l'affinement de l'ODF est de 25,8%. Ces facteurs relativement forts proviennent d'un désaxage de l'axe du rostre par rapport à l'axe du cercle d'Euler, qui occasionne des variations d'absorption lors de la rotation  $\varphi$ . Ces variations sont à l'origine des oscillations d'intensités périodique sur les diagrammes 2D, dont la correction est difficile bien que réalisée sur cette affinement. Cette difficulté permet de comprendre pourquoi le maximum de densités d'orientation des figures de pôles (Figure 3 - 21c) n'est pas aussi fort que celui obtenu sur les autres instruments. La différence n'est cependant que de 2 m.r.d. sur la figure de pôles {006}, ce qui est peu en valeur intégrée sur la composante d'orientation compte tenue du fait que les minima sont tous à zéro m.r.d.

Les figures de pôles {006} et {300} sont très semblables à celles obtenues sur les deux autres instruments, à une rotation près autour de l'axe  $\varphi$  due au positionnement de l'échantillon sur le goniomètre. La forme du pôle central de la figure {300} montre également une symétrie imparfaitement cylindrique.

Pour un temps de comptage identique, le jeu de données complet mesuré sur l'instrument D19 représente un gain de  $1368/288=4,75$  en temps d'acquisition par rapport aux instruments D20 et et D1B. Cependant, vu la distance au réacteur de l'instrument D1B, sur ce dernier les temps d'acquisition par orientation d'échantillon sont plus importants pour la même résolution intrinsèque de détecteur ( $\Delta 2\theta=0,2^\circ$ ) comparé à D19. La comparaison D19-D20 est plus délicate puisque le facteur  $\sim 5$  précédent reste en faveur de D19 si la résolution en  $2\theta$  n'est pas importante. Mais le rapport signal/bruit de D19 est plus faible, ce qui nécessite généralement un temps de comptage deux fois plus long sur D19 typiquement. Dans ces conditions, les données restent moins bonnes pour D19, comme l'atteste le plus fort  $R_{exp}$  comparé à celui de D20.

#### 4.6.2 Utilisation de tous les $\chi_{plate}$ , mais une orientation $\varphi$ sur six

Suite à la réflexion précédente, nous nous sommes demandés si l'on pouvait faire l'économie de certaines orientations  $\varphi$  de l'échantillon, en prenant en compte dans un premier temps un seul jeu de données sur six en  $\varphi$ . Dans ce cas toutes les données en  $2\theta$  ont été prises en compte pour s'assurer un maximum d'information. Les résultats obtenus (Figure 3 - 22), montrent une diminution de la densité des figures de pôles, de 6,6 m.r.d. à 4,37 m.r.d. pour {006}. De plus, la texture planaire est segmentée le long de l'équateur de {006}. Les données non mesurées étant considérées comme proche de 1 m.r.d par l'affinement E-WIMV de l'ODF. Cette segmentation est également reflétée par des facteurs de reliabilités assez élevés,  $R_w = 46,26\%$  pour l'OD et  $R_w = 45,48\%$ ,  $R_{exp} = 18,15\%$  pour l'affinement de Rietveld, ce qui donne  $\chi^2 = 6,28$ .



**Figure 3 - 22 :** Figures de pôles {006} et {300}, analyse de tous les  $\chi_{plate}$  et  $1/6^{ième}$  des  $\varphi$  du rostre de Bélemnite.

Cette mauvaise reproduction de la texture montre d'ores et déjà, dans le cas de texture planaires cycliques comme c'est le cas ici, mesurée de telle manière que l'axe de cyclicité soit dans le plan incident, que toutes les informations en  $\varphi$  sont nécessaires.

#### 4.6.3 Utilisation de tous les $\chi_{plate}$ , avec un $\varphi$ sur 12

En réduisant le nombre de données en  $\varphi$  d'un facteur 2 par rapport au cas précédent on obtient des figures de pôles très similaires (Figure 3 - 23), avec une légère baisse de densité maximale (4,04 m.r.d). Les facteurs de reliabilité  $R_w = 47,24\%$ ,  $R_w = 46,09\%$  et  $R_{exp} = 18,14\%$  pour l'ODF et Rietveld respectivement.

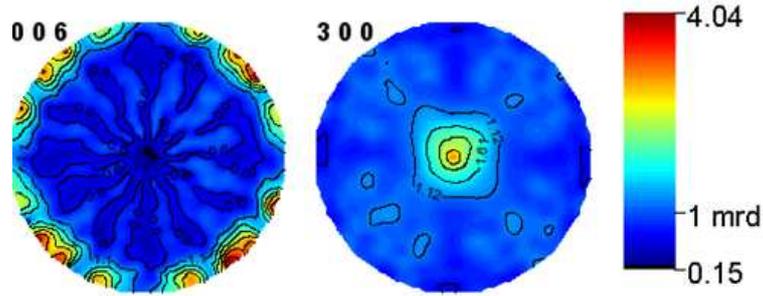


Figure 3 - 23 : Figures de pôles {006} et {300}, analyse de tous les  $\chi_{\text{plate}}$  et  $1/12^{\text{ième}}$  des  $\varphi$  du rostre de bélemnite.

#### 4.6.4 Données du rostre, $\chi_{\text{plate}} = 30^\circ$ et $55^\circ$ , un $\varphi$ sur 12

A partir du cas précédent, la suppression de deux jeux de données correspondant aux valeurs  $\chi_{\text{plate}} = 0^\circ$  et  $80^\circ$ , modifie considérablement l'aspect de la texture affinée (Figure 3 - 24).

Les facteurs de reliabilité sont proches des précédent ( $R_w = 48,81\%$ ,  $R_w = 48,83\%$ ,  $R_{\text{exp}} = 18,1959\%$  et  $\chi^2 = 7,20$ ) mais ne sont plus représentatifs de la « vraie » texture.

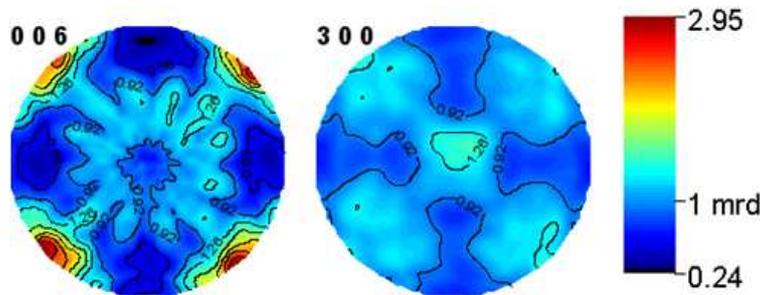


Figure 3 - 24 : Figures de pôles {006} et {300},  $\chi_{\text{plate}} = 30^\circ$  et  $55^\circ$ , et  $1/12^{\text{ième}}$  des  $\varphi$ .

La couverture des figures de pôles est très insuffisante (Figure 3 - 25), et ne suffit plus à contraindre l'affinement de l'ODF à des valeurs raisonnables. Ce type de comportement de l'affinement de l'ODF est bien sûr renforcé lorsque l'on diminue encore le nombre de données.

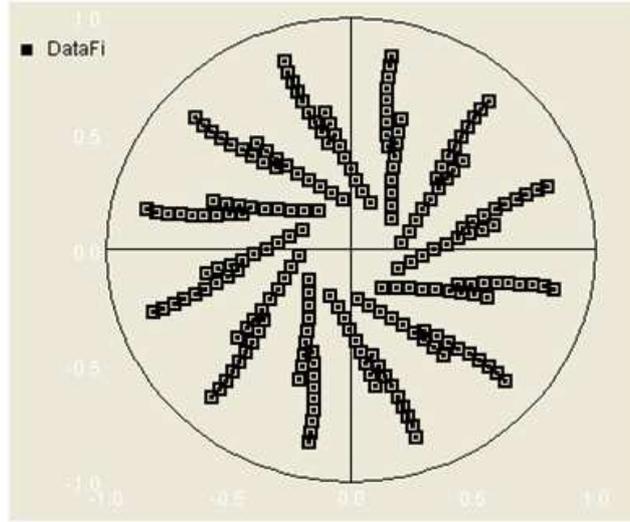


Figure 3 - 25 : Couverture des figures de pôle pour  $\chi_{\text{plate}} = 30^\circ$  et  $55^\circ$ , un  $\varphi$  sur 12.

## 5 Etude de la texture d'un échantillon d'une glaucophanite

La glaucophanite est une roche minérale, qui provient de la chaîne des Alpes, et est composée d'amphibole riche en Na-Mg. Les amphiboles sont une famille de minéraux, silicates de fer, de calcium ou de magnésium. Elles cristallisent dans les systèmes orthorhombique et monoclinique en prismes très allongés, avec un clivage typique selon les faces du prisme. La glaucophanite a subi une déformation pendant la subduction de la croûte continentale africaine qui est passée au dessus de la croûte (froide) de l'océan Téthys (Zucali, Dugnani, et al. 2001) (Zucali, Chateigner, et al. 2002). Cette subduction de la croûte continentale s'est déroulée pendant la période du crétacé (66-144 Ma) jusqu'à celle de l'oligocène (23-36 Ma), qui a conduit à la formation de la chaîne Alpine actuelle.

Sa faible texture est caractérisée par une orientation de l'amphibole suivant les plans (foliation) et les lignes (linéations) du minéral. La procédure de mesure des textures reste évidemment la même que celle énoncée précédemment.

Le Tableau 3 - 1 compare les facteurs de fiabilité provenant de l'échantillon de glaucophanite (M26), après affinement des diagrammes obtenus avec les instruments D1B, D20 et D19. La Figure 3 - 26 montre la comparaison des figures de pôles pour les axes principaux {002}, {100}, et {020} recalculées. On peut voir une bonne concordance entre les figures de pôles obtenues avec les instruments D1B, le D20 et D19 en termes d'orientation des

**Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19**

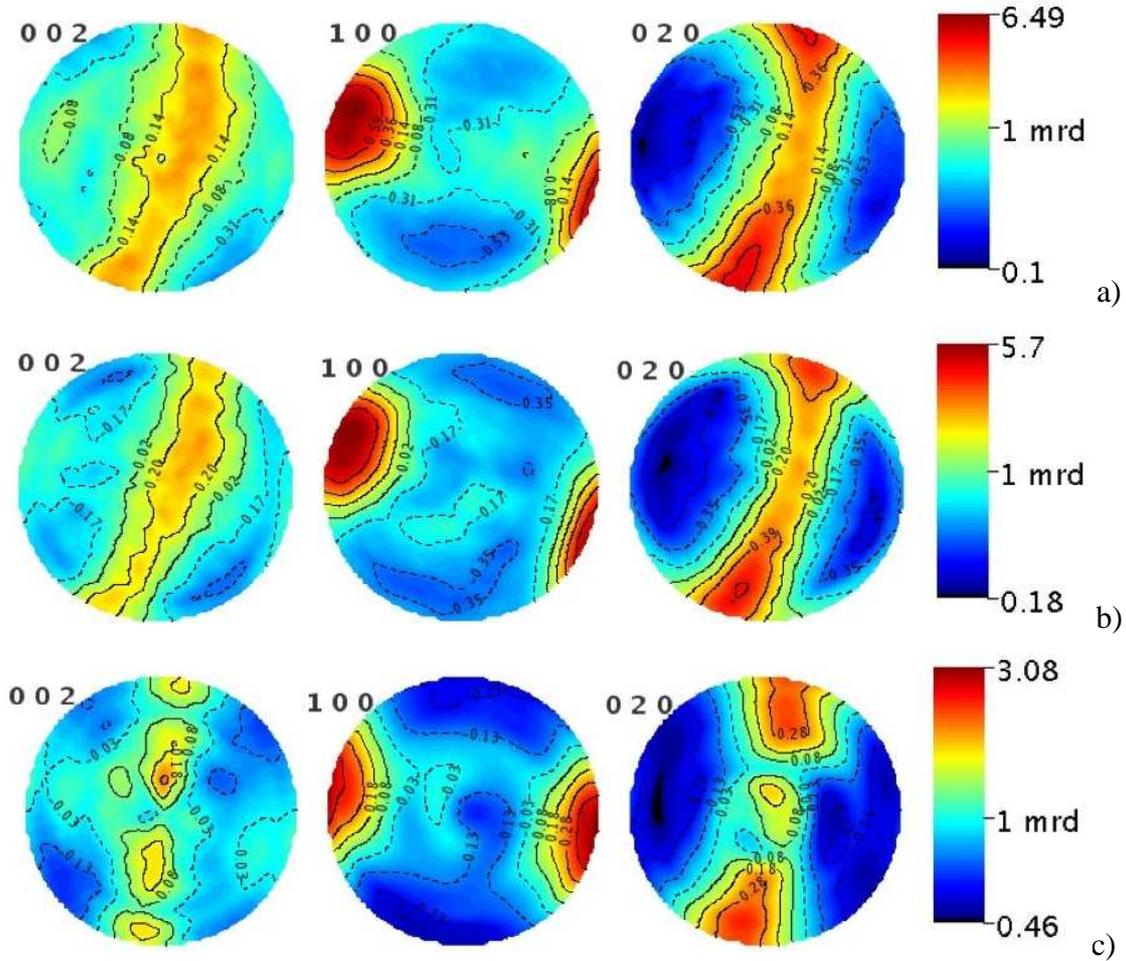
axes principaux, et qui correspond au processus de fabrication qui est lié à l'histoire de la déformation.

		D1B	D20	D19
Densité maximale sur {100} (m.r.d.)		6,49	4,48	3,08
$\chi^2$		14,29	128,37	1,02
Facteurs de reliabilités (%)	Rietveld : $R_w$	10,15	19,77	18,17
	$R_{exp}$	2,67	1,73	17,98

**Tableau 3 - 4 :** Récapitulatif des densités maximales et des facteurs de reliabilité sur les instruments D1B, D20 et D19.

Les figures de pôles obtenues sur l'ensemble des détecteurs montrent la même relation pour les figures de pôles {100}, et ont un maximum à  $\sim 10^\circ$  de l'axe ( $X_s Y_s$ ), et sont associés à la distribution des figures de pôles {002} et {020}. Ce dernier est également caractérisé par un maximum le long des anneaux de la figure de pôles. Ces orientations sont en accord avec le champ de contrainte de constriction comme suggéré pour l'amphibole pour différents scénarios géologiques (Zucali, Chateigner, et al. 2002), (Siegesmund, Helming et Kruse 1994). Ces maximums {020} sont moins prononcés pour les figures de pôles obtenues avec D19 (Figure 3 - 26c).

Les facteurs de reliabilité pour l'affinement de Rietveld sont en accord, avec  $R_w=18,17\%$  et  $R_{exp}=17,98\%$  pour D19,  $R_w=19,77\%$  et  $R_{exp}=1,73\%$  pour D20 et  $R_w=10,15\%$  et  $R_{exp}=2,67\%$  pour D1B.



**Figure 3 - 26 :** Figures de pôles {002}, {100} et {020} recalculées et normalisée pour les axes principaux de la glaucophanite, mesurées sur : a) D1B, b) D20 et c) D19.

Les temps de mesures pour chaque instrument varient de 10-12 h pour D1B, à plus de 3 h pour D20 et moins d'une heure pour D19. L'ensemble de ces résultats, nous montrent bien la faisabilité de l'analyse de texture sur D19 pour des échantillons « réels » ainsi que le gain de temps qu'il procure.

## 6 Conclusion

Nous obtenons des figures de pôles très semblables sur l'instrument D19 (comparé aux instruments D20 et D1B) avec des temps d'acquisition beaucoup plus courts pour cette résolution de grille, si une résolution plus faible en  $2\theta$  et un rapport signal/bruit moins important sont acceptables. Nous avons montré qu'il était possible de développer l'analyse quantitative de texture sur le détecteur bidimensionnel D19 a priori réservé aux études sur monocristaux. Le développement de mesure de ce type d'analyses ouvre la possibilité de

### *Chapitre 3 : Développement de l'analyse quantitative de texture sur D19*

mesurer des textures dynamiquement, selon les symétries cristallines, avec des résolutions d'ODF supérieures aux lignes neutroniques considérées comme étant les meilleures actuellement tels que HIPPO de Los Alamos ou GEM de ISIS. En effet, la résolution en  $\chi$  est ici seulement limitée par la taille des lignes du détecteur et peut donc être accrue.

Grâce au développement de l'analyse quantitative de texture sur le détecteur bidimensionnel courbe à localisation de position D19, ainsi qu'à la réduction du temps d'acquisition, nous nous sommes intéressés à un aspect qui n'a jamais été abordé, sauf par un groupe de recherche canadien (Birsan, et al. 1996) et qui concerne l'aspect magnétique. Le but du prochain chapitre est d'élaborer une nouvelle façon de caractériser les matériaux magnétiques, par le biais des figures de pôles et de l'analyse de texture. Cette nouvelle technique sera dénommée : l'analyse quantitative de texture magnétique (MQTA : Magnetic Quantitative Texture Analysis).

## **Chapitre 4 :**

# **Analyse quantitative de texture magnétique**

---

### **1 Introduction**

Nous avons démontré précédemment le développement de l'analyse quantitative de texture (QTA) (Bunge et Esling 1982) sur le multidétecteur CAPS de D19 de l'ILL, grâce à la calibration des mesures avec un rostre de *Bélemnite* (Léon, et al. 2009) et par analyse combinée (Chateigner 2004). Les temps de mesures pour l'analyse QTA sont typiquement de quelques heures par échantillon grâce à l'amélioration de l'intensité des faisceaux sur D1B (Chateigner, Wenk et Pernet 1997) et D20 (Chateigner, Lutterotti et Hansen 1998). Aujourd'hui, grâce au large détecteur bidimensionnel de D19, le temps de mesure est encore réduit d'un facteur 5.

Ceci rend possible des temps d'acquisition raisonnables pour l'analyse quantitative de texture magnétique. L'étude de la texture magnétique exige des temps d'acquisition longs afin de mettre en évidence la réorientation des moments magnétiques sous champ. Nous opérons la mesure par différence: un premier jeu de diagrammes de diffraction (1368 diagrammes sur 1 CPS ou 288 diagrammes avec le CAPS correspondants à autant d'orientations d'échantillon), est mesuré sans champ magnétique appliqué (échantillon magnétiquement macroscopiquement isotrope), puis un deuxième jeu avec application du champ. La différence entre les deux mesures permet de construire les figures de pôles de polarisation magnétique correspondant à la réorientation des moments sous champ. Par ajout du signal magnétique sans champ appliqué, les figures de pôles totales magnétiques sont alors obtenues, qui permettent de calculer la fonction de distribution des orientations magnétiques (MODF).

Ce type d'analyse (MQTA) permet la caractérisation des matériaux magnétiques en termes de dispersion angulaire de l'orientation macroscopique des moments, classiquement

## *Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique*

mesurée en utilisant des mesures d'aimantation. Cependant ces dernières ne peuvent pas étudier comment le signal magnétique résultant est lié aux cristallites et aux microstructures de l'échantillon, ce que devrait permettre in fine l'analyse MQTA. De plus, les mesures d'aimantation sont directionnelles seulement (et pas orientationnelles). En général ne mesurent l'aimantation que parallèlement à l'axe du champ appliqué, dans certain cas au plus deux mesures sont effectuées, perpendiculairement et parallèlement au champ appliqué. L'analyse MQTA caractérise le signal neutronique dans toutes les directions de l'espace. La méthodologie implique bien entendu de pouvoir séparer le signal magnétique du signal nucléaire.

Pour développer et illustrer cette application nous avons choisit un échantillon de Fer, possédant un faible champ coercitif. En effet, dans ce cas la réorientation des moments magnétiques est progressive, à faible champ. Cet échantillon a été aimanté sous 0,3T environ grâce à un porte échantillon développé à l'ILL autorisant la rotation du champ magnétique avec l'échantillon (champ fixe par rapport à l'échantillon) dans le cercle d'Euler. Ainsi, l'axe du champ appliqué  $\vec{B}$  est fixe par rapport à  $K_s$  et est parallèle à  $Z_s$ .

## **2 Analyse théorique**

Afin de pouvoir réaliser les figures de pôles magnétiques, il faut extraire des diagrammes de diffraction des différentes contributions pour chaque orientation  $(\chi, \varphi)$  de l'échantillon. Les mesures par diffraction neutronique conduisent à deux types de contributions, nucléaire et magnétique. Le but de cette analyse est de séparer ces deux signaux pour en extraire le signal magnétique.

### **2.1 Figures de pôles**

#### **2.1.1 Figures de pôles mesurées**

Dans un diagramme de diffraction de neutrons mesuré sur un échantillon sans l'application d'un champ magnétique externe, les figures de pôles totales  $I_h(\vec{y})$  qui sont composées d'une contribution nucléaire (n) et d'une contribution magnétique (m), qui s'écrivent dans l'espace des figures de pôles :

**Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique**

$$I_h(\vec{y}) = I_h^n(\vec{y}) + I_h^m(\vec{y}) \quad (4-1)$$

avec  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$  et  $\vec{y} = (\vartheta_y, \varphi_y)$

Avec application d'un champ magnétique externe  $\vec{B}$ , une figure de pôles données  $I_h^n(\vec{y}, \vec{B})$  contient la contribution de la partie nucléaire liée à la structure et à la texture cristallographiques de l'échantillon et d'autre part la contribution magnétique liée à l'orientation des moments magnétiques de ce même échantillon sous champ magnétique.

$$I_h(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) + I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-2)$$

On suppose que sous l'action du champ magnétique les cristallites ne sont pas libres de tourner, les échantillons utilisés sont polycristallins massifs. Nous pouvons dire alors que la contribution nucléaire sans champ est égale à la contribution nucléaire avec champ.

$$I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^n(\vec{y}) = I_h^n(\vec{y}, \vec{0}) \quad (4-3)$$

Dans ces conditions on peut réécrire l'intensité mesurée sous champ de l'Equation (4-2) :

$$I_h(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^n(\vec{y}) + I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-4)$$

L'intérêt de cette dernière équation est qu'elle peut servir à la détermination de la partie magnétique, indépendamment de la détermination de la partie nucléaire. Il est donc envisageable de pouvoir réaliser une étude de la texture nucléaire de l'échantillon en utilisant des rayon-X par exemple, puis de mesurer la figure de pôles totale sous champ pour obtenir  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$ . Ceci sous-entend toutefois qu'il est possible de connaître le rapport  $(I_h^n(\vec{y}))_{R-X} / (I_h^n(\vec{y}))_n$  dans des conditions instrumentales données, ce qui peut être difficile à réaliser de manière pratique.

### 2.1.2 Conditions de normalisation des figures de pôles

Si les figures de pôles sont complètes, ce qui peut être le cas lorsqu'elles sont mesurées avec des neutrons, la totalité de l'intensité diffractée reçue sur une figure de pôles est :

$$\int_{\bar{y}} I_h(\bar{y}, \bar{B}) dy \quad \text{Avec } dy = \sin \vartheta_y d\theta_y d\varphi_y$$

Nous pouvons donc décrire deux cas différents : dans un premier temps, si les cristallites ne sont pas libres de tourner sous champ, on a :

$$\int_{\bar{y}} I_h(\bar{y}, \bar{B}) dy = \int_{\bar{y}} I_h^n(\bar{y}) dy + \int_{\bar{y}} I_h^m(\bar{y}, \bar{B}) dy \quad (4-5)$$

Dans un deuxième temps, on suppose que les cristallites peuvent tourner sous l'action du champ magnétique extérieur appliqué. Dans ce cas les intensités nucléaire sans champ et sous champ sont différentes, on a alors :

$$\int_{\bar{y}} I_h(\bar{y}, \bar{B}) dy = \int_{\bar{y}} I_h^n(\bar{y}, \bar{B}) dy + \int_{\bar{y}} I_h^m(\bar{y}, \bar{B}) dy \quad (4-6)$$

Puisque chaque contribution de  $I_h(\bar{y}, \bar{B})$  de l'Equation (4-6) possède sa propre ODF, les deux  $I_h^n(\bar{y})$  (ou  $I_h^n(\bar{y}, \bar{B})$ ) et  $I_h^m(\bar{y}, \bar{B})$  doivent obéir à la condition de normalisation, de manière similaire aux conditions de normalisation que pour les figures de pôles « classiques », soit, pour un hémisphère de la sphère de pôles :

$$\int_{\bar{y}} P_h^n(\bar{y}, \bar{B}) dy = 2\pi \quad (4-7)$$

$$\int_{\bar{y}} P_h^m(\bar{y}, \bar{B}) dy = 2\pi \quad (4-8)$$

Par conséquent le facteur de normalisation pour chacune des figures de pôles  $I_h^n(\bar{y}, \bar{B})$  et  $I_h^m(\bar{y}, \bar{B})$ , ou pour des intensités aléatoirement réparties sur  $\bar{y}$ , vaut :

$$I_h^{n,r} = \frac{\int I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) dy}{\int_{\vec{y}} dy} \quad (4-9)$$

$$I_h^{m,r} = \frac{\int I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) dy}{\int_{\vec{y}} dy} = I_h^{m,r}(\vec{y}, \vec{0}) = I_h^{m,r}(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-10)$$

Ce qui implicitement signifie que l'action du champ magnétique appliqué ne change pas l'intensité diffractée magnétique totale (puisque le nombre et la norme de moments magnétiques de change pas), mais seulement la répartition en  $\vec{y}$  de ces intensités.

## 2.2 Détermination de la partie nucléaire

Lors de l'expérimentation, si l'on peut trouver des pics de diffraction aux neutrons sans contribution magnétique (seulement nucléaire), plusieurs caractéristiques nucléaires peuvent être déterminées :

- L'ODF complète de la partie nucléaire, ou la texture cristallographique ( $ODF_n = f_n(g)$ ), peuvent être déterminées, si la ou les raies purement nucléaires fournissent suffisamment d'information pour permettre l'affinement de  $f_n(g)$ . Dans ce cas  $f_n(g)$ , peut être utilisée pour recalculer toutes les contributions  $I_h^n(\vec{y})$ , et les soustraire ainsi à l'intensité totale mesurée sous champ  $I_h^n(\vec{y}, \vec{B})$  pour obtenir la contribution magnétique  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$  en utilisant l'Equation (4-4). Ceci implique la connaissance des facteurs de normalisations nucléaires des figures de pôles,  $I_h^{n,r}$ . Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant :

$$I_h^{n,r} = \frac{I_h^n(\vec{y}, \vec{B})}{P_h^n(\vec{y}, \vec{B})}, \quad P_h^n(\vec{y}, \vec{B}) \text{ étant la figure de pôles normalisée recalculée de } f_n(g).$$

## *Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique*

- La relation suivante est alors valide pour l'ensemble des pics d'origines purement nucléaires :

$$\int_{\vec{y}} I_{\vec{h}}(\vec{y}, \vec{B}) dy = \int_{\vec{y}} I_{\vec{h}}^n(\vec{y}, \vec{B}) dy \quad (4-11)$$

Elle permet le calcul de  $\int_{\vec{y}} I_{\vec{h}}^n(\vec{y}, \vec{B}) dy$  pour n'importe quelle figure de pôles  $\vec{h}$ , en connaissant les facteurs de structure et les étalonnages expérimentaux de l'instrument, c'est-à-dire les rapports entre rais de diffraction pour un diagramme de poudre.

La première approche peut être utilisée quelle que soit la texture nucléaire de l'échantillon et quelle que soit la couverture des figures de pôles (si et seulement si elles permettent le calcul de  $f_n(g)$ ), alors que la deuxième approche ne peut être utilisée que si la texture cristallographique est aléatoires car l'intégrale sur  $\vec{y}$  est constante seulement si tous les pôles ont été mesurés, c'est à dire dans le cas de mesures de figures de pôles complètes (tous les  $\vec{y}$  ont été mesurés).

### **2.3 Conditions de normalisation de l'ODF:**

Nous obtenons corrélativement les deux ODF,  $f_n(g)$  et  $f_m(g)$ , qui obéissent aux conditions de normalisation :

$$\int_g f_n(g) dg = 4\pi^2 \quad \text{et} \quad \int_g f_m(g) dg = 4\pi^2 \quad (4-12)$$

### **2.4 Equation fondamentale de MQTA :**

Les deux Equations de normalisation (4-8) et (4-12) donnent, similairement à l'équation fondamentale de QTA (Equation (1-20)), l'équation fondamentale de MQTA :

$$P_{\vec{h}}^m(\vec{y}) = 1 / 2\pi \int_{\vec{\phi}} f_m(g) d\vec{\phi} \quad (4-13)$$

où  $\tilde{\varphi}$  est le chemin d'intégration de  $f_m(g)$ .

## 2.5 Absence du champ magnétique externe

En l'absence de champ magnétique ( $\vec{B} = \vec{0}$ ), l'Equation (4-2) devient :

$$I_h(\vec{y}, 0) = I_h^n(\vec{y}, 0) + I_h^m(\vec{y}, 0), \text{ soit:}$$

$$I_h(\vec{y}, 0) = I_h^n(\vec{y}) + I_h^m(\vec{y}, 0) \quad (4-14)$$

et donc, en tenant compte de l'Equation (4-6) :

$$\int_{\vec{y}} I_h(\vec{y}, 0) dy = I_h^{n,r} + I_h^{m,r} \quad (4-15)$$

Dans l'Equation (4-15), le rapport entre  $I_h^{n,r}$  et  $I_h^{m,r}$  peut être obtenu par n'importe quel programme capable de calculer des diagrammes de diffraction de poudres magnétiques et nucléaires (Fullprof, Jana, GSAS ...), en connaissant les structures nucléaires et magnétiques.

Le fait que  $I_h^m(\vec{y}, 0)$  soit anisotrope ou pas dépend de beaucoup de facteurs, par exemple de la configuration des moments magnétiques dans la maille élémentaire magnétique, de la texture cristallographique, du comportement magnétique, de la polarisation magnétique spontanée, de l'histoire de l'échantillon... etc.

En ne considérant que des paramètres magnétiques intrinsèques, nous pouvons dissocier quatre différentes configurations magnétiques macroscopiques initiales de l'échantillon pour un champ externe nul (Tableau 4 - 1), qui nous permettent de classifier un échantillon selon son caractère de la maille magnétique isotrope/anisotrope, et s'il est cristallographiquement texturé ou non.

## Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique

Echantillon à B=0	Texture aléatoire : $f_n(g)=1$ m.r.d. $\forall g$	Texturé : $0 \leq f_n(g) \leq \infty$
maille magnétique isotrope	Isotrope	Texturé isotrope
maille magnétique anisotrope	Isotropisé	Anisotrope

**Tableau 4 - 1** : Définitions de la configuration magnétique macroscopique de l'échantillon en l'absence de champ magnétique.

On observe ainsi une anisotropie magnétique macroscopique pour  $\vec{B} = \vec{0}$  si l'échantillon est cristallographiquement texturé et que la maille magnétique est elle-même anisotrope. Nous ne prenons en compte dans cette analyse des configurations macroscopiques que les paramètres magnétiques intrinsèques aux mailles élémentaires. Par exemple l'existence de polarisation macroscopique (spontanée ou rémanente) n'est pas considérée.

### 2.6 Application d'un champ magnétique extérieur

L'application d'un champ  $\vec{B}$  induit éventuellement une réorientation des moments magnétiques dans l'échantillon, ou une polarisation magnétique, qui est vue en utilisant la diffraction des neutrons sous forme de variations des intensités,  $\Delta I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$ , dans les figures de pôles. L'Equation (4-2) devient alors :

$$I_h(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) + I_h^m(\vec{y}, 0) + \Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-16)$$

Nous appellerons ces variations d'intensités des figures de pôles sous champ magnétique, figures de pôles de polarisation magnétiques. Ces variations sont positives ou négatives. Alors, comparé à l'Equation (4-2), la figure de pôles mesurée exposera des zones de  $\vec{y}$  où les intensités sembleront renforcées et d'autres pour lesquelles les intensités seront diminuées.

Comme le champ appliqué peut réorienter les moments magnétiques ou détruire leurs orientations initiales, et que cela dépend de l'amplitude du champ appliqué, chaque état initial (Tableau 4 - 1) peut conduire à deux configurations possibles en champ nul (isotrope ou non, Tableau 4 - 2) une fois le champ appliqué. Par exemple, un échantillon isotrope au départ mais dont la maille élémentaire est ferromagnétique restera isotrope après l'application de

## *Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique*

champ magnétique si ce champ est plus petit que le champ coercitif, mais deviendra magnétiquement anisotrope, si  $B > B_c$ . Le Tableau 4 - 2 relate tous les états magnétiques macroscopiques possibles de l'échantillon après l'application d'un champ magnétique.

Echantillon	Texture aléatoire	Texturé
Isotropie magnétique	Isotrope Magnétiquement anisotrope	Texturé isotrope Anisotrope
Anisotropie magnétique	Isotrope Magnétiquement anisotrope	Anisotrope Texturé isotrope

**Tableau 4 - 2 :** Résultats possible de l'état de l'échantillon après l'application d'un champ magnétique.

### 2.7 Détermination de la partie magnétique

Il existe donc deux figures de pôles magnétiques : les figures de pôles de polarisations magnétiques,  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ , et la figure de pôles de diffraction magnétique totale,  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$ , avec:

$$I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^m(\vec{y}, 0) + \Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-17)$$

#### 2.7.1 Figures de pôles de polarisation magnétique

Sous l'application d'un champ magnétique, les figures de pôles de polarisation magnétiques peuvent être obtenues directement en prenant la différence entre les Equations (4-16) et (4-14), qui représente la différence entre la mesure sous champ et sans champ magnétique :

$$\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) - I_h^m(\vec{y}, 0) \quad (4-18)$$

L'équation (4-18) est valide quelle que soit la texture cristallographique  $I_h^n(\vec{y})$  et l'état magnétique initial  $I_h^m(\vec{y}, 0)$ , mais sous l'hypothèse de non-réorientation des cristaux sous champ, ce qui est le cas.

## *Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique*

Dans le cas où le champ magnétique impose une réorientation des cristallites, on a :

$$\begin{aligned} I_h(\vec{y}, \vec{B}) - I_h(\vec{y}, 0) &= I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) + I_h^m(\vec{y}, 0) + \Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) - I_h^n(\vec{y}, 0) - I_h^m(\vec{y}, 0) \\ &= I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) + \Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) - I_h^n(\vec{y}, 0) \end{aligned} \quad (4-19)$$

Alors l'Equation (4-18) devient :

$$\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B}) = I_h(\vec{y}, \vec{B}) - I_h(\vec{y}, 0) + I_h^n(\vec{y}, 0) - I_h^n(\vec{y}, \vec{B}) \quad (4-20)$$

Et donc il est nécessaire de connaître comment les cristaux se réorientent sous un champ magnétique. Dans ce travail, seule l'Equation (4-18) sera utilisée pour calculer  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ , l'hypothèse de réorientation des cristaux sous champ étant souvent négligeable.

### **2.7.2 Figures de pôles magnétiques totales**

La contribution magnétique totale pour une figure de pôles donnée (Equation (4-17)) exige la détermination de  $I_h^m(\vec{y}, 0)$  et  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ . Le dernier terme est obtenu en utilisant l'Equation (4-18). Mais cette détermination doit distinguer les deux états magnétiques initiaux possibles.

#### **2.7.2.1 Echantillon initialement magnétiquement isotrope**

Dans le cas d'un échantillon isotrope, le rapport des intensités nucléaires et magnétiques à  $\vec{B} = \vec{0}$ , est constant :

$$I_h^n(\vec{y}, \vec{0}) / I_h^m(\vec{y}, \vec{0}) = C^{te} \quad \forall \vec{y} \quad (4-21)$$

Alors l'Equation (4-16) devient :

$$\frac{I_h(\vec{y}, \vec{0})}{I_h^m(\vec{y}, \vec{0})} = \frac{I_h^n(\vec{y}, \vec{0}) + I_h^m(\vec{y}, \vec{0})}{I_h^m(\vec{y}, \vec{0})} = C^{te} + 1 \quad (4-22)$$

d'où :

$$I_h^m(\bar{y}, \vec{0}) = I_h(\bar{y}, \vec{0}) / (C^{te} + 1) \quad (4-23)$$

Le calcul de la  $C^{te}$  peut être obtenu grâce à des logiciels capables de simuler des diagrammes de poudres magnétiques et nucléaires (Fullprof, Jana, GSAS ...), c'est-à-dire dans le cas d'intensité aléatoire, (Equation (4-10)), pour lesquels  $I_h^m(\bar{y}, 0)$  est constante  $\forall \bar{y} = I_h^{m,r}$ .  $I_h^{m,r}$  est obtenu directement par le programme.

### **2.7.2.2 Echantillon initialement magnétiquement anisotrope**

Dans ce cas  $I_h^m(\bar{y}, 0) \neq I_h^{m,r}$ , et nous devons alors le déterminer à partir de l'Equation (4-14) :

$$I_h^m(\bar{y}, 0) = I_h(\bar{y}, 0) - I_h^n(\bar{y}, 0) \quad (4-24)$$

$I_h^n(\bar{y}, 0)$  est alors obtenue en utilisant des réflexions purement nucléaires.

### **2.7.2.3 Contribution magnétique totale**

En outre, si on utilise le fait que :

$$I_h(\bar{y}, \vec{B}) - I_h(\bar{y}, 0) = I_h^n(\bar{y}, \vec{B}) + I_h^m(\bar{y}, \vec{B}) - (I_h^n(\bar{y}, 0) + I_h^m(\bar{y}, 0)) \quad (4-25)$$

$$\text{Et : } \Delta I_h^p(\bar{y}, \vec{B}) = I_h(\bar{y}, \vec{B}) - I_h(\bar{y}, 0) \quad (4-26)$$

Sans réorientation de cristaux à l'état solide,  $I_h^n(\bar{y}, 0) = I_h^n(\bar{y}, \vec{B})$ , et la contribution magnétique totale est :

$$I_h^m(\bar{y}, \vec{B}) = \Delta I_h^p(\bar{y}, \vec{B}) + I_h^m(\bar{y}, 0) \quad (4-27)$$

### **2.7.3 De la partie magnétique aux distributions des moments magnétiques**

Les figures de pôles de diffraction magnétiques (polarisation et total) sont une conséquence directe de l'interaction des neutrons avec les moments magnétiques (dans leurs états réorientés ou initiaux respectivement). Mais, la distribution des moments magnétiques n'est pas directement mesurée avec les figures de pôles de diffraction magnétiques. On doit tenir compte du caractère vectoriel de la diffusion de neutron par les moments magnétiques. Cela a été réalisé par (Birsan, et al. 1996) utilisant la méthode de maximisation d'entropie. Dans le cas où les moments magnétiques sont liés aux directions cristallographiques, l'évaluation est plus directe (Morales, Chateigner et Fruchart 2003). Nous verrons dans notre exemple qu'il existe une relation simple entre la direction des moments magnétiques et le vecteur de diffusion, il est possible d'obtenir dans certain cas la contribution des moments magnétiques directement.

### **2.7.4 Des figures de pôles totales magnétiques aux MODF**

Les figures de pôles de diffraction magnétique  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$  extraites ne peuvent être utilisées pour comparer l'orientation d'échantillons entre eux que si ces derniers ont même porosité, phases... etc. Pour s'affranchir de ces effets et obtenir une mesure comparable de l'orientation de signal magnétique, on doit calculer la MODF,  $f_m(g)$ . Pour ceci, on doit connaître le groupe de rotation de la phase magnétique et des paramètres de maille, pour les incorporer par exemple dans Beartex. Le calcul dans Beartex est alors similaire à celui d'une ODF nucléaire, et durant l'affinement de  $f_m(g)$ , les figures de pôles  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B})$  sont normalisées en  $P_h^m(\vec{y}, \vec{B})$  dont l'unité est la densité de distribution d'orientation mesuré en m.r.d.

### **2.7.5 Réorientation de la partie nucléaire dans un champ magnétique**

Pour un champ magnétique assez fort, les réorientations de cristaux (surtout s'ils sont insérés dans une matrice molle ou liquide) sont possibles s'il existe une anisotropie suffisante (Bourgault, et al. 1997), (Durand, et al. 1995), (Guilmeau, Chateigner, et al. 2005), (Legrand, Chateigner, et al. 1997), (Legrand, Chateigner, et al. 1998), (Noudem, Beille et Beaunon, et

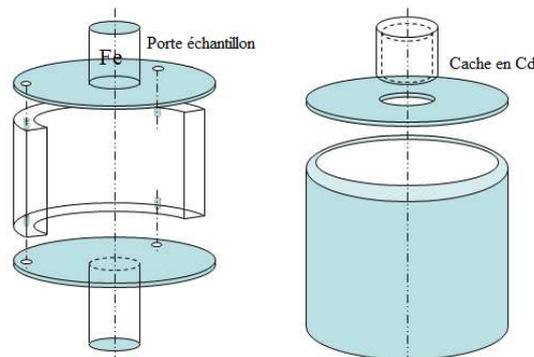
al. 1995), (NouDEM, Beille et Bourgault, et al. 1996). Les transitions de phase sont aussi possibles sous l'effet du champ, si le champ appliqué déplace l'équilibre et ajoute de l'énergie au système.

### 3 Mode expérimental et méthodologie

L'étude de la texture magnétique exige de réaliser deux séries de jeux de mesures avec et sans champ magnétique appliqué. Pour des raisons pratiques on réalisera dans un premier temps un jeu de mesure sans champ, ceci afin d'éviter à avoir à désaimanter notre échantillon. Certains composés ont des températures de Curie très élevées. En outre, la désaimantation de nos échantillons nécessiterait l'utilisation de fours rendant l'expérimentation plus fastidieuse car nécessitant une étape de démontage de l'échantillon. En effet, au cours de la mesure il est primordial que l'échantillon garde la même position, avec et sans champ, afin de pouvoir opérer par différence entre les deux jeux de mesures. Il est préférable de réaliser dans un premier temps la mesure sans champ puis avec un champ magnétique appliqué à l'aide d'aimants permanents pour l'instant, et ceci peut être réalisé grâce à un porte échantillon spécialement conçu.

#### 3.1 Le porte échantillon développé à l'ILL

- L'échantillon peut être aimanté (0.29T) grâce à un porte échantillon (Figure 4 - 1) développé à l'ILL autorisant la rotation (en  $\chi$  et  $\varphi$ ) du champ magnétique avec l'échantillon (champ fixe par rapport à l'échantillon) dans le cercle d'Euler.

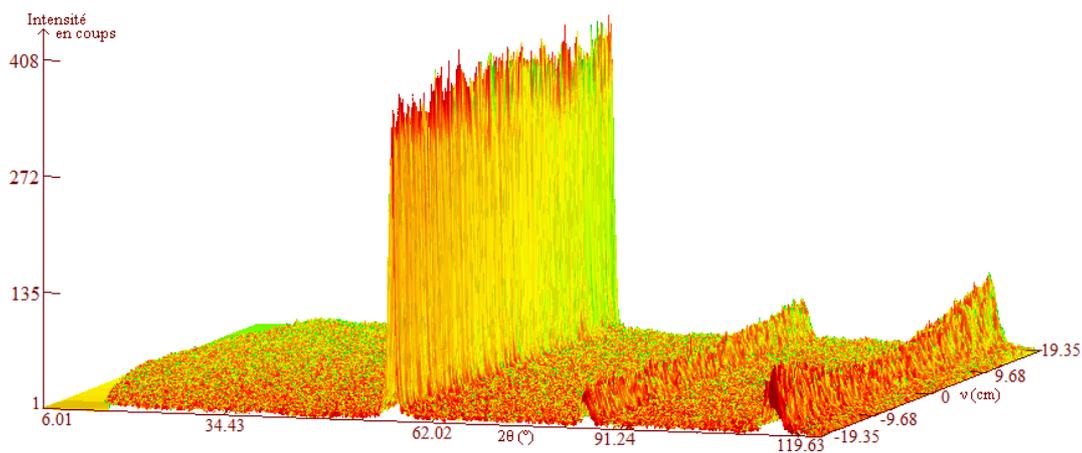


**Figure 4 - 1** : Porte échantillon (gauche) et cache en Cd (droite).

Le porte échantillon se divise en deux parties, l'une est un compartiment permettant de placer des aimants et est surmonté d'une partie amovible où est fixé l'échantillon. Ainsi, lorsque l'on vient placer les aimants, il n'est pas nécessaire de démonter entièrement le système, et l'échantillon garde alors exactement la même position. Les aimants utilisés sont des aimants à base de terres rares (Radiopare) de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ayant chacun une valeur d'aimantation de 0,5 T. A l'intérieur de la partie amovible est placé une tige en fer doux qui permet de canaliser les lignes de champ dans la direction de l'échantillon, afin que celles-ci soient parallèles à l'axe de révolution du porte échantillon. Cet axe est parallèle à l'axe  $\varphi$  du cercle d'Euler, et axe  $Z_s$  du repère de l'échantillon. La deuxième partie correspond au cache en Cd, et n'a pour but que d'éviter toutes les diffractions liées au porte échantillon lui-même. Les mesures vont être réalisées en deux étapes, une première mesure liée à la structure cristallographique et une mesure sous aimantation.

### 3.2 Texture cristallographique de l'échantillon (sans champ)

Nous réalisons la mesure avec un premier jeu de diagrammes de Debye-Scherrer (Figure 4 - 2) correspondants à autant d'orientations  $(\chi_{\text{plate}}, \varphi)$  d'échantillon, mesurés sans champ magnétique appliqué. Cette première mesure permet d'obtenir la mesure des figures de pôles pour les intensités diffractées  $I_{\bar{h}}(\bar{y}, 0)$ .



**Figure 4 - 2 :** Diagramme de Debye-Scherrer mesuré pour une orientation  $(\chi_{\text{plate}}, \varphi)$  donnée sans champ, pour un échantillon de Fe.

## Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique

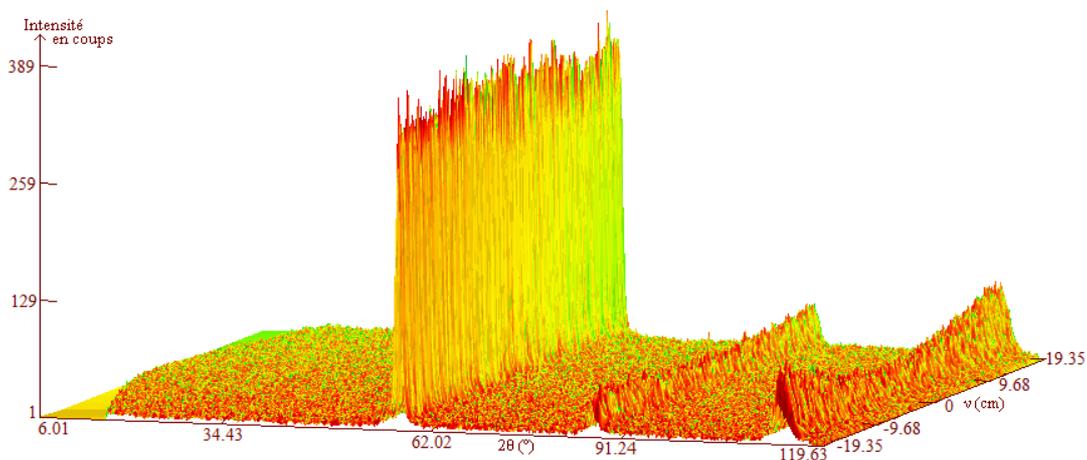
Un diagramme donné ainsi obtenu correspond à une mesure classique de diffraction de neutrons de notre échantillon. Elle permettra de traiter les données à la fois de texture (BEARTEX, MAUD...) et de déterminer la contribution des intensités magnétiques sans champ :  $I_h^m(\vec{y},0)$  (Fullprof).

### 3.3 Contribution magnétique sans champ, $I_h^m(\vec{y},0)$

La détermination de la contribution magnétique sans champ,  $I_h^m(\vec{y},0)$ , a été réalisée à l'aide du logiciel Fullprof. Pour cela, nous sommes l'ensemble des intensités ( $\chi_{plate},\varphi$ ) mesurées, le diagramme total sera ensuite affiné, donnant les valeurs des intensités nucléaires et magnétiques pour chacun des plans {hkl} et obtenir ainsi le rapport des intensités  $I_h^n(\vec{y},0)/I_h^m(\vec{y},0)$ . Cette valeur est ensuite réinjecté dans l'Equation (4-22), on obtient alors les intensités  $I_h^m(\vec{y},0)$ , soit les figures de pôles des contributions magnétiques sans champ pour chaque plan {hkl}.

### 3.4 Mesure de l'échantillon sous un champ (~0,3 T)

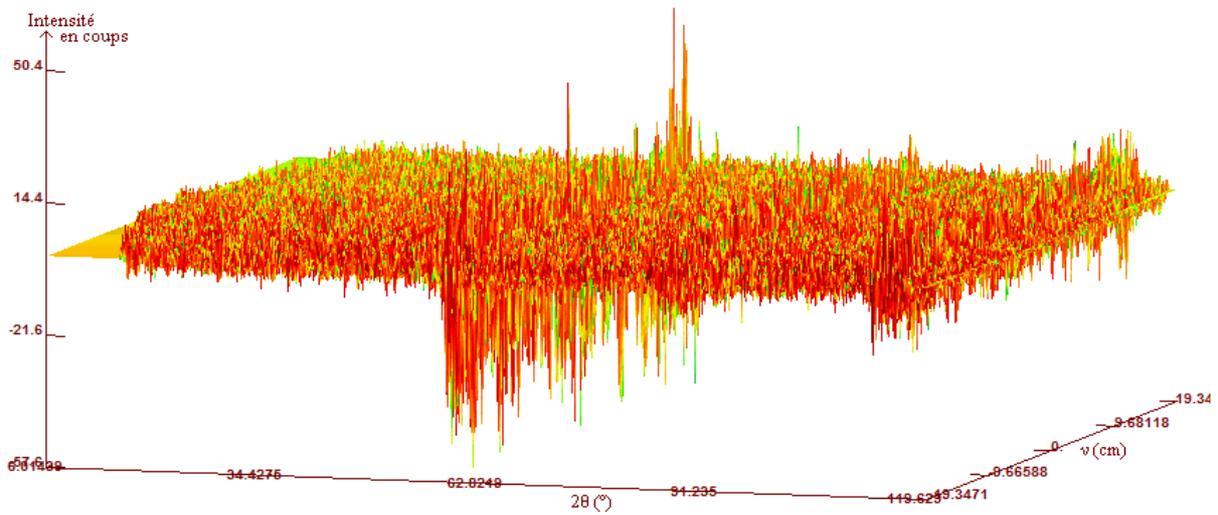
Maintenant nous procédons à la mise en place des aimants, pour effectuer la mesure sous champ. De même nous obtenons un jeu de diagramme de diffraction (Figure 4 - 3), contenant les informations sur les intensités diffractées  $I_h(\vec{y},\vec{B})$  de la contribution nucléaire et magnétique, sous champ.



**Figure 4 - 3** : Diagramme de Debye-Scherrer mesuré pour une orientation ( $\chi_{plate},\varphi$ ) donnée sous champ magnétique (~0,3 T), de l'échantillon de Fe.

### 3.5 Différence de la mesure avec et sans champ

Il est possible de distinguer la polarisation magnétique  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$  en faisant la différence entre la mesure avec et sans champ (Figure 4 - 4), on obtient ainsi le diagramme de Debye-Scherrer différence, qui malgré donne des valeurs assez faibles de différences. Ceci justifie la nécessité que nous avons soulevée de travailler en conditions de flux et de détecteurs optimisées.



**Figure 4 - 4 :** Diagramme de Debye-Scherrer différence pour une orientation  $(\chi_{plate}, \varphi)$ .

Toutefois, si nous ramenons les intensités observées directement sur le diagramme de Debye-Scherrer à une bande de  $5^\circ$ , correspondant à la grille de figure de pôles en  $(\vec{y})$ , on observe mieux la variation d'intensité (Figure 4 - 5), qui correspond à la réorientation des moments magnétiques. La variation observée  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$  peut être positive ou négative, nous distinguerons donc deux cas de polarisations magnétiques,  $\Delta I_h^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  et  $\Delta I_h^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$ , respectivement. Les valeurs restent assez faibles pour l'ensemble de nos échantillons.

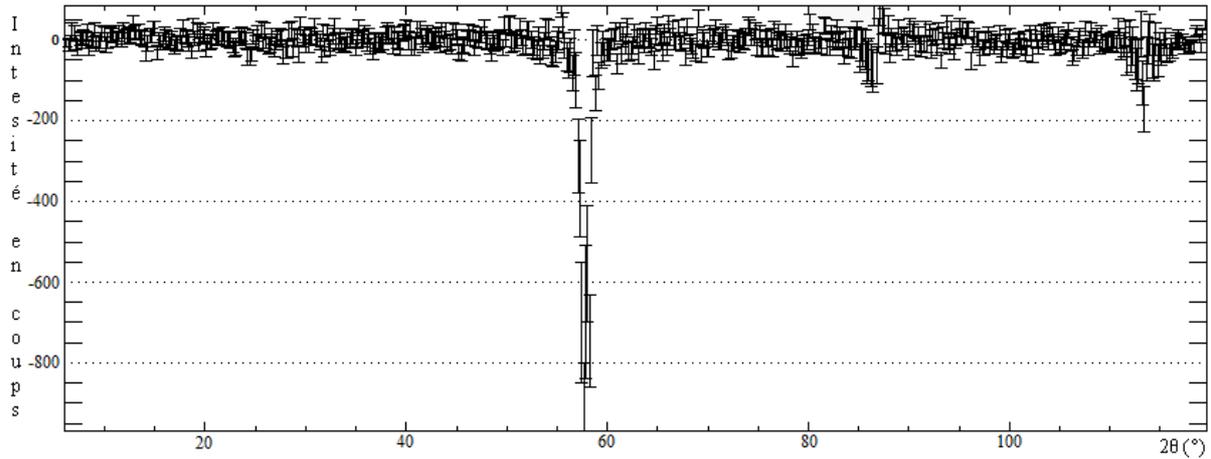


Figure 4 - 5 : Somme des intensités sur la bande de 5° équivalente à la valeur  $\chi=90^\circ$ .

La différence entre les deux mesures permet de construire les figures de pôles de polarisation magnétique  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$  correspondant à la réorientation des moments sous champ. Par ajout du signal magnétique sans champ appliqué  $I_h^m(\vec{y}, 0)$ , les figures de pôles totales magnétiques sont alors obtenues, et permettent de calculer la fonction de distribution des orientations magnétique (MODF). L'ensemble des mesures ont été traitées avec le logiciel Beartex et Pofint (Chateigner 1998), ce dernier permet d'effectuer les modifications (ajout, soustraction et division) des intensités directement dans l'espace des figures de pôles.

#### 4 Etudes expérimentales

Le dispositif d'application du champ utilisé dans la mesure de figures de pôles magnétiques, nécessite actuellement d'avoir des matériaux avec une faible coercitivité, afin de pouvoir réorienter les moments magnétiques. L'étude de notre échantillon nécessite l'utilisation d'une fente circulaire centré sur le centre du berceau d'Euler, définissant la taille du faisceau de neutrons, englobant la totalité de notre échantillon et ce quelle que soit la position de l'échantillon en  $(\chi_{plate}, \varphi)$ .

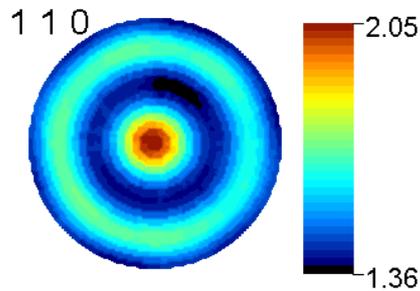
## 4.1 Etude de la texture magnétique d'un échantillon de fer

### 4.1.1 Figures de pôles expérimentales

L'échantillon de fer est placé dans le berceau d'Euler, puis nous avons procédé à un balayage en  $(\chi_{\text{plate}}, \varphi)$  avec une longueur d'onde  $\lambda=1.915 \text{ \AA}$ ,  $\omega=26^\circ$  et une fente de 8 mm de diamètre. Le temps de mesure pour chaque position est de 150000 coups soit  $\sim 33 \text{ s}$ , en tenant compte du temps mort entre chaque déplacement de moteur. Le temps complet nécessaire pour réaliser la mesure est d'environ 4 heures (contre 20 h pour D20).

#### 4.1.1.1 Figures de pôles expérimentales magnétiques totales (110)

Dans un premier temps nous mesurons la figure de pôles sans champ (Figure 4 - 6) correspondant à l'intensité  $I_{\bar{h}}(\vec{y}, 0)$  pour le plan  $\{110\}$ , la texture cristallographique de notre échantillon est une texture de fibre suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . La valeur maximale d'intensités obtenue est de 2 050 coups pour un minimum de 1 360 coups.



**Figure 4 - 6 :** Figure de pôles expérimentale,  $I_{\{110\}}(\vec{y}, 0)$ . Echelle d'intensités divisée par 1 000.

Le rapport des poudres:  $I_{\{110\}}^n(\vec{y}, 0)/I_{\{110\}}^m(\vec{y}, 0) = 5,28$  est obtenu après affinement, Fullprof (Rodriguez 2003), de la somme des intensités de toutes les intensités diffractées mesurées (Figure 4 - 7). Nous en déduisons la contribution magnétique à 0 T (Equation (4-22)),  $I_{110}^m(\vec{y}, 0)$  et obtenons la figure de pôles correspondante (Figure 4 - 8). Les valeurs d'intensités sont alors un maximum de 327 coups et un minimum de 217 coups. La figure de pôles de la contribution magnétique à 0T, est identique à la figure de pôles nucléaire dans ce cas puisque la structure magnétique « suit » la structure cristallographique.

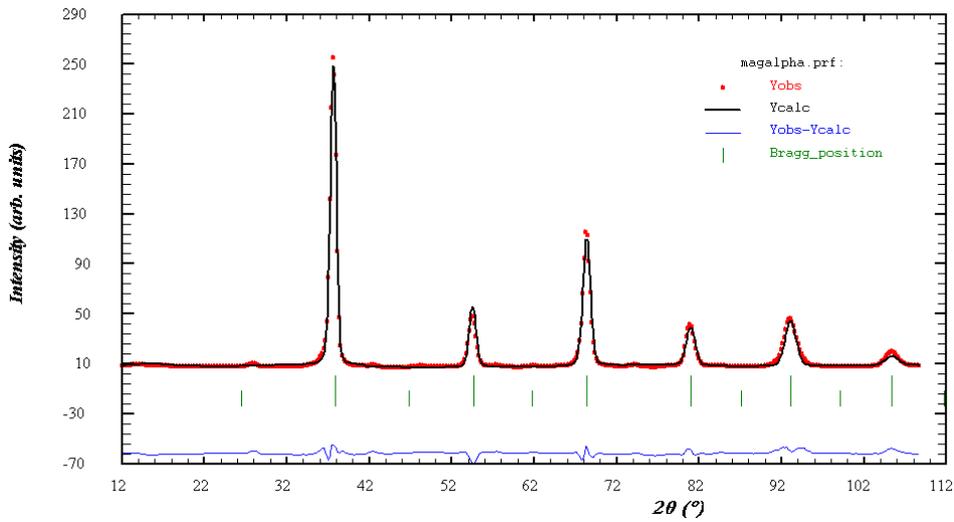


Figure 4 - 7 : Courbe d'affinement de la somme de toutes les intensités diffractées mesurées sur l'échantillon de fer doux.

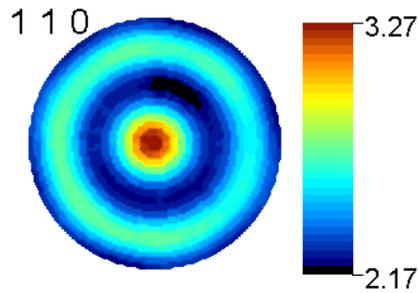


Figure 4 - 8 : Figure de pôles de la contribution magnétique sans champ,  $I_{\{110\}}^m(\vec{y},0)$ . Echelle d'intensités divisées par 100

La Figure 4 - 9, représente le cycle d'hystérésis à température ambiante de l'échantillon de fer doux mesuré avec le Squid du CRISMAT (Charles Simon). Sur la courbe est représentée en rouge la valeur du champ appliqué avec les deux aimants, soit  $\sim 0,3$  T au niveau de l'échantillon. Comme on peut le voir, le champ appliqué est loin de la zone de saturation. Les figures de pôles magnétiques observées correspondent donc à la réorientation des moments dans cet état intermédiaire.

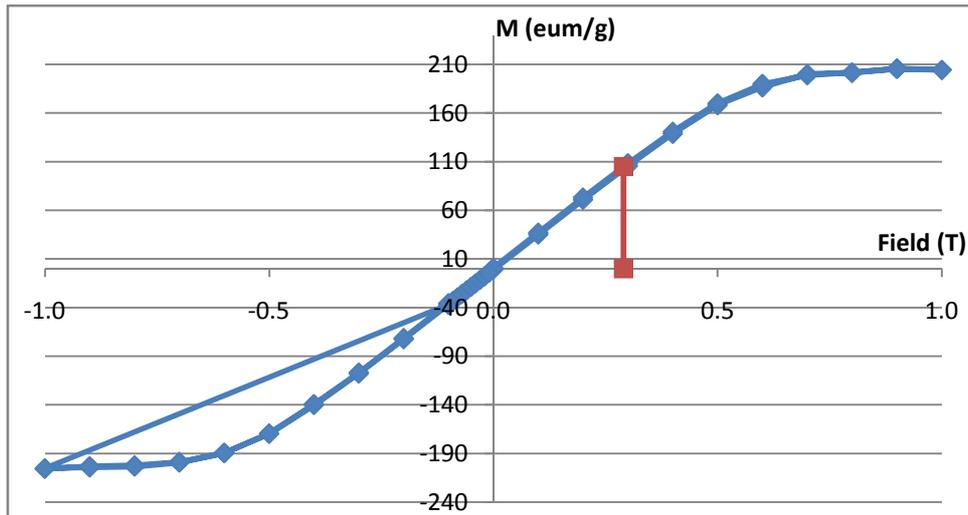


Figure 4 - 9 : Cycle d'hystérésis à température ambiante de l'échantillon de fer doux.

Les mesures de l'échantillon sous un champ magnétique de 0,3 T, d'après l'Equation (4-8), nous permettent d'obtenir la figure de pôles expérimentale de polarisation magnétique  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ , qui révèle cette réorientation magnétique dans l'échantillon sous l'application de  $\vec{B}$  (Figure 4 - 10).

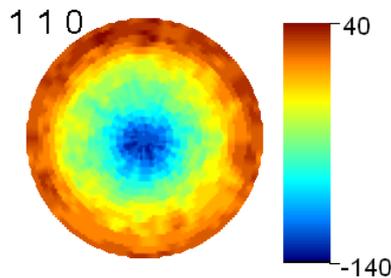
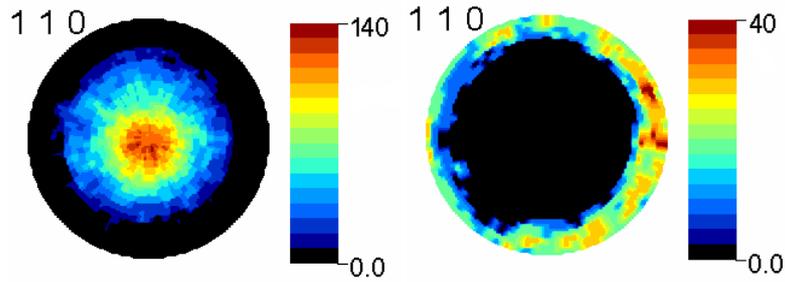


Figure 4 - 10 : Figure de pôles de polarisation magnétique sous champ,  $\Delta I_{\{110\}}^p(\vec{y}, \vec{B})$

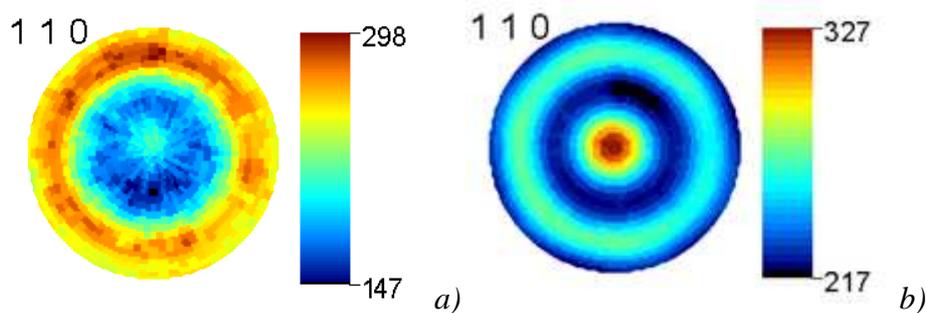
La figure de pôles expérimentale de polarisation magnétique  $\Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ , est une différence d'intensités diffractées. A cause de la réorientation des moments, on a une « perte » d'intensité dans certaines directions au profit d'autres directions, ce qui se traduit par des valeurs négatives et positives, que nous distinguerons par  $\Delta I_h^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$  et  $\Delta I_h^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  respectivement (Figure 4 - 11). Cette polarisation atteint une amplitude en valeur absolue de 180 coups, comparée aux ~3 000 coups d'intensité diffractée sans champ, soit environ 5% de variation globale sur cette figure de pôles, la plus « magnétique ».



**Figure 4 - 11 :** Figure de pôles (110) de polarisation magnétique, négative  $\Delta I_{\{110\}}^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$  (Gauche) et positive  $\Delta I_{\{110\}}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  (droite). L'échelle indiquée pour la figure de pôles  $\Delta I_{\{110\}}^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$  est négative.

On peut voir à la périphérie de la figure de pôles  $\Delta I_{\{110\}}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$ , un renforcement de l'intensité, ce qui signifie que les moments magnétiques tendent à s'aligner dans la direction du champ appliqué  $\vec{B}$ . Au contraire, on observe une forte augmentation d'intensité au centre de  $\Delta I_{\{110\}}^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$ , qui signifie le déficit de moments à la périphérie par rapport à  $I_{\{110\}}^m(\vec{y}, \vec{B})$ .

Finalement, d'après l'Equation (4-27), nous donne  $I_h^m(\vec{y}, \vec{B}) = I_h^m(\vec{y}, 0) + \Delta I_h^p(\vec{y}, \vec{B})$ , nous pouvons donc déterminer la figure de pôles magnétique totale (Figure 4 - 12),  $I_{\{110\}}^m(\vec{y}, \vec{B})$  pour le Plans {110}.



**Figure 4 - 12:** Figure de pôles expérimentale a) magnétique totale,  $I_{\{110\}}^m(\vec{y}, \vec{B})$  et b) magnétique,  $I_{\{110\}}^m(\vec{y}, 0)$ .

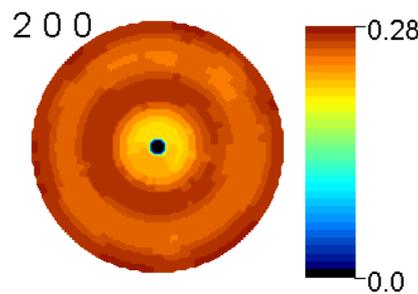
On s'aperçoit que l'on a une complète réorientation de l'intensité magnétique (Figure 4 - 12a) au profil de la périphérie de la figure de pôles  $\{110\}_m$  par rapport à la contribution de

l'intensité magnétique en champ nul (Figure 4 - 12b). Cette relocalisation de l'intensité magnétique en périphérie se fait au détriment du centre de la figure de pôles.

#### 4.1.1.2 Figures de pôles expérimentales magnétiques totales (200)

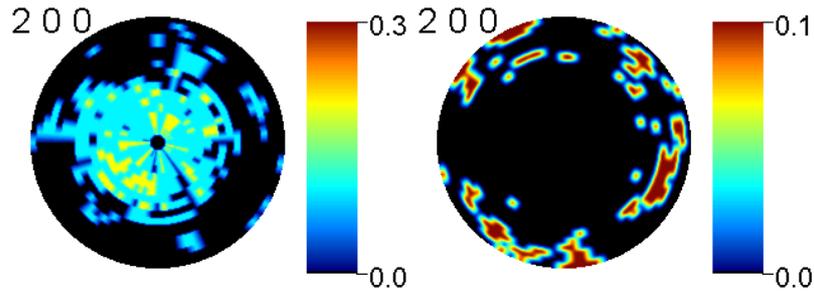
Nous réitérons le même processus que précédemment, avec les intensités des plans {200}. Le vide d'intensité au centre de la figure de pôles (Figure 4 - 13) {200} correspond à la zone aveugle expérimentale due aux corrections de localisation. Sur cette figure de pôles  $I_{\{200\}}(\vec{y},0)$ , les intensités montrent un maximum de 419 coups soit environ 5 fois moins que pour les plans {110} (Figure 4-6).

L'extraction de la contribution magnétique  $I_{\{200\}}^m(\vec{y},0)$  (Figure 4 - 13), conduit à un signal magnétique diffracté des plans 200 faible avec un maximum de 28 coups, soit typiquement dans la gamme de l'erreur statistique  $I_{\{200\}}(\vec{y},0)$  (20 coups). Ceci provient d'un rapport  $I_{\{200\}}^n(\vec{y},0)/I_{\{200\}}^m(\vec{y},0) = 13,96$  pour la poudre, soit un signal magnétique très faible comparé à {110}.



**Figure 4 - 13 :** Figure de pôles de la contribution magnétique sans champ,  $I_{\{200\}}^m(\vec{y},0)$ . Echelle d'intensité, divisée par 100.

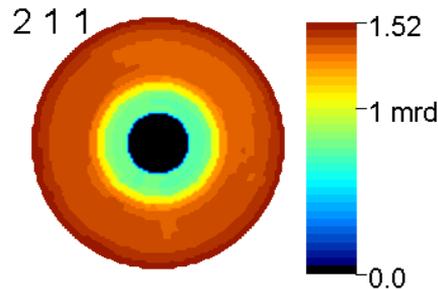
Néanmoins, la tendance à aligner les moments magnétiques avec le champ  $\vec{B}$  est ici retrouvée avec des intensités magnétiques diffractées plus fortes vers  $\chi = 60-90^\circ$  (Figure 4 - 14). Le signal diffracté magnétique est faible pour cette raie de diffraction tant à cause du faible facteur de structure magnétique 200 qu'à cause du facteur de forme magnétique. Les valeurs des intensités de polarisation sont au maximum de 10 coups et au minimum de -30 coups. De telles intensités rendent non analysables de te telles figures.



**Figure 4 - 14:** Figure de pôles de polarisation magnétique, négative  $\Delta I_{\{200\}}^{P^-}(\vec{y}, \vec{B})$  et positive  $\Delta I_{\{200\}}^{P^+}(\vec{y}, \vec{B})$  (droite). Echelle d'intensité, divisée par 100. L'échelle indiquée pour la figure de pôles  $\Delta I_{\{200\}}^{P^-}(\vec{y}, \vec{B})$  est négative.

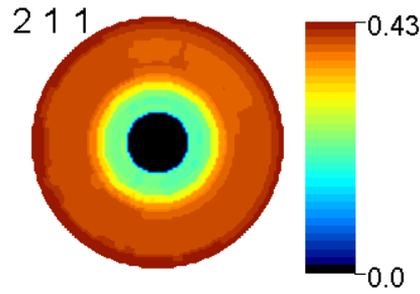
#### 4.1.1.3 Figures de pôles expérimentales magnétiques (211)

Les figures de pôles expérimentales mesurées pour les plans  $\{211\}$ , (Figure 4 - 16) montrent des intensités maximum 1 520 coups, mais une zone aveugle plus grande au centre du fait de l'éloignement plus important en  $2\theta$  par rapport à la position symétrique.



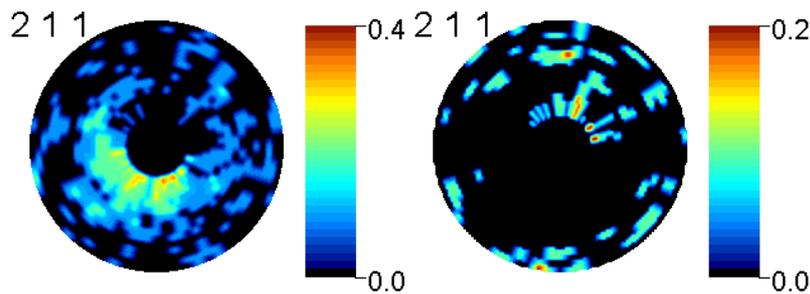
**Figure 4 - 15 :** Figure de pôles expérimentale,  $I_{\{211\}}^n(\vec{y}, 0)$ . Echelle d'intensité, divisée par 1 000.

Le rapport nucléaire/magnétique pour un diagramme de poudres:  $I_{\{211\}}^n(\vec{y}, 0)/I_{\{211\}}^m(\vec{y}, 0) = 34,35$  et de plus en plus en défaveur de la contribution magnétique et conduit à des valeurs d'intensités  $I_{\{211\}}^m(\vec{y}, 0)$  maximum de 43 coups, encore une fois très faibles (Figure 4 - 17).



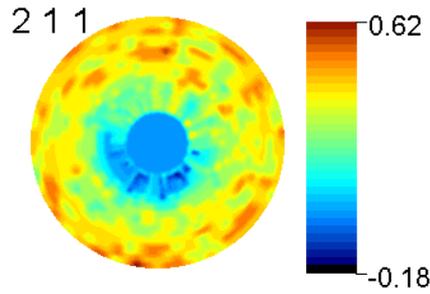
**Figure 4 - 16 :** Figure de pôles de la contribution magnétique sans champ,  $I_{\{211\}}^m(\vec{y}, 0)$ . Echelle d'intensité, divisée par 100.

De nouveau, (Figure 4 - 17) le facteur de forme étant de plus en plus faible (comparé à 200), même s'il est partiellement compensé par un facteur de structure magnétique plus grand l'intensité magnétique reste proche de l'erreur statistique et on doit s'attendre à ce qu'une telle figure de pôles ne donne pas une MODF fiable. Avec les valeurs d'intensités de polarisation maximum de 20 coups et minimum de -40 coups, ces figures ne pourront pas être exploitées.



**Figure 4 - 17 :** Figure de pôles de polarisation magnétique, négative  $\Delta I_{\{211\}}^p(\vec{y}, \vec{B})$  (Gauche) et positive  $\Delta I_{\{211\}}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  (droite). Echelle d'intensité, divisée par 100. L'échelle indiquée pour la figure de pôles  $\Delta I_{\{211\}}^p(\vec{y}, \vec{B})$  est négative.

In fine, le facteur de structure magnétique n'est pas suffisant pour compenser la décroissance du facteur de forme magnétique. Ce comportement s'accroît pour des figures de pôles correspondant à de plus grands angles  $2\theta$ . Une figure de pôles représente les intensités diffractées, celles-ci ne peuvent en aucun cas être négatives. Or les valeurs que nous observons (Figure 4 - 18) sur la figure de pôles totale  $I_{\{211\}}^m(\vec{y}, \vec{B})$  se trouvent dans le domaine d'incertitude ( $<20$  coups). Ces valeurs peuvent donc être ramenées à zéro, si elles doivent être utilisées ultérieurement.



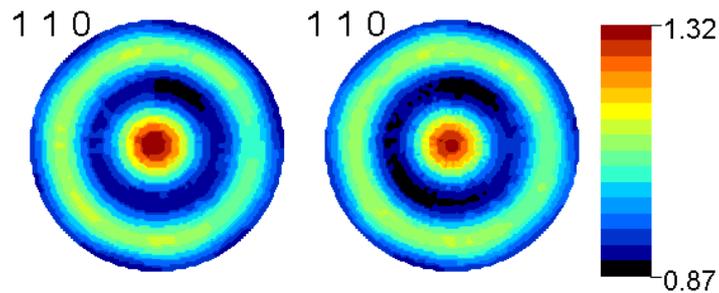
**Figure 4 - 18 :** Figure de pôles expérimentale magnétique totale,  $I_{\{211\}}^m(\vec{y}, \vec{B})$ . Echelle d'intensité, divisée par 100.

#### 4.1.2 Affinements de $f_n(g)$ et $f_m(g)$ par la méthode WIMV

Après extraction des figures de pôles et séparation des contributions magnétiques et nucléaires, nous pouvons affiner l'ODF et la MODF, puis recalculer les figures de pôles, les figures de pôles inverses pour l'ensemble des différents plans  $\{hkl\}$  observés ( $\{110\}$  par exemple), ou non observés ( $\{100\}$ ,  $\{011\}$  par exemple).

##### 4.1.2.1 ODF nucléaire

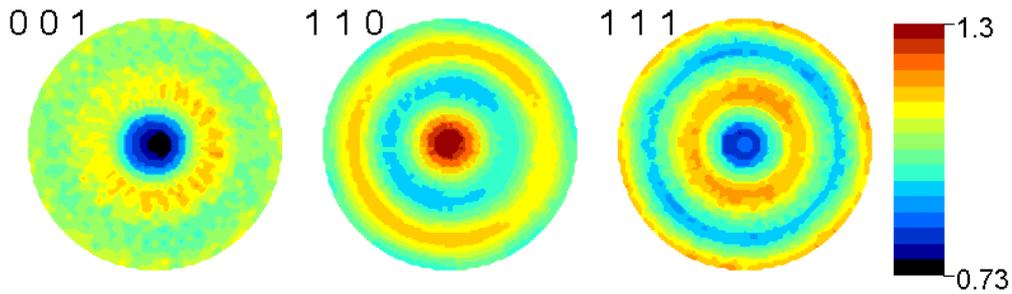
Pour un système cristallin cubique, la figure de pôles  $I_{\{110\}}^n(\vec{y})$  complète suffit à déterminer l'ODF par affinement WMV. Grâce à cette méthode, nous pouvons recalculer la figure de pôles  $\{110\}$  normalisée, que l'on peut comparer avec la figure de pôles expérimentale (Figure 4 - 19) normalisée. On observe une bonne reproduction de la figure de pôles mesurée, avec une densité maximum de 1,32 m.r.d. au centre de la figure de pôles. Cette valeur correspond à une texture assez faible. La reliabilité de l'affinement de  $f_n(g)$  est attestée par les facteurs RP0 et RP1 de 1,42 et 1,59% respectivement.



**Figure 4 - 19 :** Figures de pôles  $P_{\{110\}}^n(\vec{y})$  expérimentale et recalculé normalisées  $\{110\}$ .

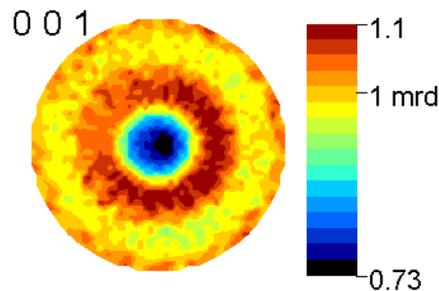
#### Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique

La valeur minimum de l'ODF nucléaire révèle que 61% du volume du matériau est aléatoirement orienté, pour une densité maximum de  $f_n(g)$  de 1,78 m.r.d. La force de texture est faible avec  $F^2 = 1,026 \text{ (m.r.d.)}^2$  et  $S = -0,0129$ , la crédibilité de ces résultats est attestée par les facteurs de fiabilités (RP) qui sont seulement de 1,5%. On retrouve notre texture de fibre (Figure 4 - 20) correspondant à l'axe de fibre  $\langle 110 \rangle$ .



**Figure 4 - 20 :** Figures de pôles {001}, {110} et {111} recalculées normalisées.

La figure de pôles {001} montre un maximum de densité de 1,1 m.r.d. (Figure 4 - 21).



**Figure 4 - 21 :** Figure de pôles recalculée normalisée {001}.

Le long de l'axe B, seules les directions  $\langle 110 \rangle$  sont présentes (Figure 4 - 22).

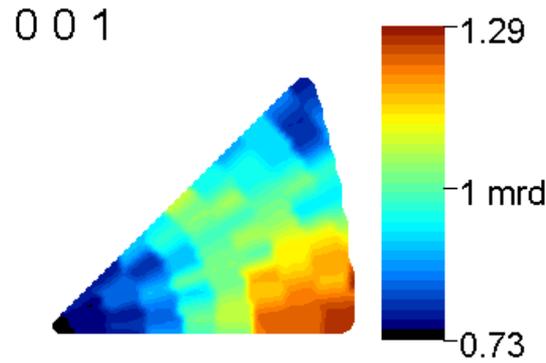


Figure 4 - 22 : Figure de pôles inverse pour l'axe du champ  $\vec{B}$ .

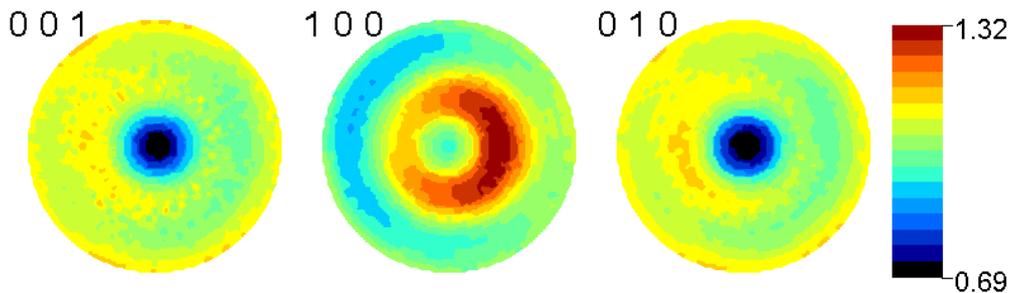
#### 4.1.3 ODF de la diffraction magnétique totale (Total magnetic scattering ODF : TMSODF)

Au vu des résultats obtenus sur les figures de pôles expérimentales pour les contributions magnétiques, la TMSODF  $f_m^T(g)$  sera affinée seulement avec les plans {110}. Nous utilisons les rapports d'intensités magnétiques obtenus avec Fullprof pour les plans de type {110}, afin de définir les recouvrements dans WIMV, utilisant la symétrie triclinique P1:

h	k	l	d (Å)	2 $\theta$ (°)	$I_m^r$	Overlap value
-1	0	1	0.268973	46.411	129.1	12.50%
0	-1	1	0.268973	46.411	258.2	25%
0	1	1	0.268973	46.411	258.2	25%
1	-1	0	0.268973	46.411	129.1	12.50%
1	0	1	0.268973	46.411	129.1	12.50%
1	1	0	0.268973	46.411	129.1	12.50%

On s'aperçoit que sous champ magnétique (Figure 4 - 25), la texture magnétique semble légèrement plus forte que la texture nucléaire (cristallographique), avec un maximum pour  $f_m^T(g)$  de 2,26 m.r.d. (comparé aux 178 m.r.d. pour  $f_n(g)$ ). La force de texture globale est effectivement un peu plus élevée, avec un index de texture  $F^2$  de 1,029 (m.r.d.)<sup>2</sup> légèrement plus grand, et une entropie S légèrement plus faible (-0,0144). Les facteurs de reliabilité obtenus pour l'affinement  $f_m^T(g)$  de montrent des valeurs très faibles, 0,24% et 0,3% respectivement pour RP et RP1.

Par ailleurs, 64% de l'intensité magnétique est aléatoirement répartie, contre 61%  $f_n(g)$ . A champ nul la structure magnétique suit l'orientation cristalline, ce qui implique que pour des champs appliqués insuffisants, la composante d'orientation aléatoire de  $f_m^T(g)$  soit égale à son équivalent nucléaire. Pour notre échantillon, le champ appliqué semble suffisant pour réorienter une partie des moments magnétiques, sans toutefois réorienter l'ensemble des ces moment. On constate ainsi que la densité des figures de pôles magnétiques (Figure 4-25) tend à être plus forte que la densité des figures de pôles nucléaires. Ceci est cohérent avec nos courbes d'aimantation, montrant qu'une valeur de 0,3 T correspond au milieu de la courbe d'aimantation (Figure 4-9).



**Figure 4 - 23 :** Figures de pôles magnétiques recalculées pour les plans  $\{hkl\} = \{001\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{010\}$ .

Les figures de pôles magnétiques  $\{001\}$  et  $\{010\}$  (Figure 4 - 23) montrent une perte de la densité de diffraction magnétique en leurs centres, au profit de leurs périphéries et inversement pour  $\{100\}$ . Ces variations texturales expriment la réorientation des moments magnétique sous  $\vec{B}$ . Ces derniers ont partiellement quitté des directions initiales  $[001]$  et  $[010]$  du cristal, pour s'aligner avec  $\vec{B}$  (le centre des figures de pôles). Ces résultats sont plus visibles en traitant la différence magnétique (ou polarisation magnétique).

#### 4.1.4 Affinement de l'ODF de la polarisation magnétique, MPODF (Magnétique Polarisation ODF)

Les figures de pôles de polarisation magnétique comportent des intensités positives ( $\Delta I_h^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$ ) et négatives ( $\Delta I_h^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$ ). Afin de pouvoir analyser ces données (éviter les densités

## *Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique*

d'orientations négatives), nous les traiterons séparément. Nous avons utilisé le groupe de rotation magnétique tétragonale pour affiner l'ODF de la polarisation magnétique,  $f^p(g)$ .

S'agissant de polarisation magnétique, les renforts de densité d'orientation magnétiques doivent être compensés par les déficits de densités induits par le champ appliqué. En quelques sortes, lorsqu'un moment magnétique passe d'une orientation  $\vec{y}$  à une autre orientation  $\vec{y}'$ , les densités d'orientations magnétiques pour ces orientations,  $P_h^m(\vec{y})$  et  $P_h^m(\vec{y}')$ , doivent augmenter et diminuer respectivement. Ceci se traduit par les conditions de normalisation des figures de pôles de polarisation magnétique :

$$\iint_{\vec{y}} \Delta P_{\{110\}}^p(\vec{y}) d\vec{y} = 0 \quad \text{pour chaque } \vec{B} \text{ donné} \quad (4-28)$$

et similairement pour la MPODF associée :

$$\oint_{\mathbf{g}} f^p(\mathbf{g}) d\mathbf{g} = 0 \quad (4-29)$$

ou encore :

$$\oint_{\mathbf{g}} f^{+p}(\mathbf{g}) d\mathbf{g} = -\oint_{\mathbf{g}} f^{-p}(\mathbf{g}) d\mathbf{g} \quad (4-30)$$

avec une équation fondamentale de polarisation :

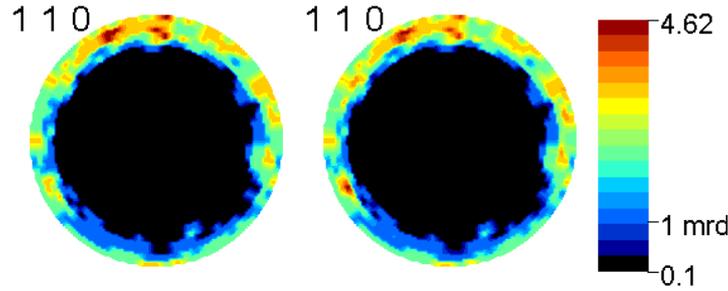
$$\Delta P_h^p(\vec{y}, \vec{B}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\tilde{\phi}} f^p(g) d\tilde{\phi} \quad (4-31)$$

### **4.1.4.1 Affinement de la contribution positive, $f^{p+}(g)$**

La figure de pôles de polarisation retenue pour l'échantillon de  $f^{p+}(g)$  est  $I_{110}^{m+}(\vec{y}, \vec{B})$ . Après affinement, la valeur minimale de  $f^{p+}(g)$  est nulle, ce qui est logique car par définition

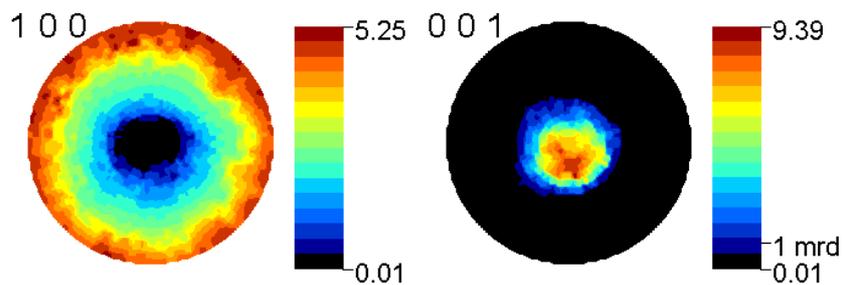
**Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique**

et construction même de  $\Delta I_{110}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$ . Avec un maximum de 93 m.r.d. pour  $f^{p+}(g)$ , la réorientation s'avère être importante avec  $F^2=1,24$  (m.r.d.)<sup>2</sup> et  $S=-1,93$ . La comparaison (Figure 4 - 24) entre les figures de pôles expérimentale et recalculée normalisées  $\Delta P_h^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$ , montrent une bonne reproduction, avec  $RP0=6,83\%$  et  $RP1=5,47\%$ .



**Figure 4 - 24 :** Figures de pôles expérimentale et recalculé normalisées,  $\Delta P_{\{110\}}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$ .

La figure de pôles recalculée normalisée  $\Delta P_{001}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  culmine à 15 m.r.d. (Attention les valeurs des figures de pôles ont été divisées par 1,6, afin de pouvoir être tracées sous Beartex2000), avec une distribution centrée autour de l'axe du champ. Les directions [001] et [110] sont perpendiculaires dans un système tétragonal, nous obtenons ici une distribution de la réorientation des moments magnétiques qui est pertinente (Figure 4 - 25). Ainsi, la figure  $\Delta P_{001}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  montre bien un renfort en périphérie.



**Figure 4 - 25 :** Figures de pôles recalculés normalisées {100} et {001}.

Remarque : D'une part le signal de diffraction magnétique n'est sensible qu'à la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion du facteur de structure magnétique. D'autre part, les directions cristallines [100] sont perpendiculaires aux directions [001] dans le système

quadratique. On voit ainsi que dans le cas présent la figure de pôles  $\Delta P_{001}^{p+}(\vec{y}, \vec{B})$  représente directement la répartition des moments magnétiques qui se sont réorientés par application du champ.

#### 4.1.4.2 Affinement de la contribution négative, $f^{p-}(\mathbf{g})$

Les valeurs négatives d'intensités ou de densités ne sont pas prises en charge par les logiciels de texture, nous avons donc inversé la figure de pôles de différence. Dans ce cas-là, la texture exposée {110} ne correspond pas à une symétrie 110. Nous avons utilisé l'indexation {001}, tout en conservant le groupe d'espace tétragonale. Il a seulement suffi que d'un seul cycle d'affinement pour atteindre les valeurs des RP, nécessaire à l'arrêt de l'affinement.

La valeur la plus basse de  $f^{p-}(\mathbf{g})$  est de -6,11 m.r.d., et est plus basse en valeur absolue que la valeur maximale obtenue pour  $f^{p+}(\mathbf{g})$ . Ceci semble tout à fait compréhensible, étant donné que le volume d'espace des orientations dont les moments magnétiques ont été enlevés (l'espace -, tout sauf autour de  $\vec{B}$ ) est plus important que le volume d'espace des orientations auquel les moments ont été ajoutés (l'espace +, seulement autour de  $\vec{B}$ ). Cette différence d'espace se traduit aussi par une valeur plus forte de  $F^2$  pour  $f^{p+}(\mathbf{g})$  que pour  $f^{p-}(\mathbf{g})$  ( $F^2=27$  (m.r.d.)<sup>2</sup>, et  $S=-0,78$ ). La reproduction de la figure de pôles expérimentale  $\Delta P_{110}^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$  et particulièrement bonne (Figure 4 - 26), avec des facteurs de reliabilité RP0 et RP1 ayant atteint le minimum seuil de 0,05% après un seul cycle d'affinement.

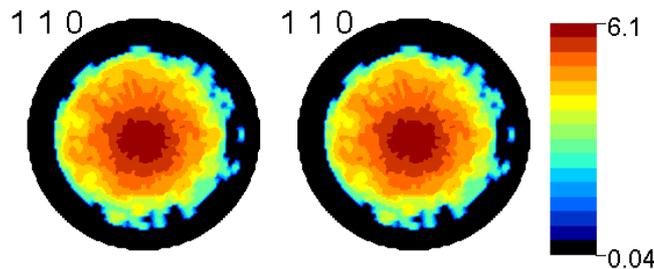


Figure 4 - 26 : Figures de pôles expérimentale et recalculé normalisées,  $\Delta P_{\{110\}}^{p-}(\vec{y}, \vec{B})$ .

## Chapitre 4 : Analyse quantitative de texture magnétique

Les zones de  $\bar{y}$  d'où les moments magnétiques sont « partis » sont également en majorité sur la périphérie de  $\Delta P_{\{110\}}^P(\bar{y}, \bar{B})$ . Ceci est logique car c'est à  $90^\circ$  de l'axe du champ appliqué que le couple magnétique appliqué sur les moments est le plus fort.

### 4.1.4.3 Récapitulatif

	Nombre d'itération	ODF		$F^2$	Entropie	RP0	RP1
		Min	Max				
ODF <sub>n</sub>	120	0,61	1,78	1,0262	-0,0129	1,42	1,59
TMODF	120	0,64	2,26	1,0294	-0,0144	0,24	0,30
MPODF <sup>+</sup>	27	0	92,79	12,40	-1,9341	6,83	5,47
MPODF <sup>-</sup>	1	0,04	6,11	2,70	-0,7765	0,0005	0,0005

## 5 Conclusion

Nous venons de décrire le formalisme d'analyse quantitative de texture magnétique et de montrer son applicabilité sur un exemple. Les fonctions de distributions d'orientations magnétiques permettent d'appréhender l'anisotropie magnétique macroscopique globale d'un échantillon, en ne regardant que l'aspect orientationnel, de façon normalisé, par rapport à un repère tridimensionnel de l'échantillon. Grâce à l'optimisation actuelle des instrumentations neutroniques, la détermination de  $f_m^T(g)$  est maintenant possible. Nous avons également déterminé les figures et les fonctions représentent le « gain » magnétique apporté pour l'application du champ. Ce travail permet de montrer la faisabilité de la représentation des réorientations magnétiques sous champ magnétique.

## **Conclusion générale**

---

L'analyse quantitative de texture (QTA) utilisant la diffraction des rayons X et des neutrons se fonde sur la mesure des figures de pôles, données expérimentales de base pour la détermination de la fonction de distribution des orientations (ODF) des cristallites. Chacune de ces figures de pôles exige la mesure d'un grand nombre de points, qui dépend en premier lieu de la résolution voulue pour l'ODF, mais aussi de la symétrie cristalline des phases en présence. La stratégie d'acquisition utilisant des multidétecteurs permet de réduire considérablement les temps d'acquisition des figures de pôles, qui peuvent devenir prohibitifs, surtout lorsque les flux incidents sont relativement faibles ou lorsque que les environnements d'échantillon absorbent beaucoup.

Dans ce mémoire, nous nous sommes attachés à développer l'analyse quantitative de texture magnétique, en utilisant un faisceau non polarisé de neutrons. Très rapidement, nous nous sommes aperçus que des temps de mesure trop importants étaient nécessaires sur les instruments classiques de mesure de texture aux neutrons munis de détecteurs courbes unidimensionnels, tels que les diffractomètres D1B et D20 de l'ILL. Nous nous sommes alors concentrés sur l'utilisation du détecteur bidimensionnel courbe à localisation de position du diffractomètre D19 de l'ILL. Pour pouvoir utiliser cette ligne et ce détecteur, nous avons dû développer les corrections de localisation nécessaires au passage du repère diffractomètre au repère des figures de pôles. Ces corrections ont été implémentées dans le logiciel MAUD, ce qui permet de travailler sur le profil total pour des échantillons non magnétiques. Ce nouvel instrument permet de mesurer simultanément plusieurs figures de pôles (le nombre de figures mesurées dépend de la symétrie cristalline, comme sur les détecteurs 1D), tout en assurant une couverture des figures de l'ordre du quart de la gamme en  $\chi$ , pendant une seule mesure (là où un CPS 1D ne couvre qu'un 18<sup>ième</sup> pour une résolution de 5° en  $\chi$ ). De plus, la longueur d'onde utilisée sur D19 est plus courte de celle de D1B, ce qui offre une plus grande couverture de l'ODF à balayage identique. Cette couverture supplémentaire représente un gain en temps d'acquisition, puisque moins de pas de mesure sont nécessaires. D'autre part, une

## *Conclusion Générale*

résolution plus grande des figures de pôles en  $\chi$  est possible sans changer le nombre de pas d'acquisition selon cet angle, puisque ne dépendant que de la façon dont est discrétisé le détecteur. Alors que des temps de mesure de l'ordre du jour pour D1B et un peu plus de 4 heures pour D20 et par échantillon, moins d'une heure de temps d'acquisition par échantillon deviennent alors suffisants. Au vu de nos derniers résultats, pour des textures simples (plus symétriques), ce temps est encore réduit, et inférieur à quelques minutes pour des textures de fibre. Ceci ouvre la porte à la possibilité de déterminations texturales dynamiques. Les résultats obtenus pour le détecteur D19 ont été calibrés par rapport à ceux obtenus sur D1B et D20, en utilisant un rostre de Belemnite calcitique. Nous proposons ainsi un deuxième échantillon standard pouvant servir de substitut à l'échantillon de calcite généralement utilisé aux neutrons, mais très souvent indisponible.

Nous avons ainsi pu utiliser le diffractomètre D19 pour développer l'analyse quantitative de texture magnétique (MQTA). Ce type d'étude exige des temps d'acquisition longs, afin de mettre en évidence la réorientation des moments magnétiques sous champ. En effet, le travail est opéré par mesures en différence: le premier jeu de diagrammes de diffraction (texture nucléaire) est mesuré sans champ magnétique appliqué (échantillon macroscopiquement magnétiquement isotrope), et le deuxième jeu avec application du champ. La différence entre les deux mesures permet de construire les figures de pôles de polarisation magnétique correspondant à la réorientation des moments sous champ. Par ajout du signal magnétique sans champ appliqué, les figures de pôles totales magnétiques sont alors obtenues. Ces deux types de figures de pôles permettent respectivement de déterminer par affinement les ODF de polarisation magnétique ( $f+$  et  $f-$ ) et de diffraction magnétique totale (MODF). Les premières permettent d'apprécier l'effet de réorientation des moments magnétiques, alors que la dernière donne une image macroscopique de l'anisotropie magnétique de l'échantillon. Par rapport à des mesures d'aimantation anisotropes (généralement pratiquées en utilisant deux orientations de champ magnétiques appliqué différentes sur l'échantillon), cette analyse permet de représenter la réorientation magnétique en trois dimensions dans l'échantillon. Ce type d'analyse permet donc la caractérisation des matériaux magnétiques en termes de dispersion angulaire de l'orientation macroscopique des moments, même si pour l'instant l'image qui en est donnée correspond uniquement aux variations de densités d'orientation du signal de diffraction magnétique. Les limitations actuelles résident d'une part dans le fait que le champ appliqué (de façon fixe par rapport à l'échantillon, c'est-à-dire, tournant avec l'échantillon dans le cercle d'Euler) reste faible car procuré par un aimant permanent, et

## *Conclusion Générale*

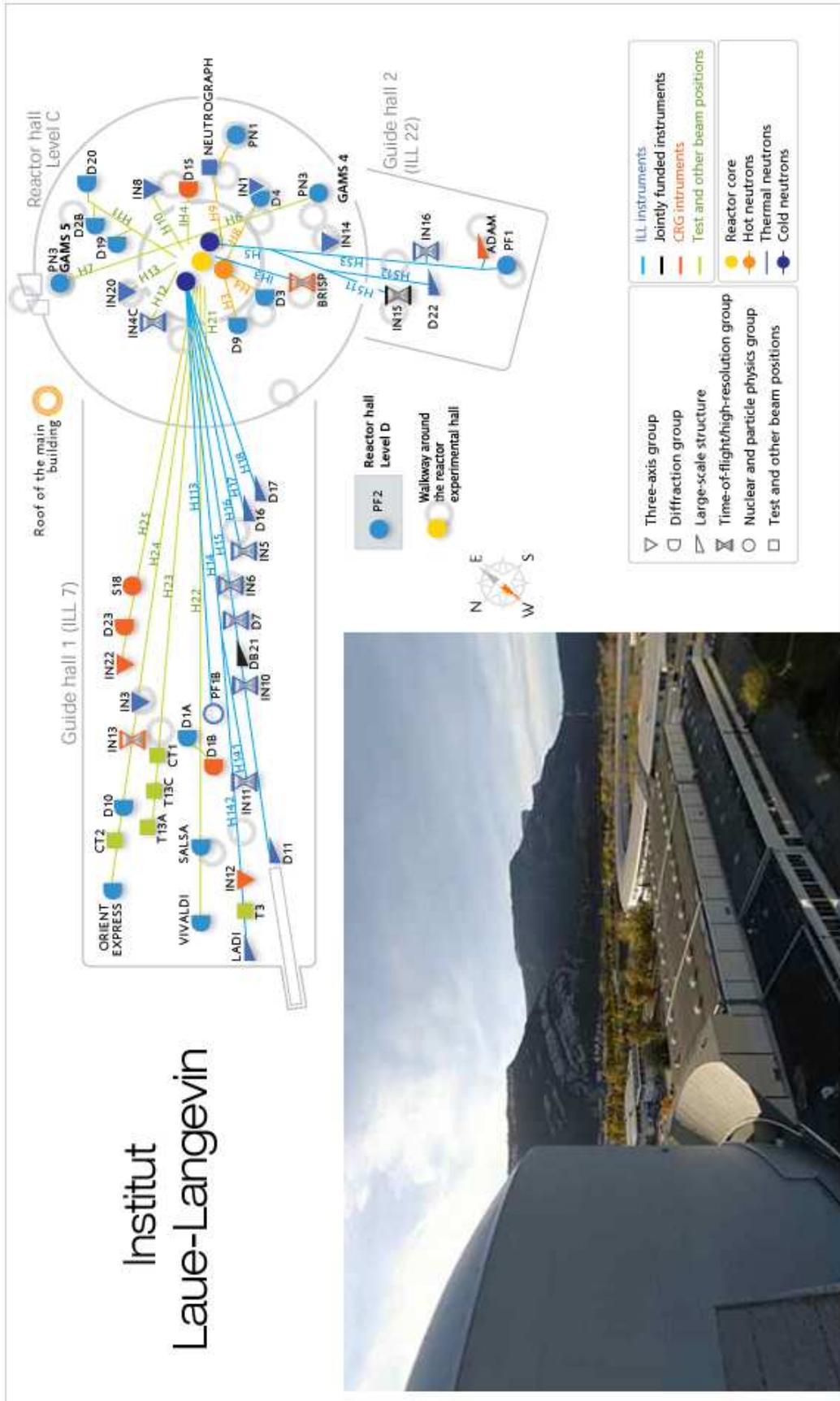
d'autre part par la nécessité de travailler par intégration directe car aucun programme d'analyse de profil total n'est à l'heure actuel capable de traiter à la fois le signal magnétique et l'affinement de l'ODF. L'approche théorique que nous avons développée dans ce travail est a priori valide quel que soit le type de signal magnétique, pourvu que l'on connaisse la structure magnétique intrinsèque dans l'échantillon.

Ce mémoire décrit donc le formalisme d'analyse quantitative de texture magnétique. Il permet aussi d'illustrer la façon dont on peut déterminer les figures et les fonctions représentant le « gain » magnétique apporté par l'application du champ magnétique. Enfin, il montre la faisabilité de la représentation des réorientations magnétiques sous champ magnétique.

Un tel développement ouvre de nombreuses perspectives :

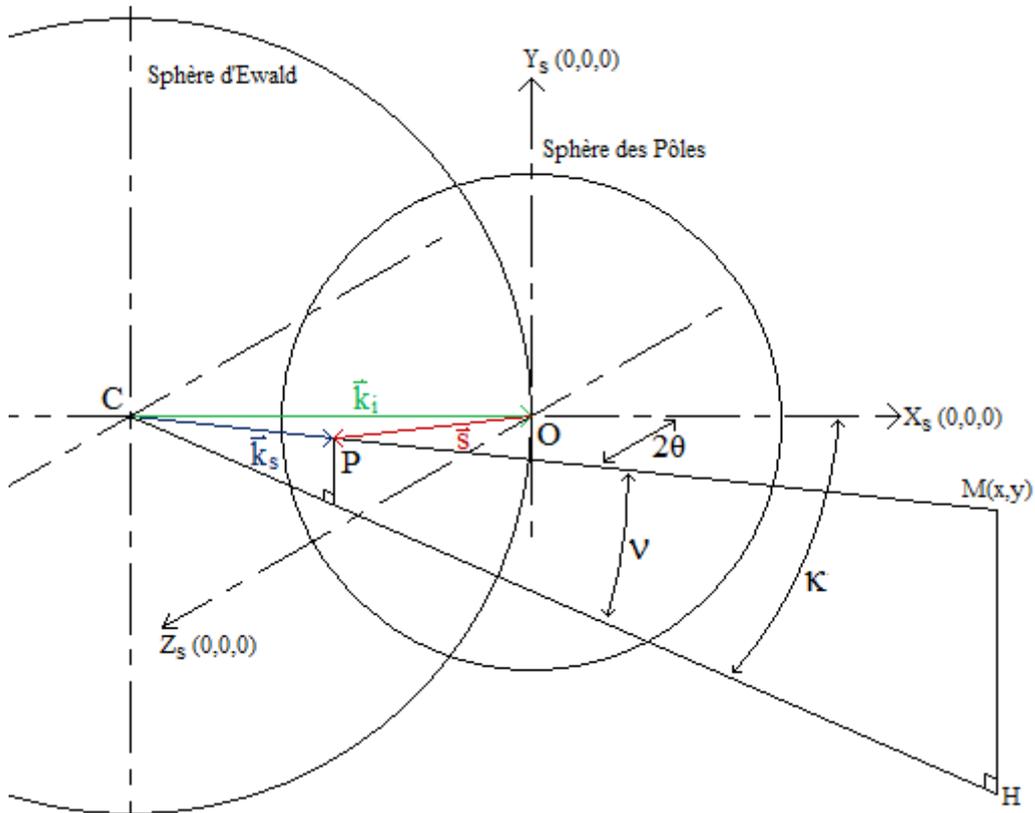
- Il informe sur le lien entre moments magnétiques individuels des cristallites dans la structure et la façon dont ces moments tournent sous champ magnétique anisotrope macroscopique.
- En utilisant une approche de moyennage tensoriel, similaire à celle développée pour le calcul de propriétés élastiques, la MODF peut servir pour estimer quantitativement les propriétés magnétiques macroscopiques d'échantillons orientés.
- L'analyse des MODF permet d'avoir une approche globale de la texture magnétique, pouvant être implémentée dans un logiciel ad-hoc.
- C'est une méthode non destructive, utile pour caractériser des échantillons réels, utilisant le nouveau formalisme d'analyse combinée, pouvant être utilisée par des industriels ou des géologues, par exemple.
- La visualisation de vortex dans les supraconducteurs où il manque une approche quantitative pour décrire l'orientation des vortex. Seulement quelques modèles de diffraction sont en réalité mesurés, qui rendent la visualisation actuelle dépendante de la porosité de l'échantillon, de la structure et des défauts microstructuraux... etc. et non seulement de l'orientation de l'échantillon. L'analyse MQTA pourrait résoudre ceci par la normalisation.

# Annexe 2 - 1



## Annexe 3 - 1

Soit un faisceau incident de vecteur  $\vec{k}_i$  vient diffracter sur un échantillon de centre C, centre de la sphère d'Ewald et de rayon  $1/\lambda$ . Le faisceau diffracté de vecteur  $\vec{k}_s$  est l'intersection, noté P, entre la sphère d'Ewald et la sphère de pôles de centre O et de rayon  $(2\sin\theta)/\lambda$ , et vient marquer le détecteur en un point M(x,y) (Figure 1).



**Figure 1** : Relation entre les différents angles de la sphère d'Ewald et de la sphère des pôles.

On pose  $\kappa$ , l'angle entre le faisceau incident ( $\vec{k}_i$ ) et CH, projection de CM sur le plan équatorial. Soit  $\nu$  l'angle entre  $\vec{k}_s$  et CH, et  $2\theta$  prend la définition usuelle pour un faisceau diffracté. Les vecteurs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_s$  sont définis par les relations suivantes :

$$\vec{k}_i = \frac{1}{\lambda} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \vec{k}_s = \frac{1}{\lambda} \begin{Bmatrix} \sin(\kappa) \cos(\nu) \\ \sin(\nu) \cos(\kappa) \\ \sin(\nu) \end{Bmatrix}$$

Soit  $\vec{S}$ , le vecteur de diffusion :

$$\vec{S} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \frac{1}{\lambda} \begin{pmatrix} \sin(\kappa) \cos(\nu) \\ \sin(\nu) \cos(\kappa) - 1 \\ \sin(\nu) \end{pmatrix}$$

D'après la loi de Bragg on a :  $2d \sin(\theta) = \lambda$

$$\text{Avec : } d = \frac{1}{|\vec{S}|}$$

On en déduit donc, que :

$$2 \sin(\theta) = \lambda |\vec{S}|$$

$$\Rightarrow 4 \sin^2(\theta) = \lambda^2 S^2$$

On peut déduire des équations précédentes, la relation liant l'angle  $2\theta$  à  $\kappa$  et  $\nu$ .

$$4 \sin^2(\theta) = \lambda^2 \left( \frac{1}{\lambda^2} \left( \cos^2(\nu) \sin^2(\kappa) + (\cos(\nu) \cos(\kappa) - 1)^2 + \sin^2(\nu) \right) \right)$$

$$4 \sin^2(\theta) = 2(1 - \cos(\nu) \cos(\kappa))$$

$$\text{On sait que : } \sin^2 x = \frac{1 - \cos(2x)}{2}$$

$$\Rightarrow \cos(2\theta) = \cos(\nu) \cos(\kappa)$$

Autre façon d'obtenir la relation bien connue de trigonométrie sphérique pour les cosinus appliquée à notre cas de figure.

## Bibliographie

---

- Antonelli G-A.**, Perrin B, Daly B-C, Cahill D-G. *MRS bulletin* 31 n\_8, 2006: 607.
- Aouinti M.**, Chateigner D, Gibaud A, Poncin-Epaillard F. "Planar texture developed in plasma treated polypropylene films." *Materials Science Forum*, vol 408-412, 2002: 1579-1584.
- Berman A.**, Addadi L, Weiner S. "Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals a study of intracrystalline proteins." *Nature*, 331, 1988: 546-548.
- Birsan M.**, Szpunar J-A, Tun Z, Root J-H. "Magnetic texture determination using nonpolarized neutron diffraction." *Physical review B*, 1996: vol 53, 10.
- Bonello B.**, Armand F-A, Pradeau J-P, Perez H, Perrin B, Louis G. *J. Appl. Phys.* 86, 1999: 4959.
- Bonello B.**, G Louis, and P Battioni. *Rev. Sci. Instrument* 74, 2003: 889.
- Bouguerra M.**, Samah M, Belkhir M-A, Chergui A, Gerbous L, Nouet G, Chateigner, D, Madelon, R. "Intense Photoluminescence of slightly doped ZnO-SiO<sub>2</sub> matrix." *Chemical Physics Letters* 425, 2006: 77-81.
- Bourgault M.**, Barbut J-M, Ayache M, Chateigner D, Tournier R, Gotor F-J, Bahezre C, Germi P, Pernet M. "Microstructure of textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  prepared by the melted zone in magnetic field: texturation mechanism." *Physica C*, 235-240, 1997: 567-568.
- Bunge H-J.** *Texture Analysis in Materials Science*. London: P.R. Morris Transactions, Butterworth, 1982.
- Bunge H-J.**, Esling C. Germany: Bunge and Esling Ed., DGM, 1982.
- Bunge H-J.**, Wenk H-R, Pannetier J. "Neutron diffraction texture analysis using a 2 $\theta$  position sensitive detector." *Textures and Microstructures* 5, 1982: 153-170.
- Bunge, H-J.**, Siegesmund S, Skrotzki W, Weber K. "Textures of geological materials." *DGM Verlag*, 1994: 399.
- Caglioti G.**, Paoletti A, Ricci F-P. *Nuclear Instrumentation* 3, 1958: 223-228.
- Chateigner D.** *Combined analysis. structure-texture-microstructure-phases stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering*, <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>: Chateigner, D (Ed), 2004.
- Chateigner D.** "Practical experience of BEARTEX, the Berkeley texture package." *International Union of Crystallography Newsletter "Commission on Powder Diffraction"*, 20, 1998: 10-12.
- Chateigner D.** "Reliability criteria in Quantitative Texture Analysis with Experimental and Simulated Orientation Distributions. ." *Journal of Applied Crystallography* 38, 2005: 603-611.
- Chateigner D.**, Wenk H-R, Pernet M. "Orientation analysis of bulk YBCO from incomplete neutron diffraction data." *J. Applied Crystallography*, 30, 1997: 43-48.
- Chateigner D.**, Wenk H-R, Pernet M. "Orientation Distributions of low symmetry polyphase materials using neutron diffraction data: application to a rock composed of quartz, biotite and feldspar. ." *Textures & Microstructures* 33, 1999: 35-43.
- Chateigner D.**, Lutterotti L, Hansen T. "Quantitative phase and texture-analysis on ceramic-matrix composites using Rietveld texture-analysis." *ILL report 97 "Highlights"*, 1998: 28-29.
- Chateigner D.**, Germi T, Pernet M. *Journal of Applied Crystallography* 27, 1994: 278-282.

- Chaud X.**, Bourgault D, Chateigner D, Diko P, Porcar L; Villaume A, Sulpice A, Tournier R. "Fabrication and characterisation of thin-wall YBCO single-domain samples." *Superconductor Science and Technology* 19, 2006: S590-S600.
- Cont L.**, Chateigner D, Lutterotti L, Ricote L, Calzada M-L, Mendiola J. *Ferroelectrics* 267 , 2002: 323-328.
- Couterne J-C**, Cizeron G. *Journal of Applied Crystallography* 4, 1971: 461.
- D'Orbin A.** "Les Bélemnites." *thèse de zoologie, Académie de Paris*, 1846.
- Daillant J.**, Gibaud A. "X-ray and Neutron Reflectivity." *Springer, New York*, 1999: 87–115.
- de Gennes P-G.** *Magnetism* , Vol. 3. New York: G.T.Rado and H.Suhl Eds., Academic Press, 1963.
- Dirac P-A-M.** "On the Theory of Quantum Mechanics." *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 112, #762, 1926: 661—677.
- Du Trémolet de Lacheisserie E.** "Magnétisme (Tome1) - Fondement." *Grenoble Sciences*, 1999: 106.
- Durand L.**, Kircher F, Régnier P, Chateigner D, Pellerin N, Gotor F-J, . Simon P, Odier P. "Orientation of Y2BaCuO5 precipitates during unidirectional solidification of YBa2Cu3O7- $\delta$  under a magnetic field." *Supercond. Sci. Technol.*, 8, 1995: 214-218.
- Eberhart J-P.** "Analyse Structurale et Chimique de Matériaux (diffraction des rayons-X, électrons et neutrons, spectrométrie des rayons-X, électrons et ions, microscopie électronique)." *Eberhart J-P. (Ed), Dunod*, 1989: 614 pages.
- Grahn H-T.**, Maris H-J, Tauc J. *IEEE J. Quantum Electron.* 25, 1989: 2562.
- Gražulis S.**, Chateigner D, Downs R-T, Yokochi A-F-T, Quirós M, Lutterotti L, Manakova E, Butkus J, Moeck P; Le Bail A. "Crystallography Open Database – an open access collection of crystal structures. A tribute to Michael Berndt." *Under review Journal of Applied Crystallography. COD n° 9000965*, 2009: <http://www.crystallography.net/>.
- Guilmeau, E.**, Chateigner D, Noudem J, Ouladdiaf B. "Combined analysis of Bi2223 superconducting bulk materials." *Solid State Phenomena, Vol 105*, 2005: 385-390.
- Guilmeau, E.**, Chateigner D, Noudem J, Funahashi R, Horii S, Ouladdiaf B. "Rietveld texture analysis of complex oxides: examples of polyphased Bi2223 superconducting and Co349 thermoelectric textured ceramics characterization using neutron and X-ray diffraction." *Journal of Applied Crystallography* 38, 2005: 199-210.
- Hearmon R-F-S.** "The elastic constants of crystals and other anisotropic materials." in *Landolt- BGrnstein Tables, III/1a*, pp. 1-154, edited by K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, ( *Elastic Moduli of Cubic Crystals at Room P & T*) (559), 1984: 559.
- Heisenberg W.** "Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik." *Zeitschrift für Physik* 38, 1926: 411–426.
- Heizmann J-J.**, Laruelle C. "Simultaneous measurement of several x-ray pole figures. ." *Journal of Applied Crystallography* 19, 1986: 467-472.
- Herpin, A.** "Théorie du Magnétisme." *Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires*, 1968.
- Kocks U.F.**, Tomé C-N, Wenk H-R. "Texture and Anisotropy." *Cambridge University Press*, 1998: 676.
- Kronmuller H.** *Phys. Status Solid B*, 144 , 1987: 352.
- Legrand B.**, Chateigner D, Perrier de la Bathie R, Tournier R. "Orientation by solidification in a magnetic field : a new process to texture SmCo compounds used as permanent magnets." *J. Magnetism and Magnetic Materials: 173*, 1997: 20-28.
- Legrand B.**, Chateigner D, Perrier de la Bathie R, Tournier R. "Orientation of Samarium-Cobalt compounds by solidification in a magnetic field." *J. of Alloys & Compounds* 275-277, 1998: 660-664.

- Léon F.**, Chateigner D, Ouladdiaf B, Lutterotti L, Zucali M. "Quantitative texture analysis at the D19-ILL beamline using a 120° curved area position sensitive detector." 2009.
- Lin H-N.**, Stoner R-J, Maris H-J, Harper J-M-E, Cabral C, Halbout J-H, Rubloff G-W. *Appl. Phys. Lett.* 61, 1992: 2700.
- Linningston J-D.** *J Appl. Phys*, Vol. 53, 3, 1977: 1350.
- Lovesey S-W.** *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Oxford: Clarendon Press, 1984.
- Lutterotti L.**, Matthies S, Wenk H-R. "MAUD (Material Analysis Using Diffraction) : a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more." *National Research Council of Canada, Ottawa*, 1999: 1599-1604. <http://www.ing.unitn.it/~luttero/ma>.
- Mainprice D.**, Humbert M. "Methods of calculating petrophysical properties from lattice preferred orientation data. ." *Surveys in Geophysics 15*, 1994: 575-592.
- Matsuda O.**, Wright O-B, Hurley D-H, Gusev V-E, Shimizu K. *Physical Review Letter* 93, 2004: 095501.
- Matthies S.** "On the reproducibility of the orientation distribution, function of texture samples from pole figures (ghost phenomena). ." *Phys. Stat. Sol. (b)*, 92, 1979: K135-K138.
- Matthies S.**, Chateigner D. 2000.  
[http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/working\\_formulaes.pdf](http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/working_formulaes.pdf).
- Matthies S.**, Vinel G-W. *Physica Status Solidi B 112*, 1982: K111-K114.
- Matthies S.**, Wenk H-R. "Preferred orientation in deformed metals and rocks : an introduction to modern texture analysis." *H-R Wenk editor, Academic Press inc*, 1985: 139-147.
- Matthies S.**, Humbert M. "On the principle of a geometric mean of even-rank symmetric tensors for textured polycrystals. ." *Journal of Applied Crystallography* 28, 1995: 254-266.
- Matthies S.**, Vinel G-W, Helming K. *Standard Distributions in Texture Analysis*. Berlin: vol 1, Ed. Matthies, Akademie Verlag, 1987.
- Matthies S.**, Lutterotti L, Wenk H-R. *J. Apply. Cryst*, 30, 1997: 31.
- Morales M.**, Chateigner D, Fruchart D. "Texture and magneto-crystalline anisotropy analysis of an oriented ErMn<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>C powder sample." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257(2), 2003: 258-269.
- Morales M.**, Chateigner D, Lutterotti L, Ricote J. "X-ray Combined QTA using a CPS applied to a ferroelectric ultrastructure." *Materials Science Forum* 408-412, 2002: 113-118.
- Morales M.**, Artigas M, Bacmann M, Fruchart D, Skolozdra R, Wolfers P. "Comparison of the magnetic properties of ErMn<sub>12-x</sub>Fe<sub>x</sub> series with their related hydrides and carbides." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 196, 1999: 703-704.
- Morale M.**, Laffez P, Chateigner D, Vickridge I. "Characterisation of lanthanum lithium titanate thin films deposited by radio frequency sputtering on [100]-oriented MgO substrates." *Thin Solid Films*, 2002: 119-128.
- Morawiec A.** "Orientations and Rotations: computations in crystallographic textures." *Morawiec (Ed.). Springer*, 200p., 2004.
- NouDEM J-G.** Beille J, Beaunon E, Bourgault D, Chateigner D, Germe P, Sulpice A, Tournier R. "Magnetic melt texturation combined with hot pressing applied to superconducting ceramics Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223)." *Supercond. Sci. Technol*, 8, 1995: 558-563.
- NouDEM J-G.**, Beille J, Bourgault D, Chateigner D, Tournier R. "Bulk textured Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223) ceramics by solidification in a magnetic field." *Physica C*, 264, 1996: 325-330.
- Pawlik K.** *Materials Science Forum* 133-136, 1993: 151-156.

## Bibliographie

- Pézeril T.** "Génération et détection d'ondes acoustiques transverses picosecondes : Théories et Expériences." *Thèse de physique, Université du Maine, le Mans*, 2005: <http://tel.archivesouvertes.fr/tel-00011291/fr/>.
- Pézeril T.**, Ruello P; Gougeon S; Chigarev N; Mounier D; Breteau J-M; Picart P; Gusev V. "Generation and detection of plane coherent shear picosecond pulses by lasers : experiment and theory." *Phys. Rev. B* 75, 2007: 174307.
- Pézeril T**, Léon F; Chigarev N; Leduc H; Riter C; Ecolivet C; Chateigner D; Ruello P; Gusev V. "Picosecond ultrasonics in inhomogeneous medium." *APS*, 2007: 123-QED.
- Popa N-C.** "Texture in Rietveld refinement." *Journal of Applied Crystallography* 25, 1992: 611-616.
- Richard D.**, M Ferrand, and G-J Kearley. "The LAMP book." 1995: [wwwold.ill.fr/Computing/resources/software/lamp/](http://wwwold.ill.fr/Computing/resources/software/lamp/).
- Ricote J.**, Chateigner D. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 38[6], 1999: 587-591.
- Ricote J.**, Chateigner D, Morales M, Calzada M-L, Wiemer C. *thin films solid* 450 , 2004: 128-133.
- Rietveld H-M.** *Acta Cryst*, 22, 1967: 151.
- Rodriguez J.** "Fullprof." 2003: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>.
- Rossat-Mignod J.** *Method of Experimental Physics, Vol. 23 Neutron Scattering Part C.* K.Sköld and D.L.Price Eds, Academic Press, 1987.
- Schaeben, H.** *Journal of Applied Physics* 69(3), 1991a: 1320-1329.
- Schaeben, H.** "Determination of complete ODF using the maximum entropy method. In "Advances and applications of quantitative texture analysis." *Bunge H.-J., Esling C. Eds, DGM, Oberursel, Germany*, 1991: 109-118.
- Schaeben H.** "Entropy Optimisation in quantitative texture analysis." *Journal of Applied* , 1988: 2237 .
- Scherrer, P.** *Gött. Nachr.* 2, 1918: 98-100.
- Siegesmund S.**, Helming K, Kruse R. "Complete texture analysis of a deformed amphibolite: comparison between neutron, diffraction and U-stage data." *Journal of Structural Geology*, 16 (1), 1994: 131-42.
- Tas G.**, Loomis J-J, Maris H-J, Bailes A-A, Seiberling L-E. *Appl. Phys. Lett.* 72, 1998: 2235.
- Tas G.**, Stoner R-J, Maris H-J, Rubloft G-W, Oehrlein G-S, Halbout J-M. *Appl. Phys. Lett.* 61, 1992: 1787.
- Tenaud P.** "Thèse de l'Université J-Fourier, Grenoble, ." 1988.
- Thomsen C.**, Grahn H-T, Maris H-J, Tauc J. *Phys. Rev. B* 34, 1986: 4129.
- Thomsen C.**, Strait J, Varcling Z, Maris H-J, Tauc J, Hauser J. *Phys. Rev. Lett.* 53, 1984: 989.
- Ullemeyer K.**, Spalthoff P, Heinitz J, Isakov N-N, Nikitin A-N, Weber K. "The SKAT texture diffractometer at the pulsed reactor IBR-2 at Dubna: experimental layout and first measurements. ." *Nucl. Instrum. Methods in Physics Research A*, 412, 1998: 80-88.
- Vendetti J.** "The Cephalopoda." *Museum of paleontology, University of California, Berkeley*. 2006. <http://www.ucmp.berkeley.edu/taxa/inverts/mollusca/cephalopoda.php>.
- Wcislak L.**, Bunge H-J, Nauer-Gerhardt C-U. "X-ray diffraction texture analysis with a position sensitive detector." *Zeitschrift für Metallkunde* 84(7), 1993: 479-493.
- Wenk H-R.** "Preferred orientation in deformed metals and rocks: an introduction to modern texture analysis." *H.R. Wenk editor, Academic Press inc.*, 1985.
- Wen, H-R.** "Standard project for pole figure determination by neutron diffraction ." *J. Appl. Cryst.*, 24, 1991: 920-927.
- Wenk H-R.**, Larson A-C, Vergamini Ph-H, Schultz A-J. "Time-of-flight measurements of pulsed neutrons and 2d detectors for texture analysis of deformed polycrystals." *J. Appl. Phys.*, 70, 1991: 2035-2040.

## Bibliographie

- Wenk H-R.**, Matthies S, Lutterotti L. *Mat Sci Forum*, vol 157-162, 1994: 473.
- Wenk H-R.**, Matthies S, Donovan J, Chateigner D. *Journal of Applied Crystallography* 31, 1998: 262-269.
- Will G.**, Merz P, Schäfer W, Dahms M. "Application of position sensitive detectors for neutron diffraction texture analysis of hematite ores. ." *Advances in X-ray Analysis* 33 Barrett C.S. et al. (Ed.) Plenum Press, New-York, 1990: Barrett C.S. et al. (Ed.) Plenum Press, New-York, 277-283.
- Zucali M.**, Chateigner D, Dugnani M, Lutterotti L, Ouladdiaf B. "Quantitative texture analysis of glaucophanite deformed under eclogite facies conditions (Sesia-Lanzo Zone, Western Alps): comparison between X-ray and neutron diffraction analysis." *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current Status and Future Perspectives*, de Meer S., Drury M.R., de Bresser J.H.P., Pennock G.M. Eds., Geological Society, London Special Publications 200, 2002: 239-253.
- Zucali M.**, Dugnani M, Chateigner D, Ouladdiaf B. "Quantitative Textural Analysis of geological low-symmetry materials: amphiboles from the Sesia-Lanzo zone (Italy)." *ILL Highlights*, 2001: 54-55.

---

## **Développement de l'analyse quantitative de texture utilisant des détecteurs bidimensionnels : application à la texture magnétique.**

---

La détermination de la structure cristalline d'un échantillon nécessite la prise en compte de son caractère anisotrope et du même coup l'analyse quantitative de texture devient de plus en plus importante. Ce type d'analyse a recours à la mesure de figures de pôles par diffraction de RX ou de neutrons, et à l'affinement des ODF. Couplée à d'autres types d'analyse (microstructure, contraintes résiduelles ...) utilisant les mêmes diagrammes de diffraction, l'analyse du profil global incluant l'analyse texturale à pris le nom d'analyse combinée.

Ce travail détaille les mesures d'analyse combinée, pour des expériences de diffraction X et de neutrons. Nous appliquons l'analyse combinée par diffraction X à la détermination des vitesses de propagation d'ondes élastiques générées par excitation photoacoustique picoseconde, dans des films d'or texturés. L'évolution technologique a permis le développement de détecteurs 2D, réduisant considérablement les temps de mesures neutroniques. Nous développons l'analyse combinée et la calibration associée sur le détecteur CAPS de l'instrument D19, qui réduit les temps d'acquisition et permet de développer l'analyse quantitative de texture magnétique, pour mettre en évidence la réorientation des moments magnétiques sous champ modéré (~0,3 T).

Ce mémoire est finalement consacré à l'étude de l'analyse MQTA, qui caractérise les matériaux magnétiques en termes de distribution macroscopique de l'orientation des moments, et étudie comment le signal magnétique résultant est lié aux cristallites et aux microstructures de l'échantillon. Nous détaillons ici l'aspect théorique de l'analyse MQTA, et illustrons son application sur un échantillon de fer doux.

---

## **Development of quantitative texture analysis using two-dimensional detectors : application to magnetic texture analysis.**

---

The structural determination of a sample requires to take account of its anisotropic nature and quantitative texture analysis (QTA) then becomes increasingly important. QTA relies on pole figure measurements, using X-ray or neutron diffraction, and on ODF refinement. It is resolved ideally using Whole-Powder-Pattern analyses, including microstructure, residual stresses, ... and structure, called "Combined Analysis".

The present work is devoted to the study of Magnetic Quantitative Texture Analysis (MQTA), which characterizes magnetic moment distributions of magnetic materials, and investigates the links between magnetic signals, crystallites and microstructures.

We first present how Combined Analysis can be used efficiently to determine the elastic wave velocities generated by picoseconds photoacoustic excitation, in textured gold films, using CPS detectors and x-rays. However, to target MQTA, weak neutron magnetic difference signals have to be measured using more efficient strategies. We then developed MQTA using the 2D Curved CPS detector of D19, which reduces greatly neutron acquisition times. In a second part we calibrate the new line on standards, and treat localization corrections.

The third part is the core of the work and corresponds to MQTA. A magnetic sample holder allowing a fixed applied magnetic field with respect to the sample (which rotates in the Eulerian cradle) has been developed, using as for testing the methodology only a developed field of ~0.3 T at the sample. MQTA theory is then developed, with specific emphasis on total magnetic scattering pole figures and polarization pole figures. Illustration of MQTA application on a soft iron sample is shown.

---

**Mots Clés :** texture (Cristallographie), Magnétisme, Diffraction des neutrons, Diffraction des rayons-X, Calcite, Calibration, Cristallographie.

---

Milieux denses, matériaux et composants

---

Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, 6, boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France.  
Institut Laue Langevin, 6, rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

---