gen 20106718

50376
1995
311

n° d'ordre : 1656

50376
1995
311

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement
UFR de Physique

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Olivier RICHARD

ETUDE STRUCTURALE DE NITRURES DE FER PAR MICRODIFFRACTION ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE EN FAISCEAU CONVERGENT

UNIVERSITE DES S. et Techn. LILLE BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE

Soutenue le 19 Décembre 1995

Commision d'examen

J. FOCT	Professeur, USTL
C. ESNOUF	Professeur, INSA Villeurbanne, Rapporteur
R. PORTIER	Professeur, ENSCP, Rapporteur
J. VAN LANDUYT	Professeur, EMAT RUCA, Université d'Anvers
J. P. MORNIROLI	Professeur, ENSCL, Directeur de thèse

à mes parents,
à mon frère,

à mes amis,
à la joyeuse équipe de randonneurs.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique (URA CNRS 234) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur J. Foct. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma thèse.

Que Messieurs les Professeurs C. Esnouf et R. Portier, rapporteurs de cette thèse, trouvent ici l'expression de ma gratitude. Je remercie vivement R. Portier qui m'a accueilli plusieurs fois à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. Van Landuyt qui a examiné attentivement ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. P. Morniroli qui a dirigé ce travail pour sa grande disponibilité et l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude. Nos discussions m'ont permis d'accroître mes connaissances en cristallographie et en diffraction électronique. Ses nombreux conseils ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie les membres permanents du laboratoire, enseignants et administratifs, qui par leurs encouragements m'ont aidé et soutenu.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier les étudiants du laboratoire, doctorants et non doctorants, avec qui j'ai collaboré.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 5

I) Généralités : diffraction électronique. 11

I.1) Diffraction et construction d'Ewald.
I.2) Diffraction électronique en faisceau parallèle. 13
I.2.1) Obtention du cliché de diffraction.
I.2.2) Construction d'Ewald. 17
I.3) Diffraction électronique en faisceau convergent. 21
I.3.1) Obtention du cliché de diffraction.
I.3.2) Construction d'Ewald.
I.4) Microdiffraction. 23
I.5) Ligne de Kikuchi. 25

II) Détermination du groupe spatial d'une structure cristallographique. 33

II.1) Introduction.
II.2) Première étape : Obtention d'informations structurales à partir de clichés de microdiffraction.
II.2.1) Les différentes symétries d'un cliché de microdiffraction.
II.2.2) Détermination du système cristallin. 35
II.2.3) Détermination du mode de Bravais et des plans de glissement. 39
II.2.3.1) Mode de Bravais.
II.2.3.2) Plans de glissement. 41
II.2.4) Identification du symbole partiel d'extinction. 43
II.2.5) Axes hélicoïdaux. 45
II.3) Seconde étape : détermination de la classe de symétrie. 47
II.3.1) Introduction.
II.3.2) Méthode proposée par Buxton et. al.. 51
II.3.3) Méthode "multifaisceaux"préconisée par Tanaka et. al.. 55
II.3.4) Méthode proposée par Morniroli et Steeds.

III) Etude bibliographique des nitrures de fer. 65

III.1) Introduction.
III.2) Phase α.
III.3) Phase γ. 67
III.4) Phase γ'-Fe_4N. 69
III.5) Phase ε. 71
III.6) Phase ζ-Fe_2N. 75
III.7) Martensite. 76
III.8) Phase α''-$Fe_{16}N_2$. 77

IV) Etude structurale de cinq phases du diagramme fer - azote. 85

IV.1) Préparation des échantillons.
IV.2) Notation des miroirs. 89
IV.3) Etude de la phase γ. 91
IV.3.1) Détermination du système cristallin.
IV.3.2) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.
IV.3.3) Détermination de la classe de symétrie. 95
IV.4) Etude de la phase γ'. 99
IV.4.1) Détermination du système cristallin.
IV.4.2) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.
IV.4.3) Détermination de la classe de symétrie. 101
IV.5) Etude de la phase ε-Fe_3N. 103
IV.5.1) Détermination du système cristallin.
IV.5.2) Détermination des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.
IV.5.3) Détermination des paramètres de la maille. 107
IV.5.4) Détermination de la classe de symétrie.
IV.6) Etude de la phase ε-Fe_4N. 109
IV.6.1) Détermination du système cristallin.
IV.6.2) Détermination des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.
IV.6.3) Détermination des paramètres de la maille. 113
IV.6.4) Détermination de la classe de symétrie.
IV.7) Etude de la phase ζ-Fe_2N. 117
IV.7.1) Détermination du système cristallin.
IV.7.2) Détermination des paramètres de la maille.
IV.7.3) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction. 121

V) Caractérisation des nitrures de fer obtenus par mécanosynthèse. 131

V.1) Introduction.
V.2) Préparation des échantillons.
V.3) Etude de ε-Fe_4N. 135
V.4) Etude de Fe_5N, Fe_6N et Fe_8N. 137
V.5) Conclusion. 138

CONCLUSION 143

ANNEXES 147

INTRODUCTION

INTRODUCTION

En raison de leurs excellentes propriétés magnétiques, les nitrures de fer sont des matériaux très prometteurs pour l'industrie électronique. Comme les propriétés magnétiques de ces nitrures sont directement liées à leur structure cristallographique, une étude structurale complète est nécessaire.

Les nitrures de fer examinés dans cette étude ont été obtenus par deux procédés de synthèse différents :

- la nitruration gazeuse de fines feuilles de fer pur ; elle a permis la synthèse des différentes phases du diagramme fer-azote.

- la mécanosynthèse. C'est une technique récente de synthèse qui a permis d'obtenir des échantillons nanocristallins de nitrures de fer.

Jusqu'à présent, les phases du diagramme fer-azote ont fait l'objet d'études structurales essentiellement réalisées par diffraction des rayons X.

En revanche, très peu d'études ont été consacrées à la structure cristallographique des nitrures obtenus par mécanosynthèse.

Nous avons donc examiné ou réexaminé la structure de ces nitrures à l'aide de techniques récentes de diffraction électronique. Ces techniques permettent une analyse structurale à l'échelle microscopique et nanoscopique. Elles sont donc tout à fait bien adaptées à l'examen des nitrures préparés par mécanosynthèse.

En 1927, Davisson et Germer réalisent la première expérience de diffraction électronique et vérifient ainsi l'hypothèse de de Broglie (1925) concernant la dualité onde - particule.

Pendant longtemps, seule la technique de diffraction électronique "en aire sélectionnée" a été utilisée. Dans cette technique, la zone diffractante de l'échantillon est relativement importante ; son épaisseur n'est pas constante et les plans diffractants ne sont pas orientés exactement de la même façon par rapport au faisceau incident. Le cliché de diffraction ainsi obtenu est un cliché "moyenné". En outre, le comportement des électrons est dynamique.

L'intensité des réflexions est perturbée par les phénomènes de multiple diffraction et ne peut donc être reliée de façon directe au facteur de structure. Seuls le système cristallin et le réseau de Bravais peuvent être raisonnablement déduits de ces clichés. Le groupe spatial et la classe de symétrie ne peuvent être déterminés. De plus, les paramètres réticulaires obtenus sont relativement peu précis. Pour toutes ces raisons, la diffraction électronique en aire sélectionnée n'est pas adaptée à la détermination des structures cristallographiques.

En 1939, Kossel et Mollenstedt réalisent les premières expériences de diffraction électronique en faisceau convergent. Grâce au développement des microscopes analytiques, cette technique connaît depuis une vingtaine d'année un essor important. Les clichés de diffraction en faisceau convergent sont constitués de disques à l'intérieur desquels des informations sont présentes. La taille de la zone diffractante est directement liée à la taille du faisceau incident. Elle est de l'ordre du nanomètre, si bien que le cliché obtenu n'est plus un cliché "moyenné", mais un cliché "cristallographiquement pur". La mesure des intensités des réflexions et la détermination des symétries du cliché deviennent possibles et permettent la détermination de la classe de symétrie du cristal. Cependant, cette technique de diffraction nécessite que l'échantillon soit constitué de cristaux relativement gros contenant peu de défauts. De nombreux échantillons "réels" sont peu adaptés à cette technique de diffraction.

Nous préconisons d'utiliser, dans ce cas là, la microdiffraction électronique. C'est une technique dérivée de la diffraction en faisceau convergent qui donne des clichés constitués de disques quasi-ponctuels. Une étude systématique par microdiffraction permet la détermination du système cristallin, du réseau de Bravais, des plans de glissement et des axes hélicoïdaux. Elle conduit ainsi à quelques possibilités de groupes spatiaux. Pour mener à bien cette étude, les clichés de diffraction doivent impérativement contenir des réflexions provenant des zones de Laue d'ordre supérieur. Comme celles-ci ne sont jamais présentes sur les clichés de microdiffraction des nitrures de fer, nous avons développé une solution pratique et originale afin d'obtenir ces zones de Laue.

Les généralités concernant la diffraction électronique en faisceau parallèle et en faisceau convergent sont présentées dans le chapitre I.

Le chapitre II traite de la méthodologie employée pour déterminer le groupe spatial d'une structure cristalline par microdiffraction électronique et diffraction électronique en faisceau convergent.

L'étude bibliographique concernant la structure des nitrures de fer déterminée par diffraction des rayons X fait l'objet du chapitre III.

Le chapitre IV concerne la détermination du groupe spatial de cinq phases du diagramme fer-azote, γ-Fe-N, γ'-Fe_4N, ε-Fe_3N, ε-Fe_4N et ζ-Fe_2N, par microdiffraction électronique et diffraction électronique en faisceau convergent.

La structure cristallographique de quatre nitrures de fer, ε-Fe_4N, α-Fe_5N, α-Fe_6N et α'''-Fe_8N, synthétisés par mécanosynthèse est déterminée par microdiffraction électronique. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE I

I) GENERALITES : DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

I.1) Diffraction et construction d'Ewald.

Le phénomène de diffraction des rayons X, des neutrons ou des électrons peut être expliqué à l'aide de la construction géométrique d'Ewald. Cette construction est constituée d'une sphère, centrée sur le cristal diffractant, de rayon égal à l'inverse de la longueur d'onde du rayonnement utilisé (rayons X) ou du rayonnement associé aux particules en mouvement (neutrons, électrons). En effet, de Broglie a montré en 1924 qu'à toute particule en mouvement correspondait une onde associée de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v}$$

où h est la constante de Planck, m la masse de la particule et v sa vitesse.

Le faisceau incident interagit avec l'échantillon et se divise en un faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés. L'origine O^* du réseau réciproque associé au réseau direct du cristal diffractant est placée à l'intersection du faisceau transmis et de la sphère. Un faisceau diffracté par une famille de plans réticulaires (hkl) est observé, lorsque le noeud hkl du réseau réciproque est exactement sur la sphère (figure I.1).

Cette construction est équivalente à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans (hkl), θ le demi-angle entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté et λ la longueur d'onde du rayonnement.

En effet, d'après la figure I.1 :

$$\sin\theta = \frac{\frac{1}{2}\left|\vec{g}_{hkl}\right|}{\left|\overrightarrow{OO^*}\right|}$$

Or, $\left|\vec{g}_{hkl}\right| = \frac{1}{d_{hkl}}$ (propriété du réseau réciproque) et par construction $\left|\overrightarrow{OO^*}\right| = \frac{1}{\lambda}$.

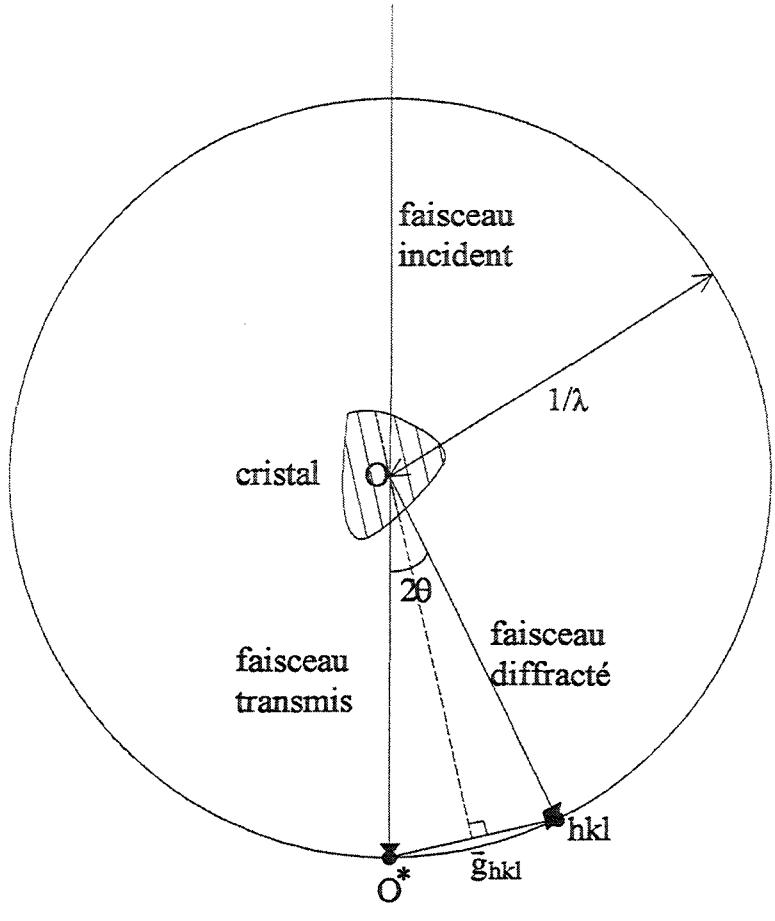


Figure I.1 : Diffraction et construction d'Ewald.

Donc, $\sin\theta = \frac{\lambda}{2\, d_{hkl}}$, ce qui est équivalent à la loi de Bragg énoncée ci-dessus.

Les électrons étant accélérés par une tension de plusieurs dizaines de kilovolts, il faut tenir compte de la correction de la relativité de la masse.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

où m_0 est la masse de l'électron au repos, v sa vitesse et c la célérité de la lumière dans le vide.

La relation de de Broglie devient après introduction des constantes :

$$\lambda = \frac{1{,}226}{\sqrt{E\,(1 + 0{,}979.10^{-6}\,E)}}$$

où E est la tension accélératrice des électrons exprimée en V, λ est alors en nm.

La longueur d'onde associée à ces particules est de l'ordre du millième de nm (0,00197 nm pour une tension accélératrice de 300 kV). La sphère d'Ewald a donc un rayon d'environ 500 nm^{-1}. La distance entre 2 noeuds du réseau réciproque est de l'ordre de 5 nm^{-1}. Le rayon de la sphère d'Ewald est donc environ 100 fois plus grand que la distance entre 2 noeuds du réseau réciproque.

I.2) Diffraction électronique en faisceau parallèle.

I.2.1) Obtention du cliché de diffraction (figure I.2).

Un faisceau d'électrons parallèle interagit avec un échantillon cristallin. Dans un premier temps, considérons qu'une seule famille de plans (hkl) diffracte. Cette hypothèse simplificatrice correspond à la théorie "deux ondes" (un faisceau transmis et un faisceau diffracté).

Une partie du faisceau incident est diffractée selon la loi de Bragg. L'autre partie forme le faisceau transmis. Ces deux faisceaux convergent dans le plan focal image de la lentille objectif où ils donnent naissance à des réflexions ponctuelles.

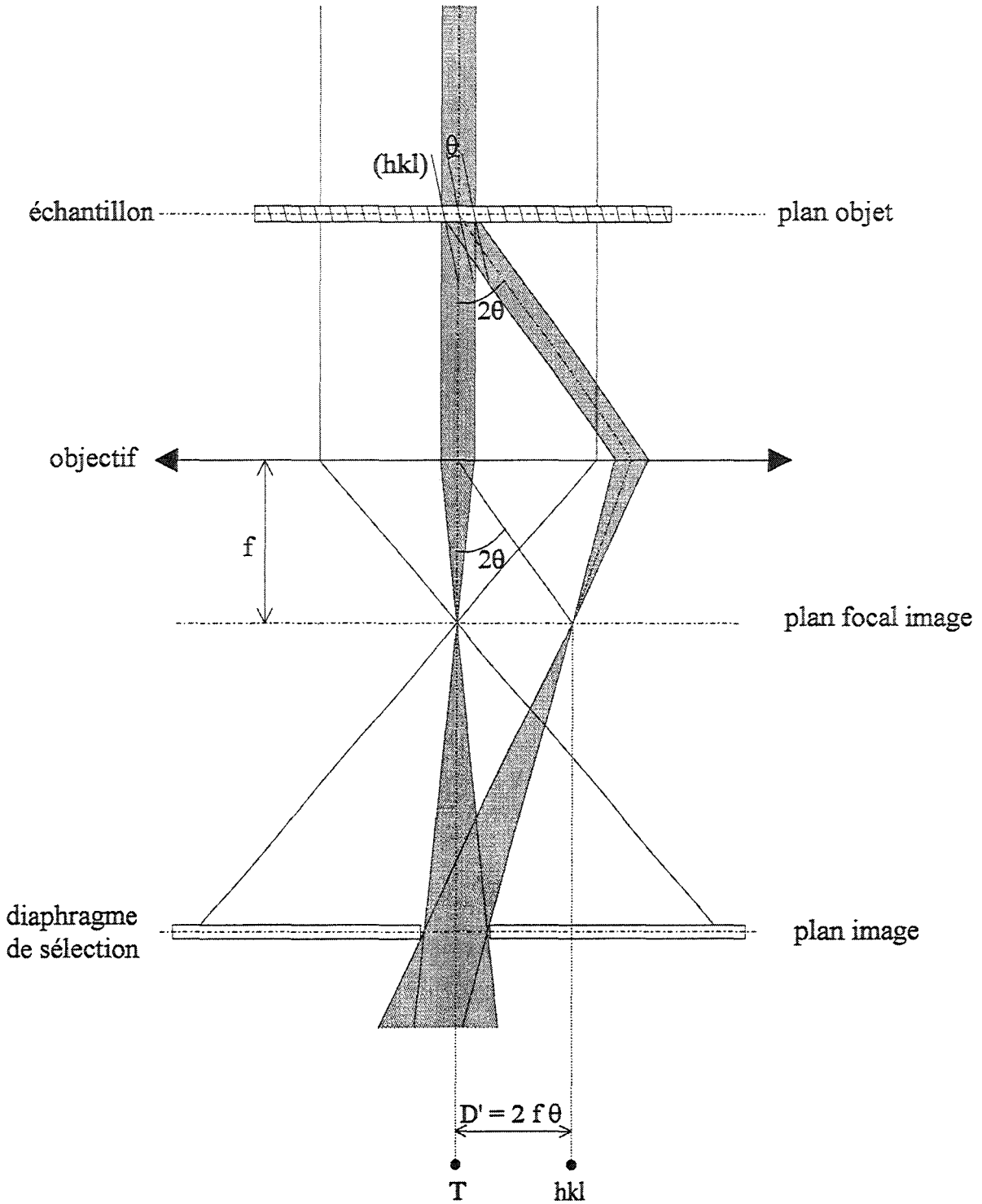


Figure I.2 : Diffraction électronique en faisceau parallèle.

La distance D' entre les réflexions provenant du faisceau transmis et du faisceau diffracté est égale, au niveau du plan focal image de l'objectif, à :

$$D' = f \, tg \, 2\theta \qquad (I)$$

où f est la distance focale de l'objectif.

Le rayonnement électronique ayant une petite longueur d'onde, les angles de diffraction sont petits, donc $tg \, 2\theta \approx 2\theta$ et la relation (I) devient :

$$D' = 2 \, f \, \theta$$

Un système de lentilles magnétiques permet d'agrandir cette image. Sur l'écran du microscope, et donc sur le cliché, cette distance est égale à :

$$D = 2 \, L \, \theta$$

où L est la longueur de caméra.

Les angles entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés étant petits, la relation de Bragg devient :

$$\lambda = 2 \, d_{hkl} \, \theta$$

En éliminant 2θ dans les deux dernières relations mathématiques, la relation suivante permettant d'indexer les clichés de diffraction est obtenue :

$$D \, d_{hkl} = \lambda \, L = K$$

où K est appelée constante de diffraction du microscope.

Le volume de l'échantillon participant à la formation du cliché de diffraction est choisi grâce à un diaphragme de sélection d'aire situé au niveau du plan image de l'objectif. En raison d'aberrations de sphéricité, le diamètre minimal de la zone diffractante imposée par la taille du diaphragme est d'environ 0,5 µm. Il est donc impossible d'obtenir des clichés de diffraction de petites particules ou de précipités.

De plus, la zone diffractante peut comporter des variations importantes d'épaisseur et d'orientation de l'échantillon ce qui conduit à un cliché de diffraction "moyen". De ce fait, aucune information fiable ne peut être déduite de l'intensité des réflexions présentes sur le cliché.

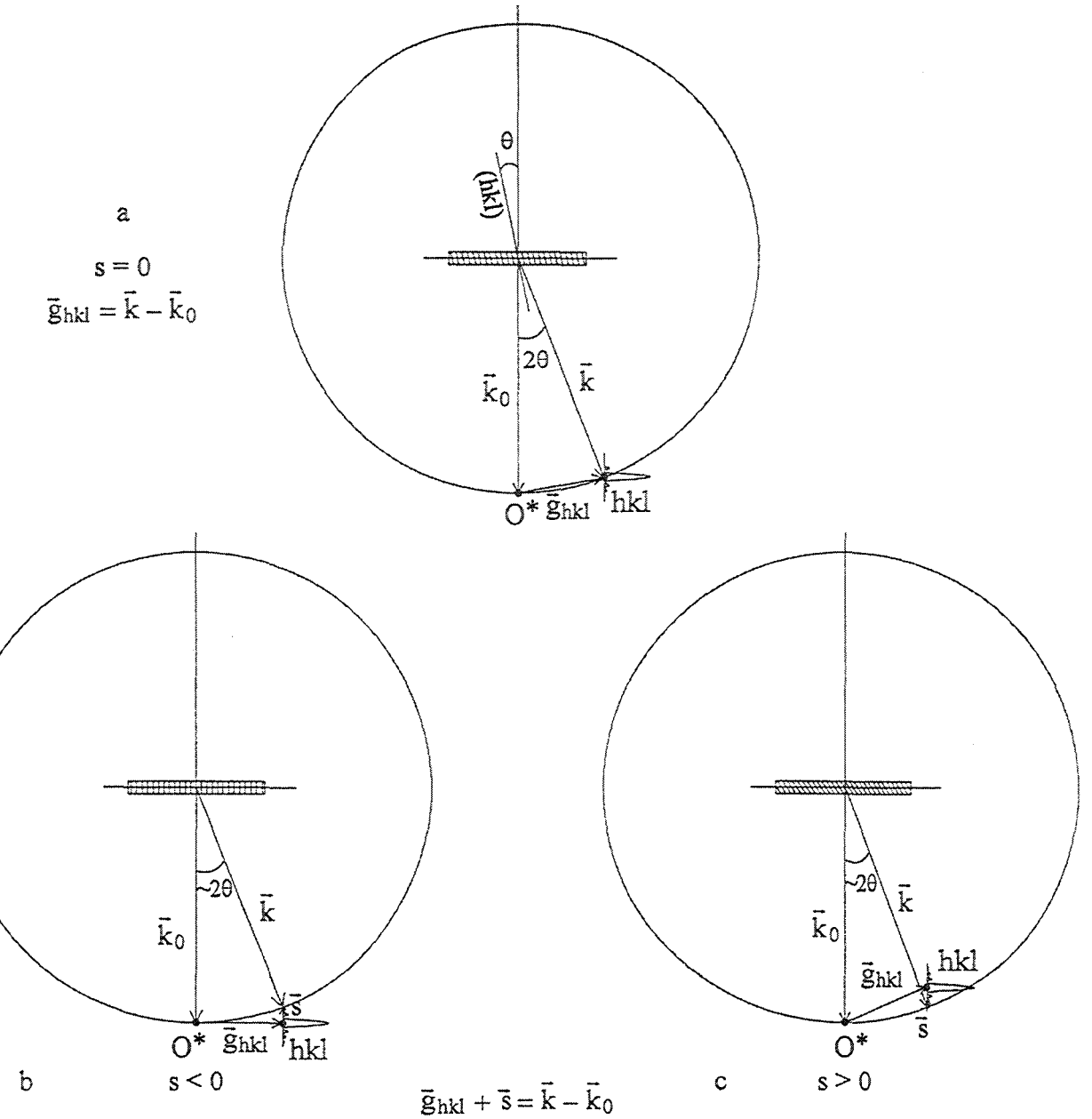


Figure I.3 : Relâchement des conditions de Bragg.
a) s = 0, b) s < 0 et c) s > 0.

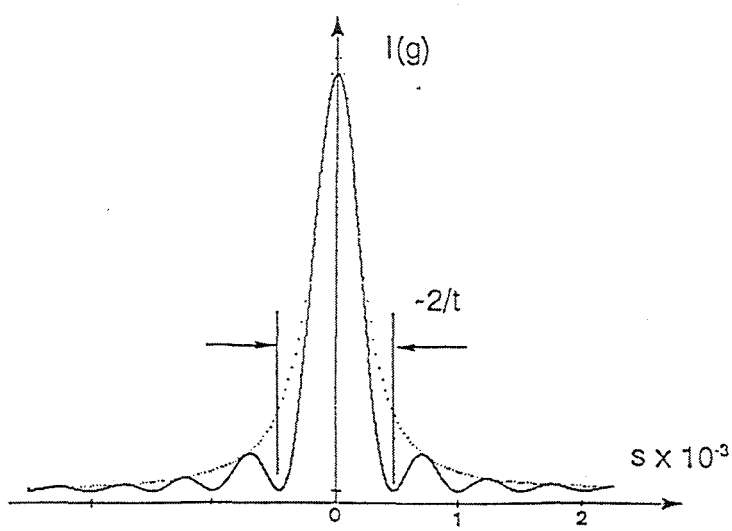


Figure I.4 : Exemple de variation de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à la position de Bragg.

I.2.2) Construction d'Ewald.

De façon générale, le phénomène de diffraction se produit quand un nœud ponctuel du réseau réciproque est exactement en position de Bragg, c'est-à-dire est exactement situé sur la sphère d'Ewald (figure I.3a).

Vectoriellement, cette condition s'écrit :

$$\vec{g}_{hkl} = \vec{k} - \vec{k}_0 \text{ avec } |\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{1}{\lambda}$$

$$\text{et } |\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

où $\vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion des électrons transmis, $\vec{k}$ le vecteur de diffusion des électrons diffractés et $\vec{g}_{hkl}$ le vecteur du réseau réciproque correspondant à la réflexion hkl.

Cette relation est équivalente à la loi de Bragg (cf. démonstration ci-dessus).

En règle générale, à moins que l'échantillon ne soit orienté de façon particulière, aucun nœud du réseau réciproque, excepté l'origine, n'est sur la sphère d'Ewald. Aucun faisceau diffracté ne devrait être observé. C'est ce que l'on constate pour les expériences de diffraction des rayons X et des neutrons.

Les échantillons observés en microscopie électronique par transmission sont des lames minces, ce qui entraîne un relâchement des conditions de Bragg. Les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, mais sont des bâtonnets de longueur inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité, le long du bâtonnet, n'est pas constante. Elle est, en général, maximale au niveau du noeud du réseau réciproque situé au centre du bâtonnet. Le phénomène de diffraction se produit quand un bâtonnet coupe la sphère d'Ewald. Le relâchement des conditions de Bragg est caractérisé par le vecteur $\vec{s}$. La relation précédente devient :

$$\vec{g}_{hkl} + \vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

Par convention, s est positif quand le vecteur est dirigé dans le sens du faisceau électronique. De manière plus explicite, s est positif quand le nœud du réseau réciproque est situé à l'intérieur de la sphère d'Ewald et négatif quand le nœud est à l'extérieur de la sphère d'Ewald (figures I.3b, I.3c).

Il est à noter que l'angle de diffraction est pratiquement identique lorsque l'échantillon est exactement en condition de Bragg ou lorsque celui-ci est légèrement désorienté. Le cliché de diffraction est donc peu modifié. Par contre, l'intensité des réflexions diffractées est très

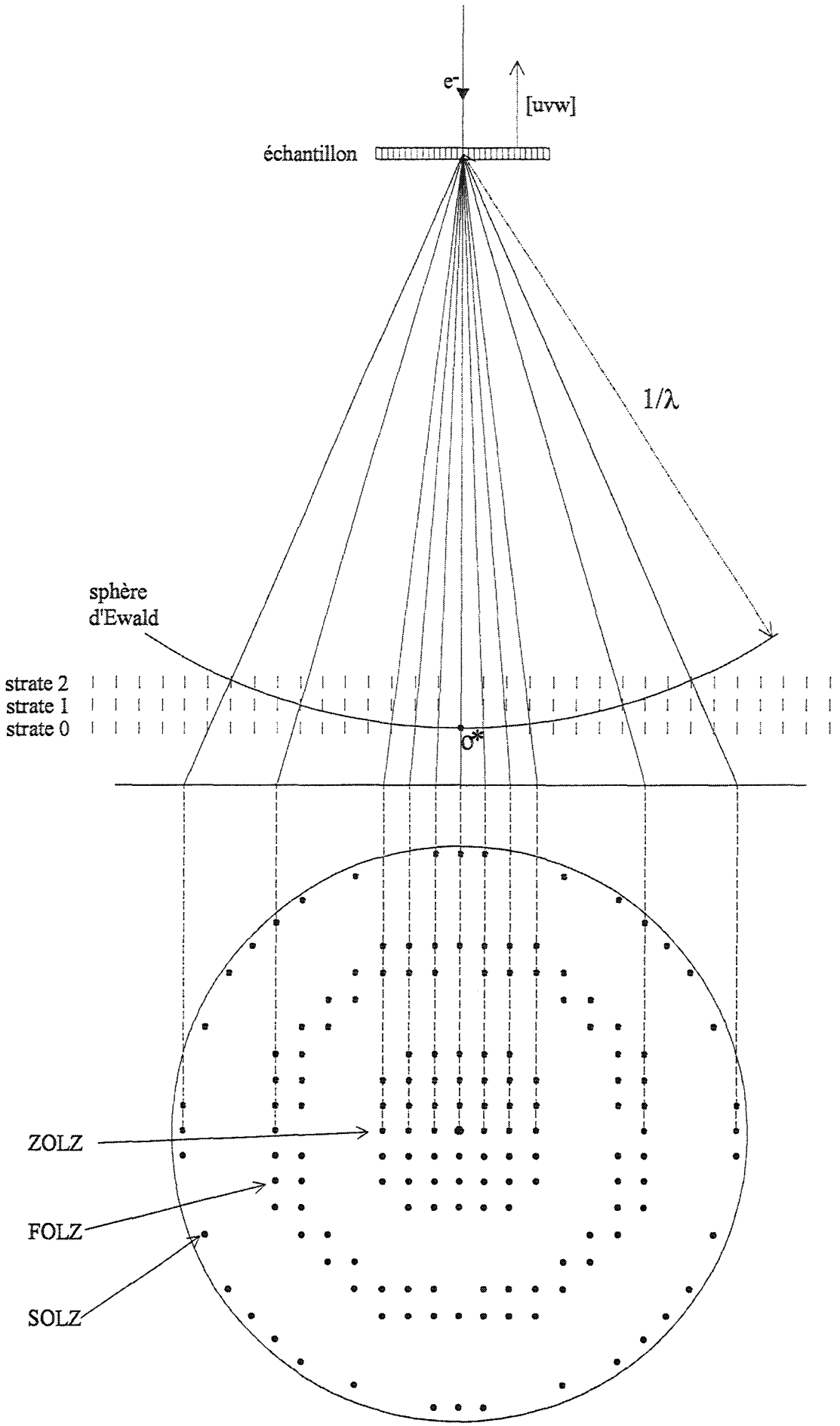


Figure I.5 : Formation des zones de Laue.

sensible à la désorientation de l'échantillon. En effet, les bâtonnets du réseau réciproque n'ayant pas une intensité distribuée de façon homogène sur toute leur longueur, l'intensité de la réflexion varie selon la position du bâtonnet par rapport à la sphère d'Ewald.

L'intensité diffractée varie en fonction de s selon la formule suivante :

$$I(g) = \frac{\pi^2}{t_g^2} \frac{\sin^2(\pi t s')}{(\pi s')^2}$$

avec $$s' = \sqrt{s^2 + \frac{1}{t_g^2}}$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon et t_g la distance d'extinction de la réflexion hkl considérée :

$$t_g = \frac{\pi v_0}{F_{hkl}\, \lambda}$$

où v_0 est le volume de la maille et F_{hkl} le facteur de structure de la réflexion hkl.

La figure I.4 représente un exemple de variation de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à la position de Bragg s.

Lorsqu'un axe de zone [uvw] du cristal étudié est parallèle au faisceau d'électrons, le réseau réciproque est constitué de strates parallèles, équidistantes et orthogonales à cet axe. Les nœuds hkl contenus dans ces strates vérifient la relation :

$$hu + kv + lw = n$$

où n est un entier positif, nul ou négatif appelé ordre de la strate.

La sphère d'Ewald coupe non seulement la strate 0 du réseau réciproque mais également les autres strates (figure I.5). Les réflexions contenues dans la zone proche du faisceau transmis sont dues à l'intersection des nœuds du réseau réciproque de la strate zéro avec la sphère d'Ewald. C'est pourquoi cette zone est appelée zone de Laue zéro ou ZOLZ (Zero Order Laue Zone). Une couronne de réflexions due à l'intersection de la strate une et de la sphère est ensuite observée ; il s'agit de la première zone de Laue ou FOLZ (First Order Laue Zone). La seconde zone de Laue ou SOLZ (Second Order Laue Zone) correspond à l'intersection de la strate 2 avec la sphère d'Ewald et ainsi de suite. L'ensemble de ces couronnes forme les zones de Laue d'ordre supérieur HOLZ (High Order Laue Zones).

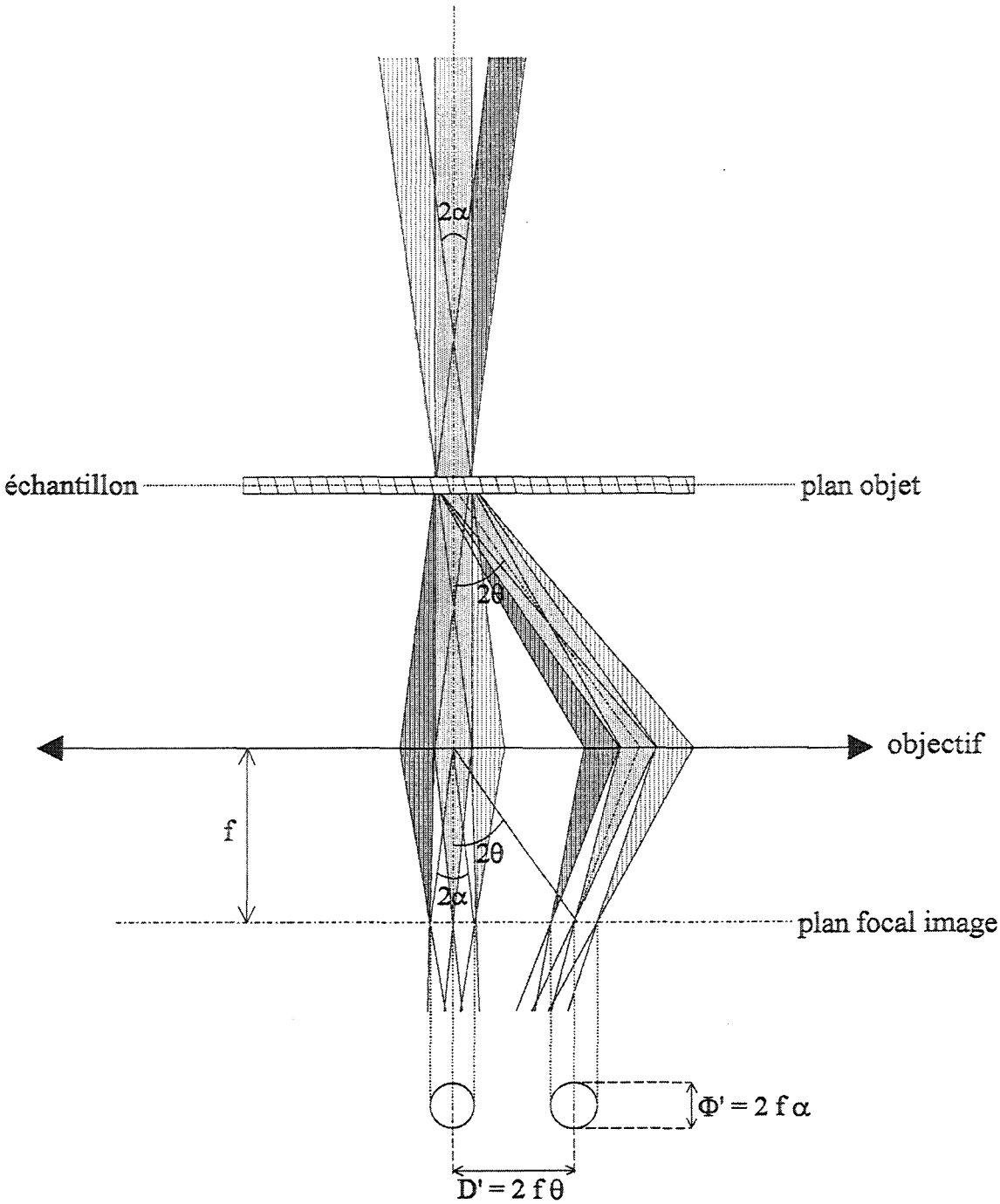


Figure I.6 : Diffraction électronique en faisceau convergent.

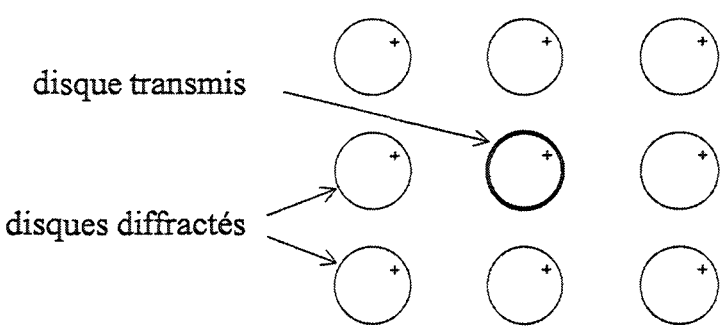


Figure I.7 : Points provenant d'un même faisceau élémentaire contenu dans le faisceau incident convergent sur un cliché de diffraction électronique en faisceau convergent.

I.3) Diffraction électronique en faisceau convergent.

I.3.1) Obtention du cliché de diffraction.

Le faisceau d'électrons incident n'est plus parallèle mais convergent avec un demi-angle de convergence α de l'ordre de 10^{-2} radian (0,5°). La formation du cliché de diffraction est schématisée figure I.6. Sur cette figure, le faisceau incident est décomposé en faisceaux parallèles élémentaires d'orientations comprises entre $-\alpha$ et $+\alpha$. Pour des raisons de clarté, seuls trois faisceaux sont représentés (le faisceau parallèle à l'axe optique, le faisceau $-\alpha$ et le faisceau $+\alpha$).

Chacun de ces faisceaux se comporte indépendamment (faisceaux incohérents) et donne naissance à un faisceau transmis et à un faisceau diffracté. L'ensemble des faisceaux transmis forme un disque transmis dans le plan focal image. L'ensemble des faisceaux diffractés par la famille de plans (hkl) forme un disque diffracté. Les réflexions ne sont plus ponctuelles (diffraction en faisceau parallèle), mais sont des disques dont le diamètre ϕ' dépend du demi-angle de convergence α du faisceau incident :

$\phi' = 2\, f\, \alpha$ dans le plan focal image de l'objectif
$\phi = 2\, L\, \alpha$ sur le cliché.

La distance D' entre le centre du disque transmis et le centre du disque diffracté est la même que celle obtenue pour la diffraction en faisceau parallèle :

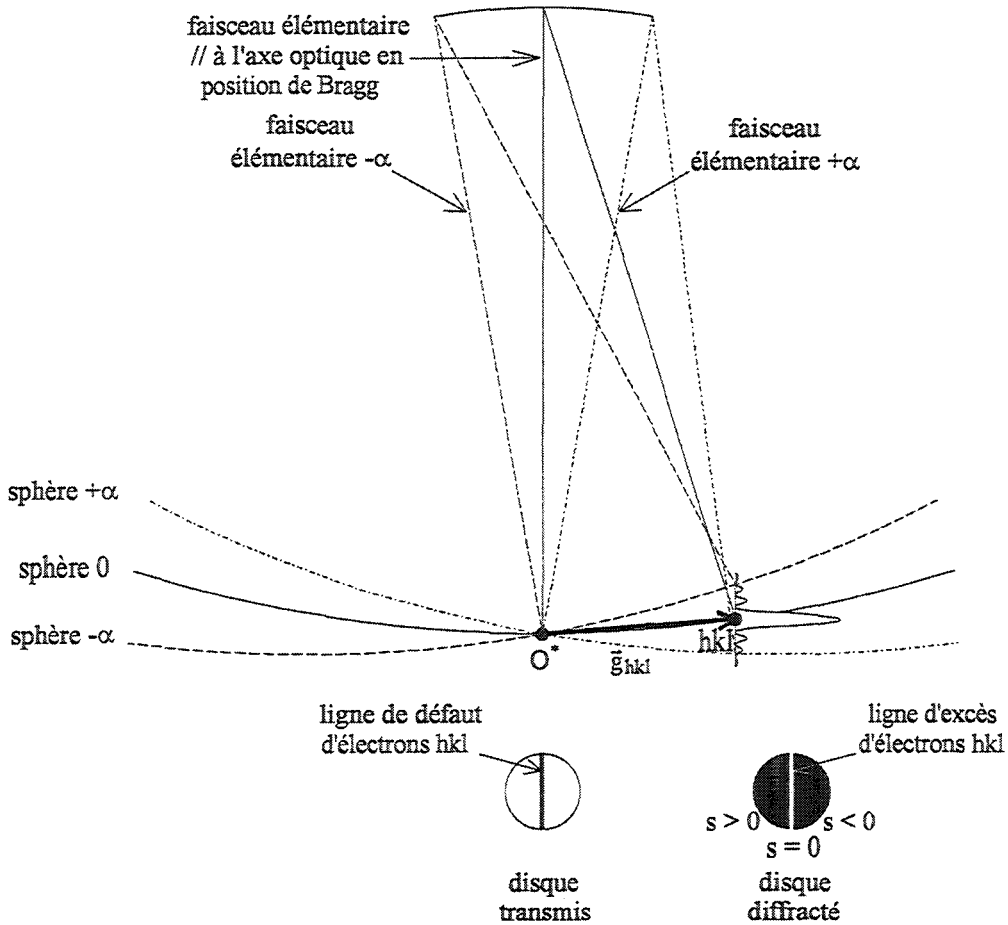
$D' = 2\, f\, \theta$ dans le plan focal image de l'objectif
$D = 2\, L\, \theta$ sur le cliché.

Chacun des points constituant un disque provient d'électrons orientés différemment dans le faisceau incident. Les croix représentées figure I.7 proviennent d'un même faisceau élémentaire contenu dans le faisceau incident.

I.3.2) Construction d'Ewald.

A chaque faisceau élémentaire contenu dans le faisceau convergent incident est associé une sphère d'Ewald. Un ensemble de sphères contenu entre les sphères limites associées au faisceau $+\alpha$ et au faisceau $-\alpha$ est obtenu. Pour des raisons de clarté, seulement trois sphères sont représentées sur la figure I.8a (sphère $-\alpha$, sphère 0, sphère $+\alpha$).

a



b

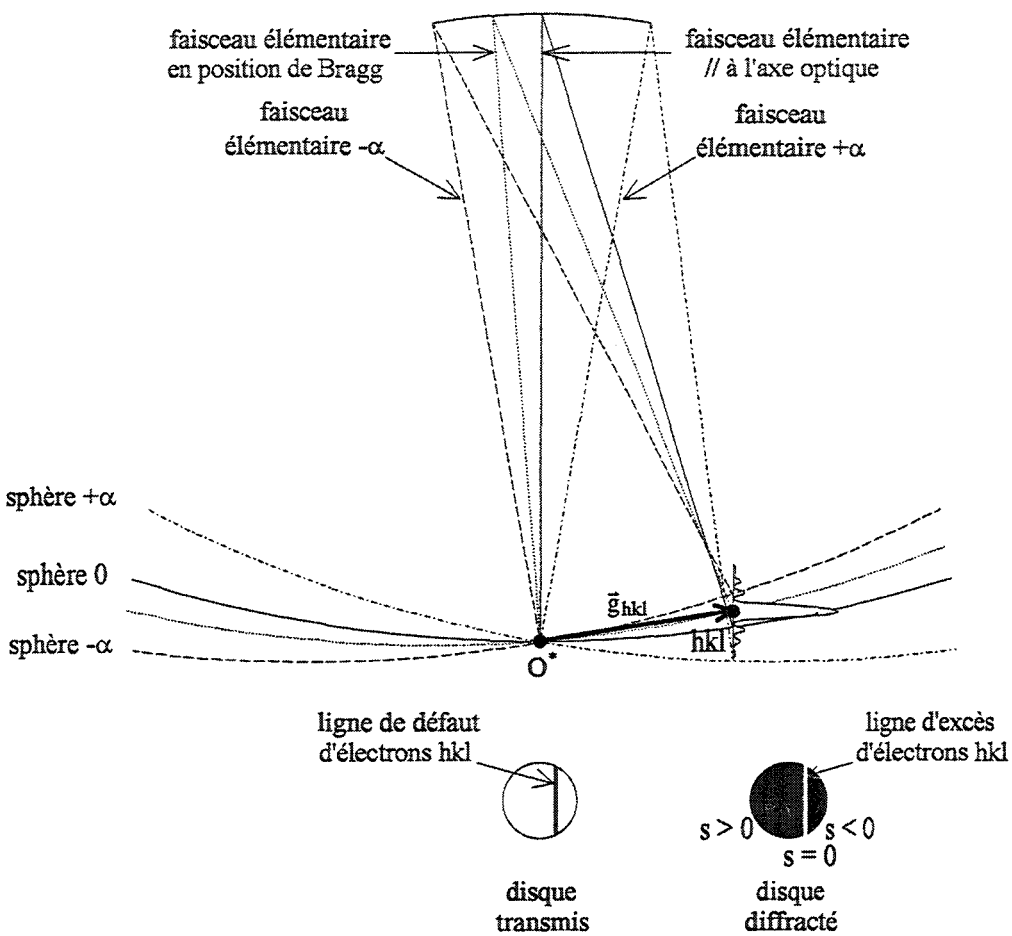


Figure I.8 : Construction d'Ewald, cas de la diffraction électronique en faisceau convergent.
a) Le faisceau élémentaire parallèle à l'axe optique est en position de Bragg.
b) Le faisceau élémentaire en position de Bragg n'est pas parallèle à l'axe optique.

A l'intérieur de chacun des disques diffractés le vecteur $\vec{s}$ varie. Une variation d'intensité est donc observée à l'intérieur des disques. Le maximum d'intensité diffractée est observé pour les faisceaux situés en position exacte de Bragg (s = 0). Une ligne claire d'excès d'électrons est donc observée dans le disque diffracté hkl. Les électrons ayant servi à former cette ligne proviennent des faisceaux incidents élémentaires en position exacte de Bragg. Les faisceaux transmis correspondants sont affaiblis et une ligne sombre de défaut d'électrons parallèle à la ligne d'excès est simultanément observée dans le faisceau transmis. Cette ligne sombre est indexée hkl.

La position de ces couples de lignes d'excès et de défaut est très sensible à l'orientation de l'échantillon. Elle dépend de la position des bâtonnets du réseau réciproque par rapport aux sphères d'Ewald comme cela est représenté sur la figure I.8. Les deux lignes passent exactement par le centre des disques diffractés et transmis lorsque le faisceau incident élémentaire parallèle à l'axe optique se trouve en position exacte de Bragg (figure I.8a). Lorsque le faisceau élémentaire en position de Bragg n'est plus parallèle à l'axe optique, les deux lignes d'excès et de défaut sont déplacées dans les disques (figure I.8b).

Lorsqu'un axe de zone [uvw] du cristal étudié est parallèle à la génératrice du faisceau d'électrons convergent, les lignes d'excès observées dans les zones de Laue d'ordres supérieures sont appelées lignes HOLZ (figure I.9). Dans le faisceau transmis, les lignes HOLZ de défaut correspondantes sont observées. La figure I.9 présente la formation des lignes HOLZ dues à la première zone de Laue. Le même phénomène se produit pour les autres zones de Laue. La position des lignes HOLZ dans le disque transmis dépend de la position des bâtonnets du réseau réciproque par rapport aux sphères d'Ewald. Les lignes HOLZ présentes à l'intérieur du disque transmis permettent la mesure précise des paramètres réticulaires.

Les échantillons adaptés à cette technique doivent contenir peu de défaut et avoir une épaisseur adaptée pour que les informations présentes dans les disques soient visibles et utilisables. Beaucoup d'échantillons donnent des clichés de diffraction en faisceau convergent qui ne contiennent pas suffisamment d'informations. Dans ces conditions, on peut utiliser la microdiffraction.

I.4) Microdiffraction.

C'est un cas particulier de la diffraction en faisceau convergent. Le faisceau d'électrons incident est convergent mais le demi-angle de convergence est beaucoup plus faible que précédemment (~10^{-4} rad) (figure I.10).

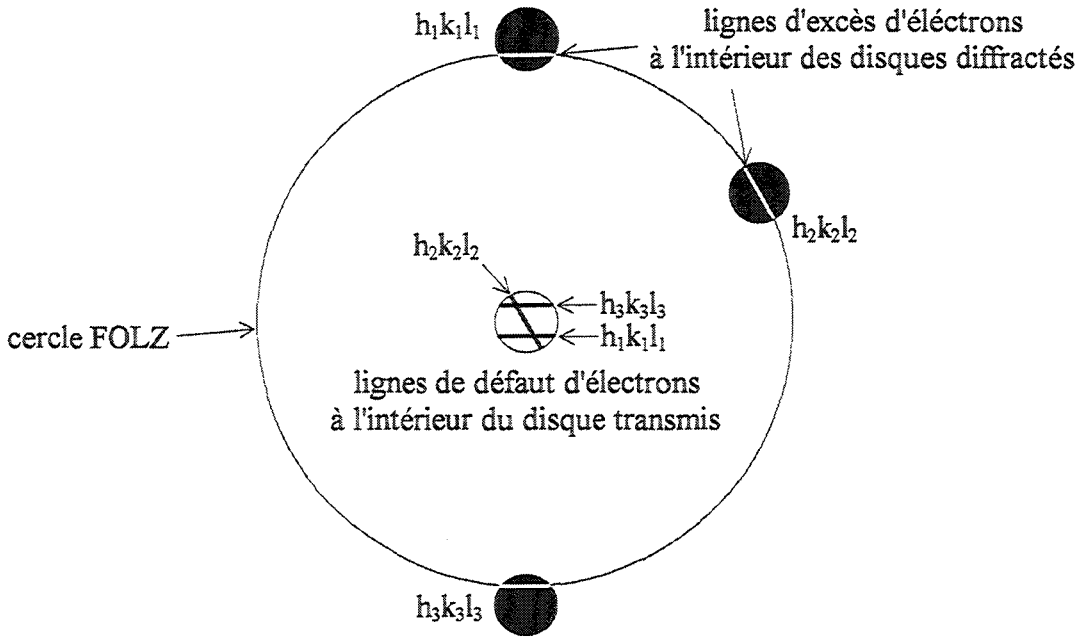


Figure I.9 : Formation des lignes HOLZ.

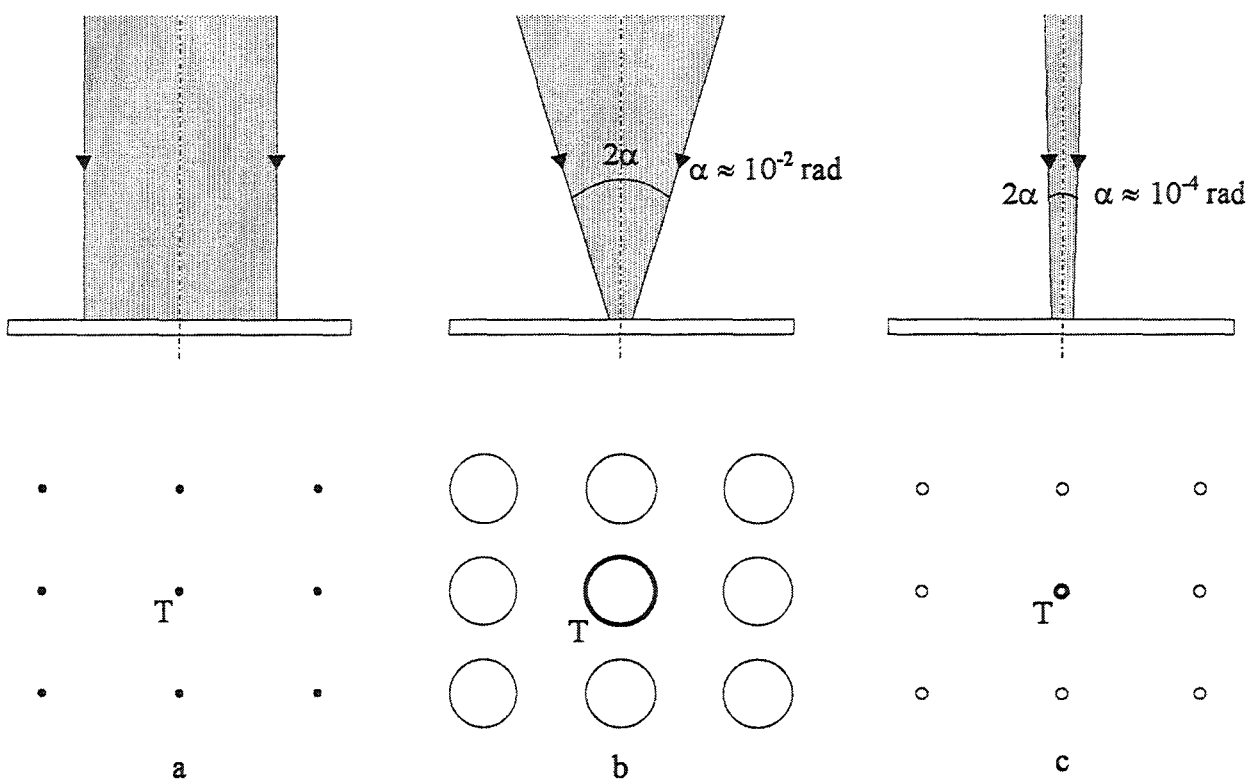


Figure I.10 : Conditions d'illumination de l'échantillon et diagrammes de diffraction correspondant.
a) Diffraction électronique en faisceau parallèle.
b) Diffraction électronique en faisceau convergent.
c) Microdiffraction électronique.

Le cliché de diffraction est donc constitué de disques quasi-ponctuels à l'intérieur desquels aucune information ne peut être observée. Il contient moins d'informations qu'un véritable cliché de diffraction en faisceau convergent mais beaucoup plus qu'un cliché de diffraction classique en aire sélectionnée. En outre, ce cliché est de meilleure qualité si l'on utilise une très faible taille de sonde car alors la zone diffractante ne contient pratiquement plus de variations d'épaisseur et d'orientation des plans réticulaires.

La figure I.10 résume les différentes conditions d'illumination de l'échantillon ainsi que les clichés de diffraction respectivement obtenus.

I.5) Ligne de Kikuchi.

Les clichés de diffraction contiennent soit des réflexions ponctuelles (diffraction en faisceau parallèle) soit des disques (diffraction en faisceau convergent). Ils contiennent également des lignes appelées lignes de Kikuchi. La formation de ces lignes est schématisée sur les figures I.11 et I.12.

Le faisceau incident subit une interaction inélastique au point P qui devient alors l'origine d'une onde sphérique. L'intensité électronique est maximale dans la direction du faisceau incident puis décroît de façon monotone quand l'angle de diffusion augmente ($I \propto 1/\sin^4 \delta$ où δ est l'angle de diffusion). Certains faisceaux diffusés par le point P (PQ et PR) sont en position de Bragg pour une famille de plans réticulaires. L'intensité I_1 du faisceau PQ est supérieure à l'intensité I_2 du faisceau PR car l'angle σ est plus petit que l'angle τ. Le faisceau PQ est diffracté par le plan hkl et devient QQ' ; son intensité est $\nu\ I_1$. Le faisceau PR est diffracté par le plan $\overline{hkl}$ et devient RR' ; son intensité est $\nu\ I_2$. Une partie des faisceaux PQ et PR est transmise ; leur intensité est respectivement $(1-\nu)\ I_1$ et $(1-\nu)\ I_2$. Au niveau du plan focal image de l'objectif, le faisceau diffracté QQ' et le faisceau transmis RT' convergent en un même point K_2. Il en est de même pour le faisceau diffracté RR' et le faisceau transmis QT" qui convergent au point K_1. Les intensités en K_2 et K_1 sont donc respectivement :

$$I_{K_2} = \nu\ (I_1 - I_2) + I_2$$
$$I_{K_1} = \nu\ (I_2 - I_1) + I_1$$

Or $I_1 > I_2$, donc $I_{K_2} > I_2$ et $I_{K_1} < I_1$, la ligne K_1 est une ligne sombre sur un fond clair, alors que la ligne K_2 est une ligne claire sur un fond plus sombre.

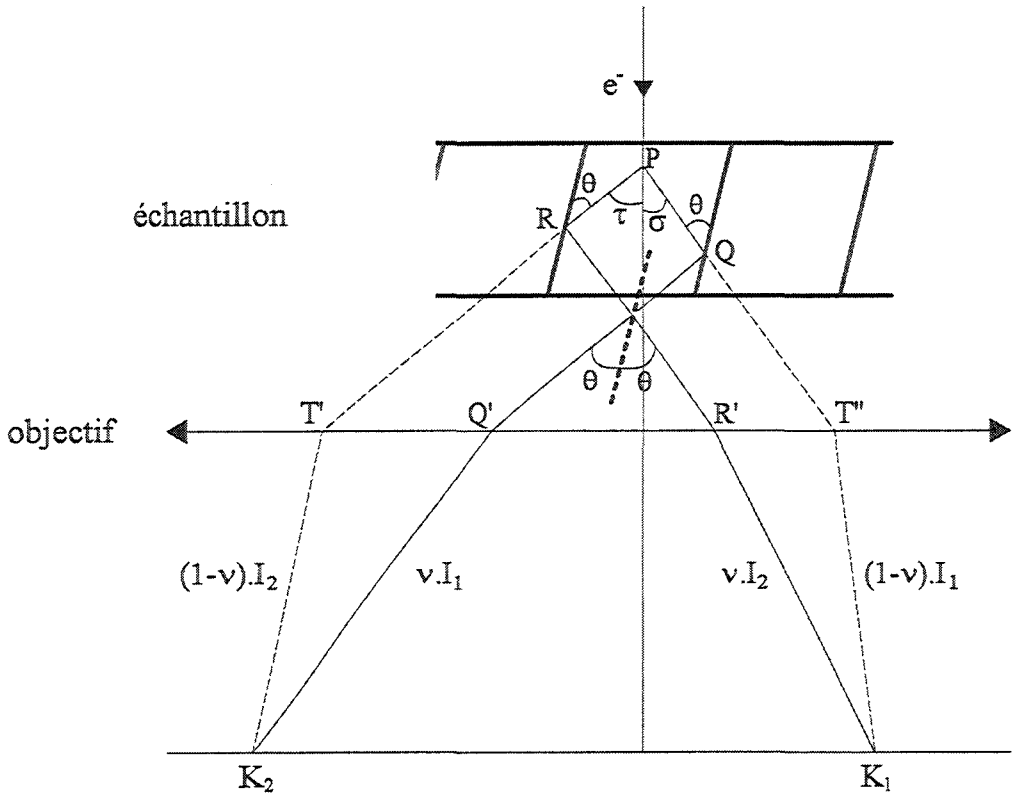


Figure I.11 : Formation des lignes de Kikuchi.

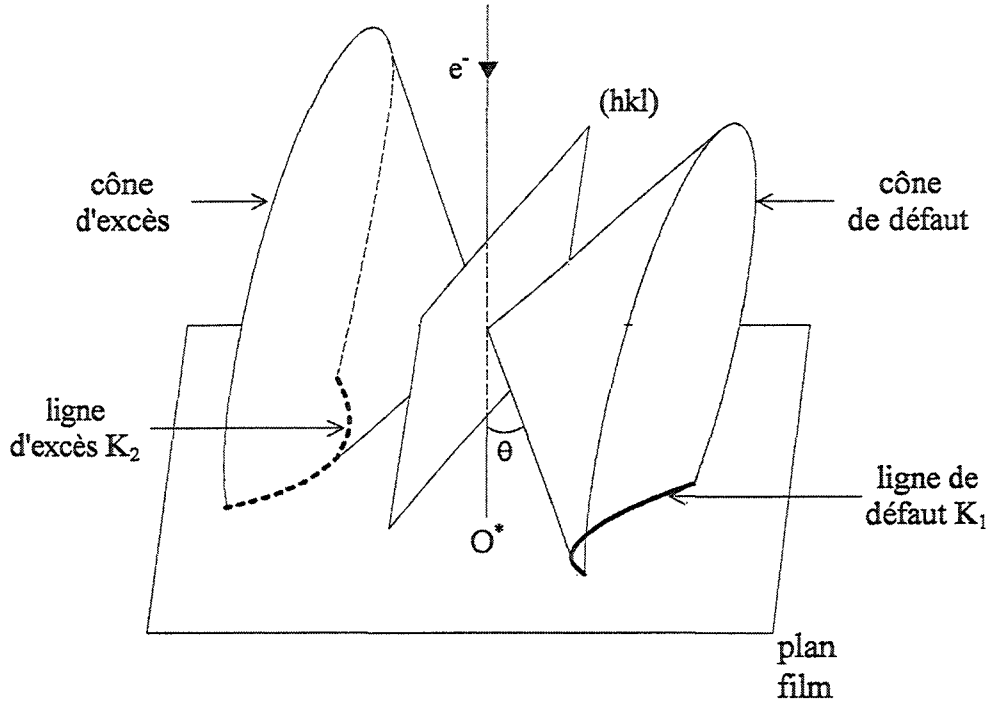


Figure I.12 : Formation des lignes de Kikuchi

Cette interprétation du contraste des lignes de Kikuchi est approximative. Pour obtenir une interprétation complète, il faut faire intervenir la théorie dynamique qui tient compte des interactions entre les diverses ondes.

La séparation angulaire des lignes de Kikuchi d'excès et de défaut est 2θ ; elles sont situées symétriquement de part et d'autre de la famille de plan diffractant.

Tous les faisceaux faisant un angle θ avec le plan diffractant hkl subissent le même effet et deux cônes, appelés cônes de défaut et cône d'excès d'électrons, de demi-angle au sommet $\pi/2-\theta$ sont obtenus. L'intersection de ces deux cônes avec le plan film donne deux hyperboles (figure I.12). L'angle θ étant très faible, les deux hyperboles peuvent être assimilées à deux droites. Des paires de ligne similaires apparaissent pour tous les plans diffractants du cristal.

En diffraction électronique, les familles de plans diffractants sont parallèles ou presque parallèles au faisceau incident d'électrons. Dans ce cas, on ne devrait pas observer de lignes de Kikuchi puisque $I_{K_1} = I_1 = I_{K_2} = I_2$. Expérimentalement, l'intensité du fond continu entre les deux lignes est supérieure. Ceci produit une bande, appelée bande d'excès de Kikuchi qui est prévue par la théorie dynamique.

Les réflexions (ponctuelles ou disques) et les lignes de Kikuchi ne se comportent pas de la même façon quand l'échantillon est désorienté. L'intensité des réflexions varie mais leurs positions restent inchangées. Au contraire, les lignes de Kikuchi se déplacent avec l'échantillon comme si elles étaient attachées à cet échantillon (figure I.13a et b). Cette propriété permet d'orienter précisément l'échantillon par rapport au faisceau incident. Quand le faisceau incident est parallèle à un axe de zone [uvw], le faisceau transmis se trouve à l'intersection des bandes de Kikuchi.

Les lignes de Kikuchi apparaissent de façon beaucoup plus nette en microdiffraction et en diffraction en faisceau convergent qu'en diffraction en faisceau parallèle car la zone diffractante est plus petite.

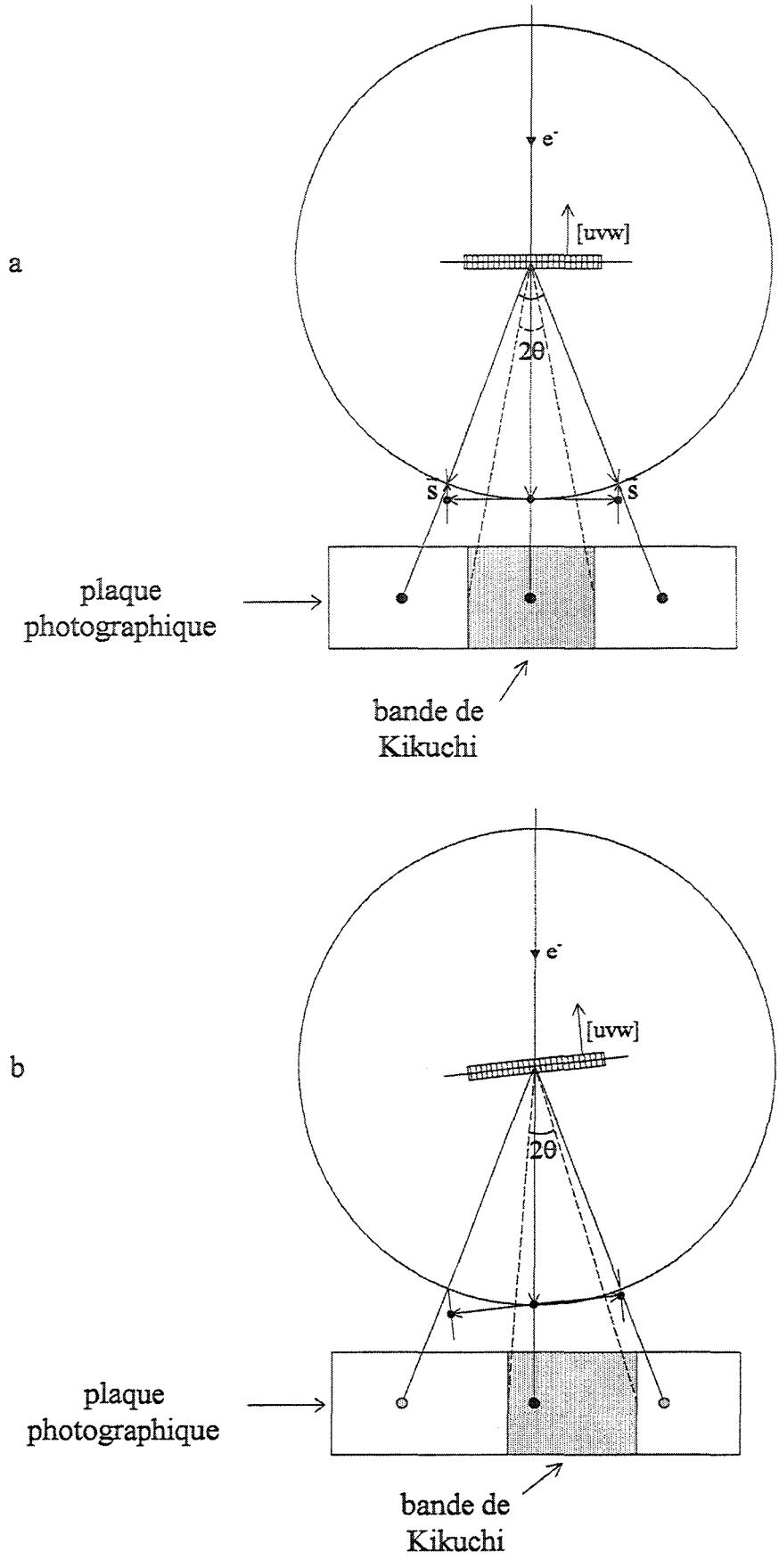


Figure I.13 : Comportement des bandes de Kikuchi et des réflexions lorsque le cristal est légèrement désorienté.
a) Le faisceau incident est parallèlle à l'axe de zone [uvw]. Le faisceau transmis est au centre des bandes de Kikuchi.
b) Le faisceau incident n'est pas exactement parallèle à l'axe de zone [uvw]. Le réseau de réflexions reste identique, excepté l'intensité des faisceaux diffractés. La bande de Kikuchi s'est déplacée.

Ouvrages généraux ayant servi à la rédaction du chapitre I

J. P Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris (1989).

M. H. Loretto, Electron beam analysis of materials, Chapman and Hall, London (1984).

P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, Electron microscopy and analysis, 2nd edition, Taylor and Francis, London (1988).

P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, Electron microscopy of thin crystals, R. E. Krieger publishing company, Floride (1977).

CHAPITRE II

II) DETERMINATION DU GROUPE SPATIAL D'UNE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE.

II.1) Introduction.

La détermination du groupe spatial d'une structure cristallographique par diffraction électronique en faisceau convergent peut être décomposée en deux grandes étapes. Dans une première étape, la microdiffraction électronique est utilisée. Elle permet d'identifier sans ambiguïté :

- le système cristallin
- le mode de Bravais
- les plans de glissement
- les axes hélicoïdaux.

et d'en déduire une ou quelques possibilités de groupes spatiaux appartenant à des classes de symétrie différentes.

Dans une seconde étape, la diffraction électronique en faisceau convergent (ou la microdiffraction électronique) permet d'identifier la classe de symétrie et conduit ainsi à l'identification unique du groupe spatial.

II.2) Première étape : Obtention d'informations structurales à partir de clichés de microdiffraction.

Sur un cliché de microdiffraction électronique, on peut identifier :

- sa symétrie. Elle est en relation avec le système cristallin et la classe de symétrie.
- les décalages entre les réflexions situées dans les zones de Laue 0 et 1. Ils sont en relation avec le mode de Bravais.
- les différences de périodicité entre les réflexions situées dans les zones de Laue 0 et 1. Elles sont en relation avec les plans de glissement.

II.2.1) Les différentes symétries d'un cliché de microdiffraction.

Deux types de symétrie peuvent être obtenus à partir des clichés de microdiffraction :

- la symétrie réduite pour laquelle seule la position des réflexions quasi-ponctuelles est prise en compte. La détermination de cette symétrie est aisée car elle ne nécessite pas une orientation parfaite de l'échantillon ; la position des réflexions est peu affectée par une légère désorientation du cristal (Figure I.13).

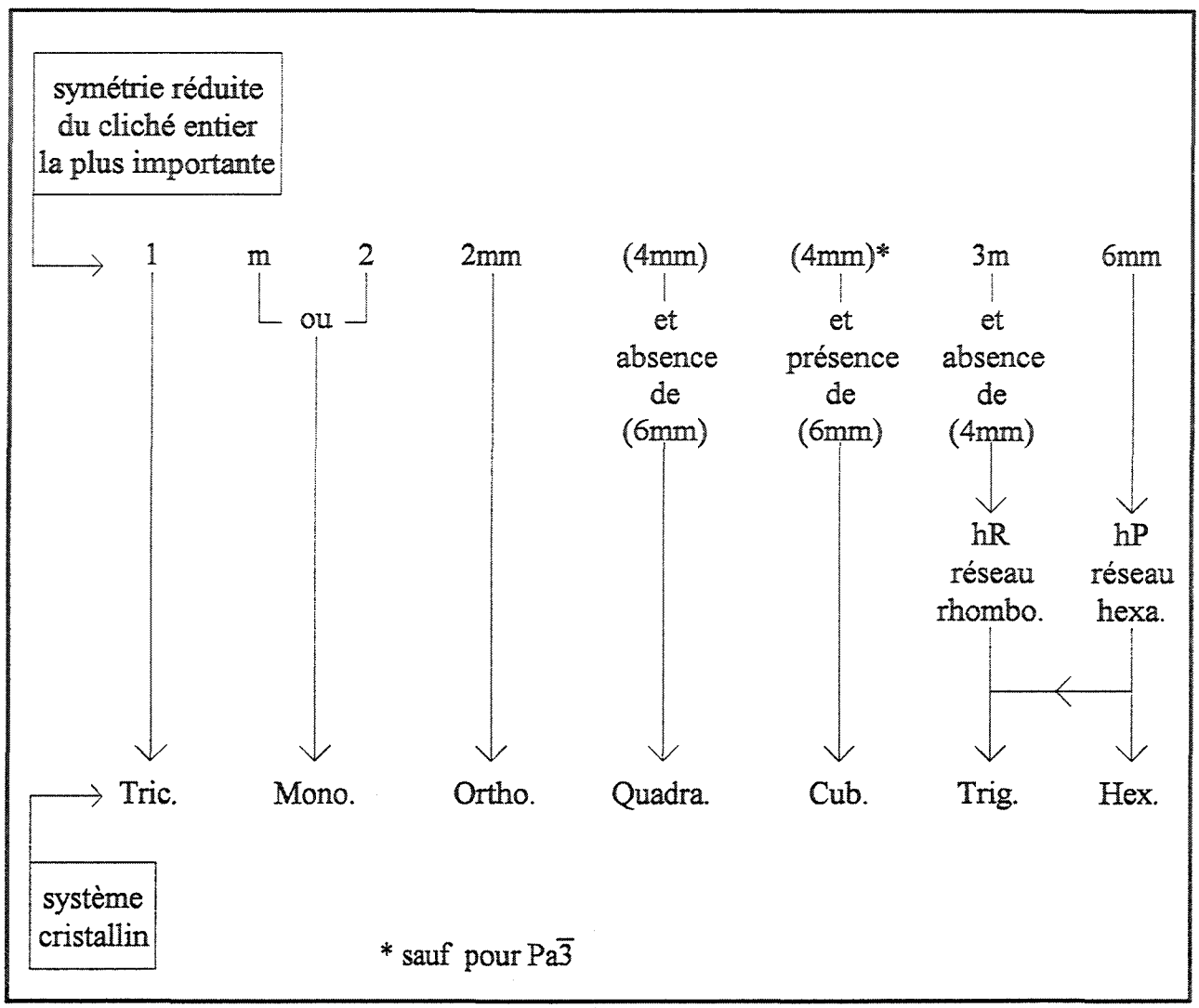


Tableau II.2 : Détermination du système cristallin à partir du cliché entier présentant la symétrie réduite la plus importante [1].

- la symétrie idéale pour laquelle la position et l'intensité des réflexions sont prises en compte. La détermination de cette symétrie nécessite que l'axe de zone [uvw] du cliché étudié soit rigoureusement parallèle au faisceau incident ; l'intensité des réflexions est très fortement affectée par une faible désorientation de l'échantillon.

Ces 2 types de symétries peuvent être obtenus pour la zone de Laue d'ordre 0 (ZOLZ) ou pour le cliché entier (zones de Laue d'ordre 0 et d'ordre supérieur (ZOLZ+HOLZ)). Quatre symétries peuvent donc être identifiées pour chaque cliché de diffraction. Pour les distinguer, une notation spécifique est utilisée. La symétrie idéale est soulignée pour la distinguer de la symétrie réduite. La symétrie de la ZOLZ est notée entre parenthèses pour la distinguer de la symétrie du cliché entier. Le tableau II.1 résume les conventions utilisées pour la notation des symétries.

	symétrie réduite	symétrie idéale
ZOLZ	(2mm)	(2mm)
cliché entier	2mm	2mm

Tableau II.1 : Notations des symétries.

II.2.2) Détermination du système cristallin [1, 2].

Le système cristallin est déterminé sans ambiguïté à partir de la symétrie réduite de la zone de Laue 0 (ZOLZ) ou du cliché entier. D'un point de vue expérimental, le cliché de diffraction qui présente la symétrie réduite la plus élevée est recherché. Ce cliché est d'autant plus facilement obtenu que le domaine angulaire couvert par le porte-échantillon double basculement ou basculement rotation est important. Le système cristallin est ensuite déduit à l'aide du tableau II.2 [1, 2]. Ce tableau appelle quelques remarques.

La détermination du système cristallin cubique nécessite l'observation de deux clichés de diffraction.

La symétrie réduite la plus élevée pour les clichés de diffraction obtenus à partir d'un cristal ayant comme groupe spatial $P2_1/a\bar{3}$ (système cubique) n'est pas 4mm, mais 2mm. Ceci est dû à la présence de réflexions interdites associées au plan de glissement a sur les clichés d'axe de zone <100>. Par contre, la première zone de Laue (FOLZ) de ces clichés a une symétrie réduite 4mm.

symétrie réduite cliché entier	ZOLZ							
6mm	(6mm)							[0001]
3m	(6mm)					<111>	[0001]	
4mm	(4mm)				[001]	<001>		
2mm	(2mm)			[001] [010] [100]	<100> <110>	<110> <001>*		<11$\bar{2}$0> <1$\bar{1}$00>
m	(2mm)		[u0w]	[u0w] [0vw] [uv0]	<u0w> [uv0] [uuw]	<uv0> <uuw>	[u$\bar{u}$0w]	[uvt0] [u$\bar{u}$0w] [uu$\overline{2u}$w]
2	(2)		[010]				<11$\bar{2}$0>	
1	(2)	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]
système cristallin		Tric.	Mono.	Ortho.	Quadra.	Cub.	réseau rhombo. R Trig.	réseau hexa. P Hex.

*pour Pa $\bar{3}$

Tableau II.3 : Relation entre l'axe de zone, la symétrie réduite et le système cristallin [1].

Parmi les 25 groupes spatiaux appartenant au système cristallin trigonal 18 ont un réseau de Bravais hexagonal P et 7 un réseau rhomboédrique R. Pour ce système cristallin, la symétrie réduite la plus importante dépend du type de réseau de Bravais. En effet, si la symétrie réduite du cliché entier (ZOLZ+FOLZ) est 6mm, le réseau est hexagonal et les deux systèmes cristallins, hexagonal et trigonal, sont compatibles avec ce réseau. Par contre, si la symétrie réduite du cliché entier est 3m, le réseau est rhomboédrique et seul le système cristallin trigonal est compatible avec ce réseau.

Pour tous les systèmes cristallins, excepté les systèmes quadratique et cubique, l'identification du système cristallin nécessite l'observation de la symétrie réduite du cliché entier. Ceci implique que sur ces clichés, les réflexions de la première zone de Laue (FOLZ) soient visibles.

Pour les raisons suivantes, ces réflexions sont parfois absentes :

- le rayon de la zone de Laue d'ordre 1 (FOLZ) est trop important,
- l'angle de diffraction 2θ associé à ces réflexions est trop important pour pouvoir être restitué par le microscope.
- l'intensité des réflexions de la première zone de Laue (FOLZ) est trop faible.

Pour remédier à ce problème, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- la tension du microscope peut être abaissée, ce qui a pour effet de diminuer le rayon de la sphère d'Ewald et donc de réduire le rayon de la première zone de Laue (FOLZ),
- l'échantillon peut être refroidi, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité des réflexions des zones de Laue d'ordre supérieur,
- la meilleure solution consiste à désorienter légèrement l'échantillon de telle sorte qu'une partie plus ou moins importante de la zone de Laue d'ordre 1 apparaisse sur le cliché. La zone de Laue 1 peut ainsi être entièrement reconstituée. C'est cette solution originale qui a été systématiquement utilisée pour déterminer le groupe spatial de cinq phases du diagramme fer-azote (cf. chapitre IV).

Les axes de zone des clichés observés sont identifiés à l'aide du tableau II.3 [1, 2].

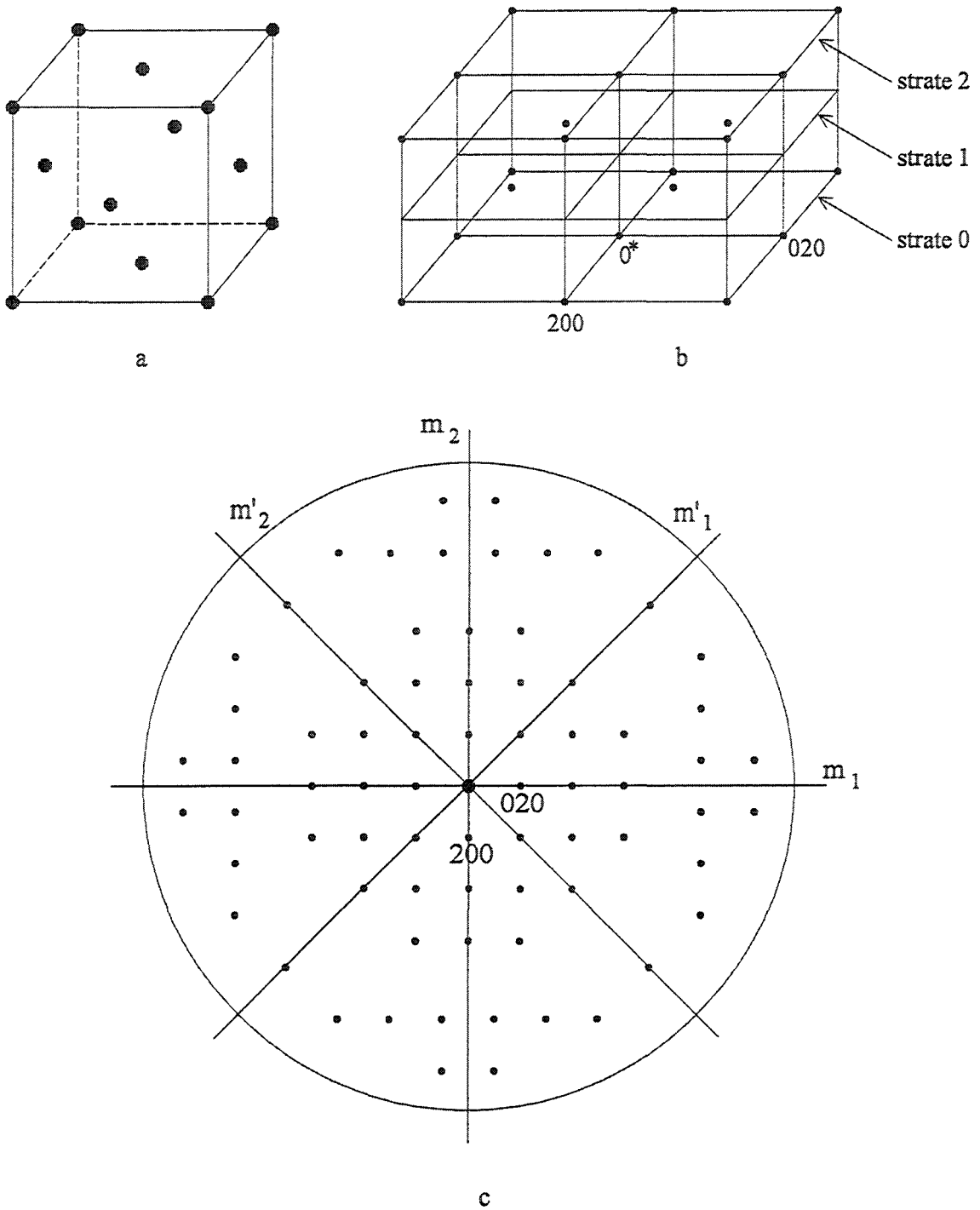


Figure II.1 : Relation entre le mode de Bravais et le cliché de microdiffraction électronique.
a) Réseau direct cubique à faces centrées (mode de Bravais F).
b) Réseau réciproque correspondant.
c) Cliché de microdiffraction électronique d'axe de zone [001].

II.2.3) Détermination du mode de Bravais et des plans de glissement [1, 3].

II.2.3.1) Mode de Bravais.

Les systèmes triclinique et hexagonal ne possèdent que le mode de Bravais primitif P. Le mode de Bravais du système trigonal est soit P (réseau hexagonal) soit R (réseau rhomboédrique). Plusieurs réseaux de Bravais sont associés aux autres systèmes cristallins (monoclinique, orthorhombique, quadratique et cubique).

Les différents modes de Bravais (A, B, C, I ou F) produisent des extinctions spécifiques. Ces extinctions se manifestent sur les clichés de diffraction par des décalages typiques entre les réseaux de réflexions de la zone de Laue 0 (ZOLZ) et de la première zone de Laue (FOLZ) pour les axes de zone [uvw] donnés dans le tableau II.4. Il est à noter que les réflexions interdites dues au mode de Bravais ne peuvent jamais apparaître par double diffraction.

système cristallin	Mono.*	Ortho.	Quadra.	Cub.	Hex.	Trig.	
axe de zone	[010] ou [0 $\bar{1}$ 0]	[100] ou [010] ou [001]	[001]	<001> et <110> pour cI et cF	P	réseau de Bravais rhombo. R	réseau de Bravais hexa. P

* axe unique b

Tableau II.4 : Clichés d'axes de zone à observer pour déterminer le mode de Bravais [1].

Dans tous les cas, le mode de Bravais est obtenu à partir d'un seul cliché de microdiffraction, excepté pour les réseaux cubiques I et F. En effet, les deux modes de Bravais ne peuvent être distingués à partir d'un cliché d'axe de zone <100> car l'arrangement des réflexions sur le cliché est identique. L'observation du cliché d'axe de zone <110> est nécessaire pour lever l'ambiguïté.

La corrélation entre le réseau de Bravais et le cliché de diffraction électronique est schématisée sur la figure II.1. Sur cette figure, le cas d'un cliché d'axe de zone [001] obtenu à partir d'un réseau cubique à faces centrées (mode de Bravais F) (figure II.1a) est traité. Le réseau réciproque (figure II.1b) est un "réseau cubique centré". La disposition des réflexions constituant la zone de Laue 0 (ZOLZ) s'explique par l'intersection des noeuds du réseau réciproque de la strate 0 avec la sphère d'Ewald. Le réseau de réflexions de cette zone est carré. La disposition des réflexions constituant la première zone de Laue (FOLZ) s'explique par

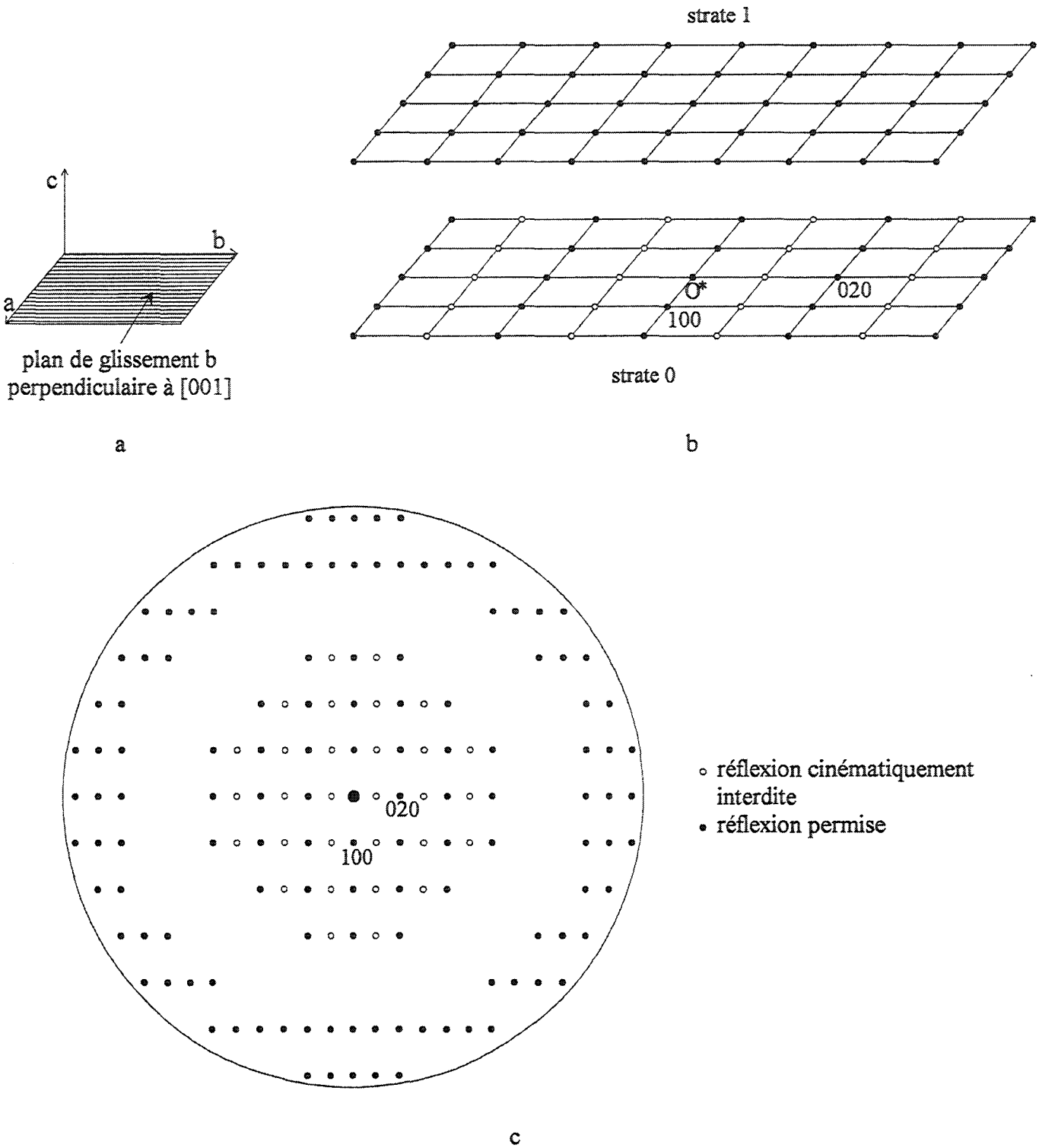


Figure II.2 : Relation entre la présence d'un plan de glissement et le cliché de microdiffraction électronique.
a) Réseau direct orthorhombique avec un plan de glissement perpendiculaire à l'axe [001].
b) Réseau réciproque correspondant.
c) Cliché de microdiffraction électronique d'axe de zone [001].

l'intersection des noeuds du réseau réciproque de la strate 1 avec la sphère d'Ewald. Le réseau de réflexions de cette zone est également un carré. Un décalage typique entre le réseau carré de la zone de Laue 0 (ZOLZ) et celui de la zone de Laue d'ordre 1 (FOLZ) est mis en évidence selon les miroirs m_1 et m_2 alors qu'il n'y a pas de décalage selon les miroirs m'_1, m'_2.

II.2.3.2) Plans de glissement.

Les plans de glissement (a, b, c, d ou n) sont disposés perpendiculairement à des axes cristallographiques caractéristiques du système cristallin. Un plan de glissement se manifeste par des réflexions cinématiquement interdites qui souvent apparaissent sur les clichés de diffraction électronique par double ou multiple diffraction. Sur les clichés d'axe de zone perpendiculaire à un plan de glissement, les réflexions interdites correspondantes sont uniquement situées dans la zone de Laue 0 (ZOLZ) et ne peuvent dans ce cas apparaître par double diffraction (il n'y a pas de parcours de double diffraction sauf via les zones de Laue d'ordre supérieur). Il en résulte une différence de périodicité typique entre le réseau de réflexions de la zone de Laue d'ordre 0 (ZOLZ) et celui de la première zone de Laue (FOLZ). La figure II.2 donne le cas d'un réseau orthorhombique qui contient un plan de glissement b parallèle au plan (001).

Les réflexions (hk0) avec k impair sont cinématiquement interdites. L'axe de zone [001] est observé pour mettre en évidence ces extinctions qui sont uniquement situées dans la zone de Laue 0. Sur le cliché de diffraction, une différence de périodicité est alors observée entre le réseau de réflexions de la ZOLZ est celui de la FOLZ.

Il est judicieux d'identifier simultanément le mode de Bravais et les plans de glissement car le décalage et/ou la différence de périodicité entre les zones de Laue 0 et 1 (ZOLZ/FOLZ) apparaissent pour la plupart des systèmes cristallins pour des axes de zone communs (tableau II.5). En général, plusieurs clichés sont nécessaires.

système cristallin	Mono.*	Ortho.	Quadra.	Cub.	Hex.	Trig.	
axe de zone	[010]	[100] et [010] et [001]	[001] et <100> et <110>	<001> et <110>	$<11\bar{2}0>$ et $<1\bar{1}00>$	réseau de Bravais rhombo. $<11\bar{2}0>$	réseau de Bravais hexa. $<11\bar{2}0>$ et $<1\bar{1}00>$

* axe unique b

Tableau II.5 : Clichés d'axe de zone à observer pour déterminer simultanément le mode de Bravais et la présence ou l'absence des différents plans de glissement [1].

système cristallin	axes hélicoïdaux possibles	axe de zone permettant l'observation des réflexions interdites
Monoclinique axe unique b	2_1 // [010]	[u0w]
Orthorhombique	2_1 // [001] 2_1 // [100] 2_1 // [010]	[uv0] [0vw] [u0w]
Quadratique	4_1 // [001] 4_2 // [001] 4_3 // [001] 2_1 // <100>	[uv0] <0vw>
Cubique	2_1 // <001> 4_1 // <001> 4_2 // <001> 4_3 // <001>	<uv0>
Hexagonal	6_1 // [0001] 6_2 // [0001] 6_3 // [0001] 6_4 // [0001] 6_5 // [0001]	[uvt0]
Trigonal	3_1 // [0001] 3_2 // [0001]	[uvt0]

Tableau II.6 : Axes de zone permettant de déterminer les axes hélicoïdaux [1].

En considérant, pour chaque système cristallin, les différentes possibilités de mode de Bravais et de plans de glissement, tous les types différents de clichés de microdiffraction ont été simulés [1]. Ces clichés théoriques sont présentés en annexe A. La comparaison des clichés obtenus expérimentalement avec ces clichés théoriques permet de déterminer, connaissant le système cristallin, le réseau de Bravais ainsi que la présence ou l'absence d'un plan de glissement perpendiculairement à l'axe de zone étudié. Cette opération est grandement facilitée si l'on considère :

- la présence ou l'absence de réflexion de la zone de Laue 1 selon les miroirs du cliché. Ces réflexions sont entourées d'un cercle sur les clichés théoriques.

- les plus petits rectangles (ou carré) tracés à partir du réseau de réflexions situées dans la zone de Laue 0 et la zone de Laue 1. Les côtés du rectangle doivent être parallèles aux miroirs du cliché. Ils sont systématiquement représentés sur tous les clichés théoriques.

II.2.4) Identification du symbole partiel d'extinction.

Le symbole d'extinction, tel que le définit Buerger, [4] est composé de 4 éléments :

- une lettre caractéristique du mode de Bravais : P, A, B, C, I ou F.

- 3 symboles indiquant la présence d'axes hélicoïdaux (2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5) ou de plans de glissement (a, b, c, n ou d) selon les directions principales du cristal (ces directions dépendent du système cristallin).

L'absence d'axe hélicoïdal ou de plan de glissement, selon ces directions principales, est mentionnée à l'aide d'un tiret (-).

Par exemple, le symbole d'extinction P-2_1c appartenant au système cristallin quadratique indique :

- un mode de Bravais P
- l'absence d'axe hélicoïdal ou de plan de glissement selon [001]
- la présence d'un axe hélicoïdal 2_1 selon [100] et [010]
- la présence d'un plan de glissement c perpendiculairement à [110] et [$1\bar{1}0$]

Ces symboles d'extinctions sont obtenus à partir de l'examen des réflexions interdites identifiées sur les clichés de diffraction de rayons X. A chaque symbole d'extinction correspond une ou plusieurs possibilités de groupes spatiaux. Tous les symboles d'extinction ainsi que les possibilités de groupes spatiaux correspondantes sont donnés dans le tableau 2.4.1 des Tables Internationales de Cristallographie [5].

Comme les clichés de microdiffraction électronique permettent d'identifier le mode de Bravais et les plans de glissement ils permettent aussi d'identifier le symbole d'extinction. Cependant, ce symbole n'est que partiel car il ne tient pas compte des axes hélicoïdaux.

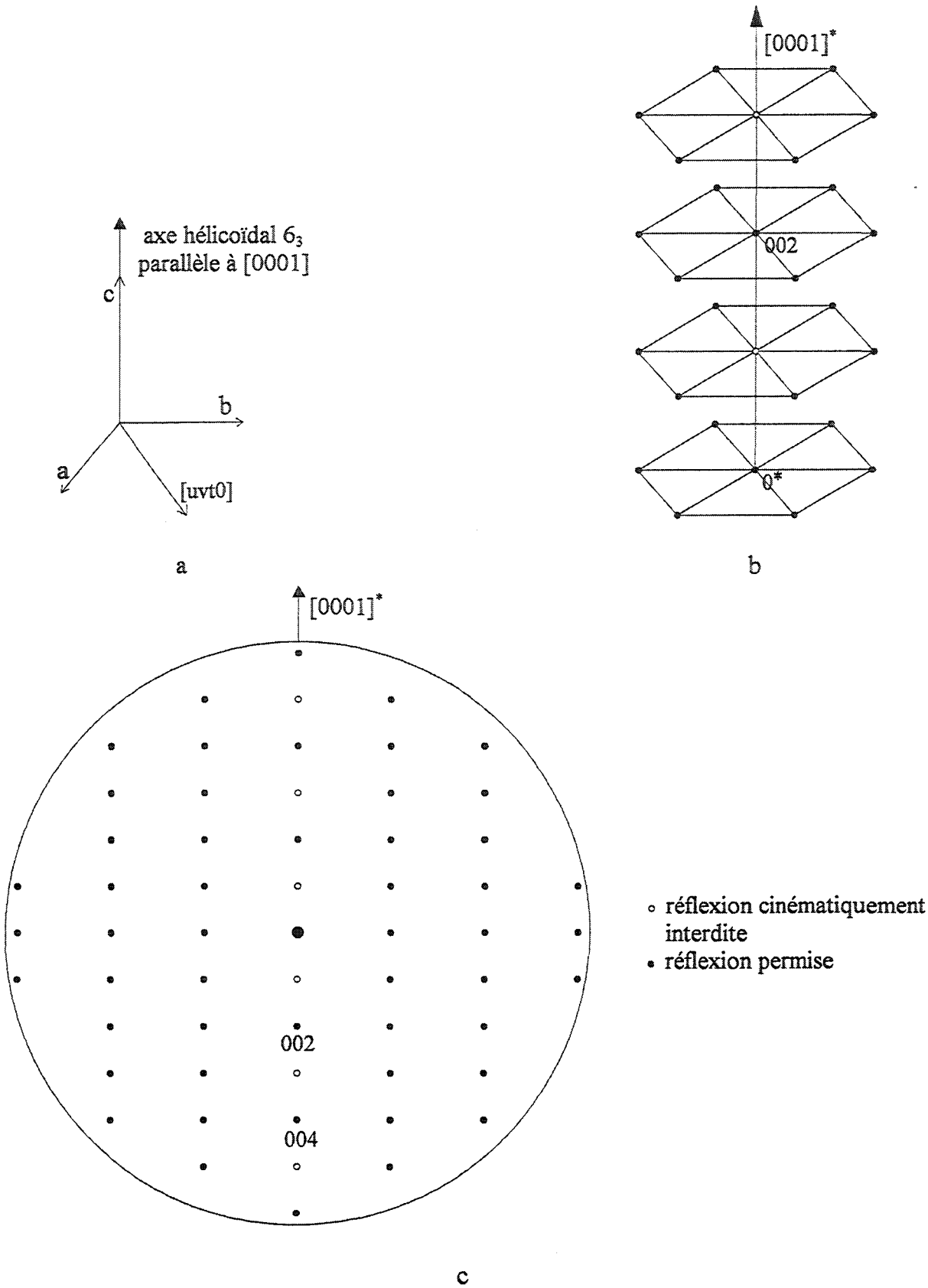


Figure II.3 : Relation entre la présence d'un axe hélicoïdal et le cliché de microdiffraction électronique.
a) Réseau direct hexagonal avec un axe hélicoïdal 6_3 parallèle à l'axe [0001].
b) Réseau réciproque correspondant.
c) Cliché de microdiffraction électronique d'axe de zone <uvt0>.

Sur chaque cliché de diffraction théorique est donc indiqué un symbole individuel partiel d'extinction. Le symbole est qualifié d'individuel car un cliché ne permet de révéler que la présence ou l'absence d'un plan de glissement perpendiculaire à l'axe de zone du cliché donc selon une seule direction principale. Pour obtenir le symbole d'extinction partiel, il faut, selon le cas, additionner 1, 2 ou 3 symboles individuels provenant de 1, 2 ou 3 clichés dont les axes de zone sont les directions principales du cristal.

Dans ces symboles individuels, le point (.) signifie que l'axe de zone observé ne donne pas d'information sur la présence ou l'absence de plan de glissement selon la direction concernée.

II.2.5) Axes hélicoïdaux.

Les axes hélicoïdaux produisent également des réflexions cinématiquement interdites. Comme les noeuds réciproques interdits sont localisés le long de la direction du réseau réciproque parallèle à l'axe hélicoïdal, les extinctions correspondantes sont observées sur les clichés d'axes de zone perpendiculaires à cet axe hélicoïdal. Généralement, les réflexions interdites apparaissent par multiple diffraction et ne peuvent donc être distinguées des réflexions permises. Cependant en basculant l'échantillon autour de la direction du réseau réciproque contenant les noeuds interdits, les chemins de multiple diffraction sont supprimés. L'intensité des réflexions interdites diminue et peut même s'annuler complètement. Les axes hélicoïdaux compatibles avec les différents systèmes cristallins ainsi que les axes de zone permettant de les observer sont reportés dans le tableau II.6 [5].

Le cas d'un axe hélicoïdal 6_3 parallèle à [0001] dans le système cristallin hexagonal est traité sur la figure II.3.

Les axes de zone à observer pour mettre en évidence cet axe hélicoïdal sont du type [uvt0] car ces axes sont perpendiculaires à [0001]. Les réflexions cinématiquement interdites sont du type (000l) avec l impair.

En ajoutant les axes hélicoïdaux au symbole partiel d'extinction, le symbole d'extinction complet est alors obtenu. Les groupes spatiaux compatibles avec ce symbole sont moins nombreux que ceux compatibles avec le symbole d'extinction partiel.

Si le symbole d'extinction partiel ou complet est compatible avec un seul groupe spatial, l'étude est terminée. Par contre si plusieurs groupes spatiaux appartenant à des classes de symétrie différentes sont compatibles, l'étude se poursuit par la seconde étape qui consiste à identifier la classe de symétrie.

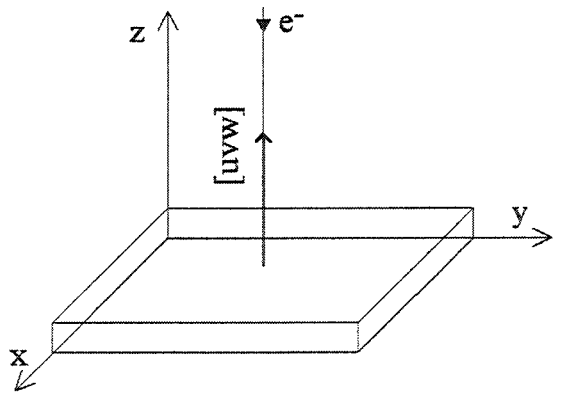


Figure II.4 : Hypothèses considérées concernant l'échantillon.

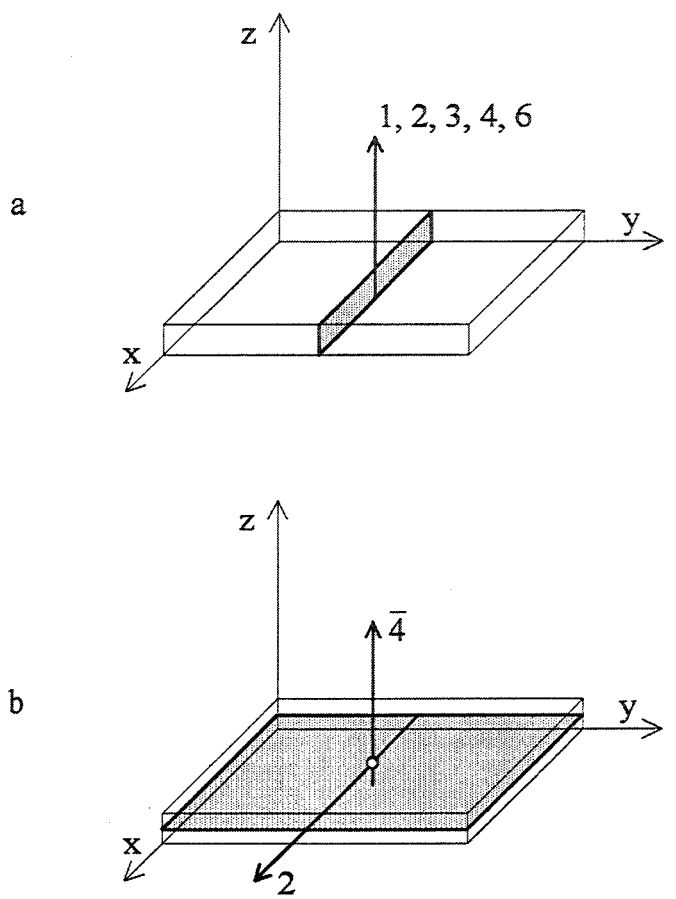


Figure II.5 : Eléments de symétrie de l'échantillon.
a) Eléments de symétrie bidimensionnels.
b) Eléments de symétrie tridimensionnels.

II.3) Seconde étape : détermination de la classe de symétrie.

II.3.1) Introduction.

Un cristal appartient à l'une des 32 classes de symétrie. Ces différentes classes de symétrie sont obtenues en combinant les miroirs, les axes de rotation directe, les axes de rotation inverse et l'inversion. La classe de symétrie correspond à la symétrie macroscopique du cristal.

La classe de symétrie peut être déduite à partir de trois méthodes différentes découlant l'une de l'autre.

- la méthode proposée par Buxton et. al. [6].
- la méthode préconisée par Tanaka et. al. [7].
- la méthode proposée par Morniroli et Steeds [1].

Les deux premières méthodes sont basées sur l'observation des symétries présentes sur les clichés de diffraction électronique en faisceau convergent. La troisième permet de déduire la classe de symétrie à partir des symétries présentes sur les clichés de microdiffraction. Cette troisième méthode peut être appliquée lorsque les clichés de diffraction électronique en faisceau convergent ne sont pas d'assez bonne qualité. C'est le cas lorsque le cristal observé contient beaucoup de défauts ou lorsque l'épaisseur de l'échantillon n'est pas adaptée. Il est également peu aisé d'obtenir des clichés en faisceau convergent exploitables avec de tout petits cristaux. De plus, certains clichés contiennent des réflexions de surstructure dont il faut tenir compte dans la détermination du groupe spatial. Comme ces réflexions ont une intensité plus faible que les réflexions fondamentales, il est délicat d'obtenir des informations à l'intérieur de ces réflexions.

Ce qui importe en diffraction électronique en faisceau convergent, ce n'est pas la symétrie du cristal parfait (non fauté), mais la symétrie de l'échantillon [8].

Les hypothèses suivantes sont considérées (figure II.4):

- L'échantillon a une faible épaisseur selon z et des dimensions infinies selon x et y.
- Le faisceau d'électrons est parallèle à l'axe de zone [uvw].

Les éléments de symétrie de l'échantillon pris en compte sont de deux types (figure II.5):

- Les éléments de symétrie unitaires (bidimensionnels) :
    - axes de rotation 1, 2, 3, 4, 6 parallèle à z
    - miroir vertical m_v

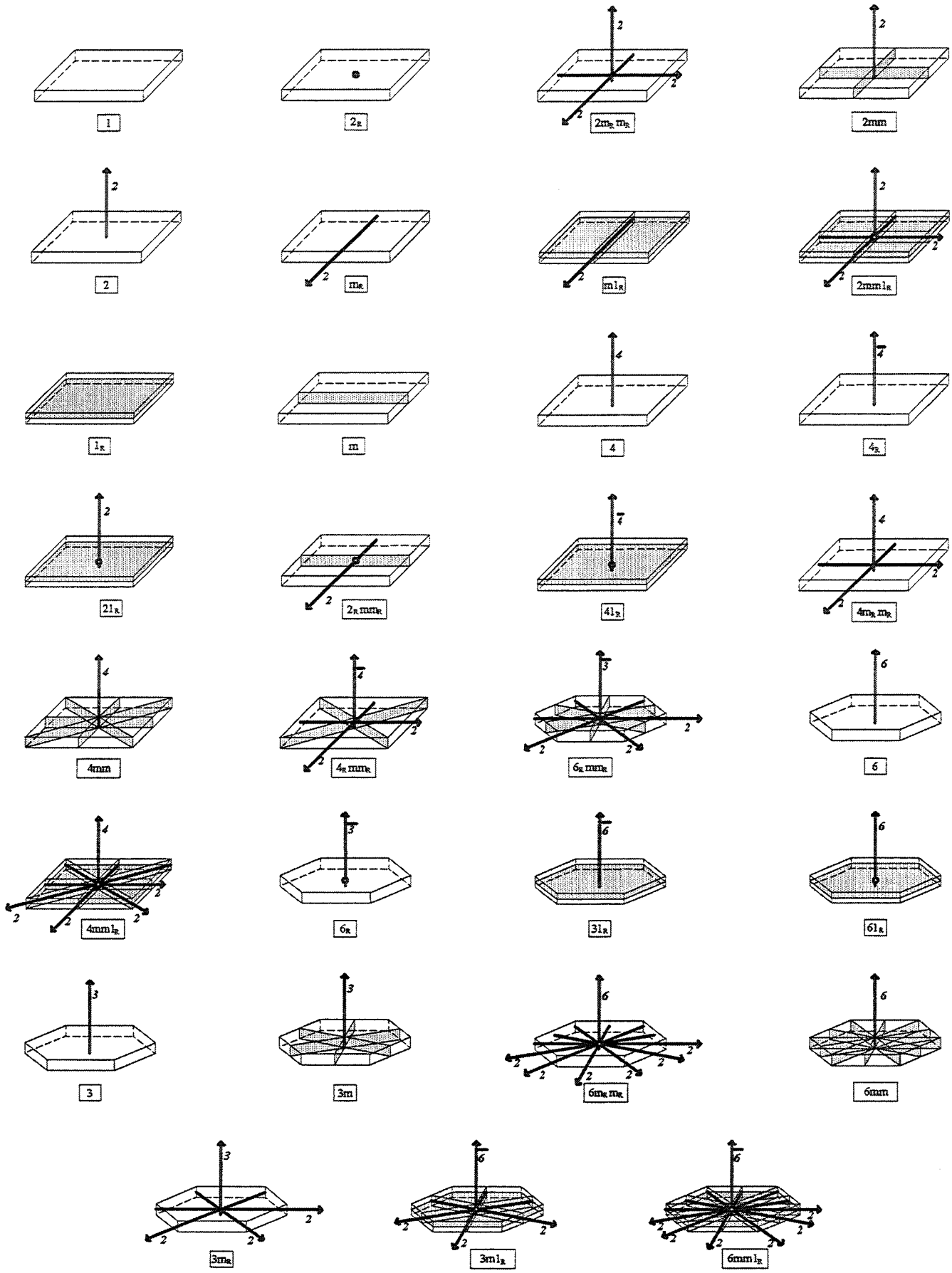


Figure II.6 : Les 31 types d'échantillon ainsi que les 31 classes de diffraction qui leur sont associées.

- Les éléments de symétrie anti-unitaires (tridimensionnels) :
    - centre d'inversion
    - miroir horizontal
    - axe 2 perpendiculaire à z
    - axe de rotation inverse $\overline{4}$ parallèle à z

Les autres axes de rotation inverse sont réductibles en éléments déjà cités ; ils ne sont donc pas pris en compte.

Les 31 combinaisons possibles de ces éléments de symétrie conduisent à 31 types d'échantillons différents, donc à 31 types de clichés que l'on décrit à l'aide de 31 classes de diffraction (figure II.6).

La diffraction en faisceau convergent permet de déterminer la classe de diffraction et ainsi d'accéder à la classe de symétrie du cristal.

Les symétries observées dans les disques diffractés sont de deux types :

- les symétries bidimensionnelles où seules les interactions entre les faisceaux de la zone de Laue 0 (ZOLZ) interviennent. Ces interactions se caractérisent par la présence de franges épaisses dans le disque transmis et dans les disques diffractés.
- les symétries tridimensionnelles qui font intervenir les réflexions des zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ) et se caractérisent par la présence de lignes fines dans les disques du cliché de diffraction.

Ces lignes fines ne sont pas toujours observables. C'est le cas lorsque les rayons des zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ) sont trop importants. Seules les symétries bidimensionnelles sont alors accessibles. Tout se passe comme si l'échantillon contenait un miroir horizontal, même si le cristal n'en contient pas. La symétrie 1_R, typique d'un miroir horizontal, sera présente dans tous les disques en position de Bragg. La classe de diffraction est alors appelée classe de diffraction projetée et la notation correspondante contient toujours le symbole 1_R. Les 31 classes de diffraction se réduisent alors à 10 classes de diffraction projetée. Le cliché contient moins d'informations, mais il est plus facile à obtenir.

Dans certains cas, la classe de diffraction projetée est suffisante pour atteindre la classe de symétrie du cristal ; c'est une simplification expérimentale importante que nous avons utilisée chaque fois que cela était possible.

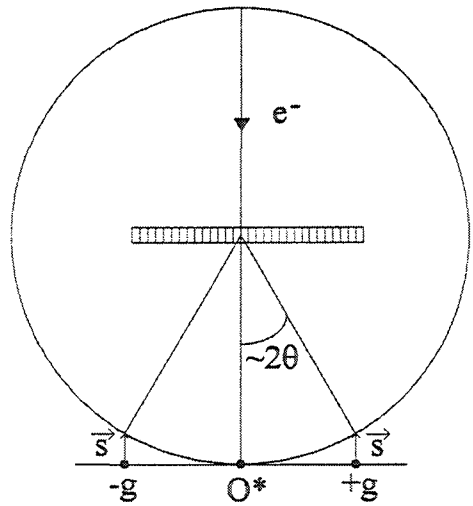


Figure II.7 : Construction d'Ewald correspondant à la formation d'un cliché de diffraction électronique symétrique.

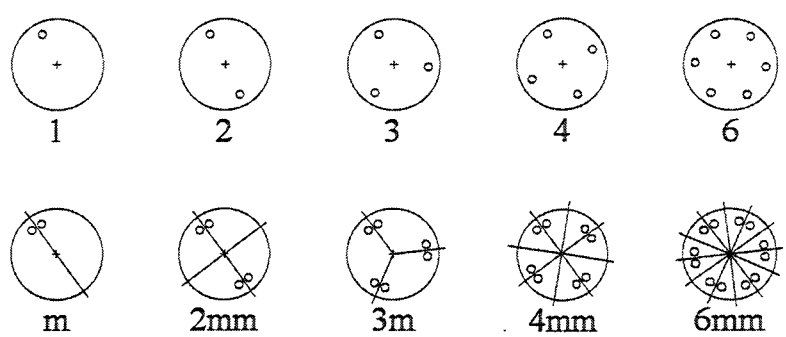


Figure II.8 : Les dix symétries possibles du faisceau transmis.

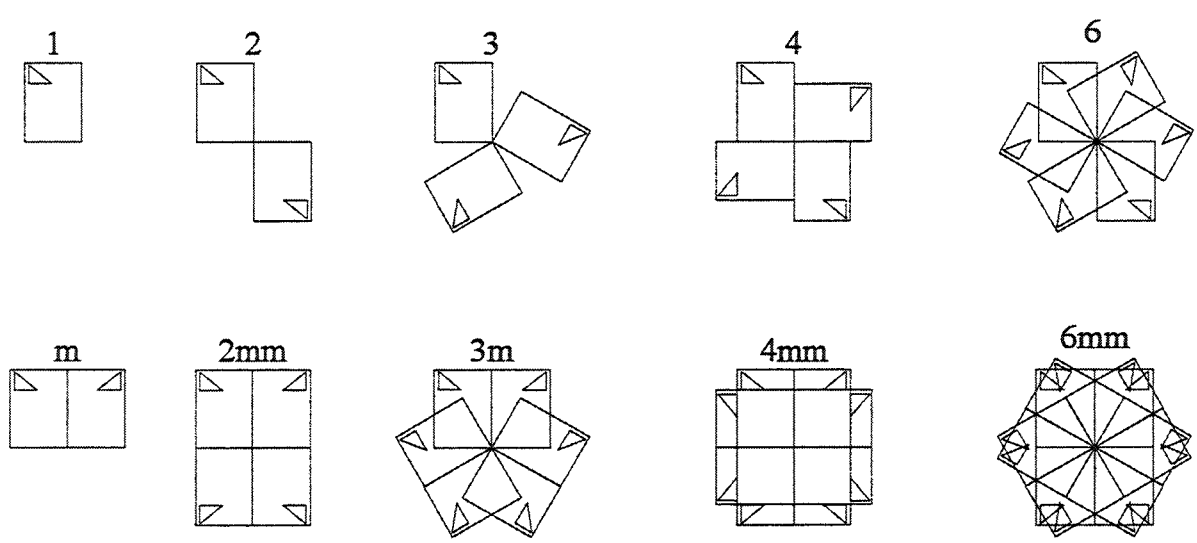


Figure II.9 : Les dix symétries possibles du cliché entier.

II.3.2) Méthode proposée par Buxton et. al. [6].

Pour déterminer la classe de diffraction de l'échantillon, quatre types de symétries sont observées :

- la symétrie du fond clair (Bright Field)
- la symétrie du cliché entier (Whole Pattern)
- la symétrie du fond noir (Dark Field)
- la symétrie ±g

Les deux premières symétries sont obtenues à partir d'un cliché de diffraction symétrique (Zone Axis Pattern) (figure II.7). Le faisceau incident d'électrons doit être rigoureusement parallèle à l'axe de zone [uvw].

La symétrie du fond clair correspond à la symétrie observée dans le faisceau transmis. La figure II.8 représente les 10 symétries possibles observables dans ce faisceau transmis.

La symétrie du cliché entier prend en compte l'ensemble du cliché, c'est-à-dire les informations présentes à l'intérieur et à l'extérieur des disques de la zone de Laue 0 et des zones de Laue d'ordre supérieur. Les 10 symétries possibles pour le cliché entier sont représentées figure II.9.

La symétrie du fond noir est la symétrie d'un disque diffracté situé en position exacte de Bragg (la ligne $s = 0$ passe par le centre du disque). Pour placer le disque en position exacte de Bragg, le faisceau incident est basculé, à partir de la position en axe de zone, d'un angle $-\theta$ (figure II.10a). Les cinq symétries observables dans un disque diffracté sont représentées figure II.11.

Le faisceau incident est ensuite basculé de $+\theta$ (figure II.10b), ce qui permet d'observer la symétrie du disque diffracté -g. Comme précédemment, 5 types de symétrie peuvent être observées dans ce disque. Par contre, il y a 11 symétries différentes si l'ensemble disque diffracté +g / disque diffracté -g est pris en considération. La figure II.12 représente ces 11 symétries.

En observant les quatre symétries décrites précédemment, la classe de diffraction de l'échantillon est identifiée grâce au tableau de Buxton et. al. [6] complété par Tanaka et. al. [7] (tableau II.7).

Le tableau II.8 [6] donne, pour chaque axe de zone, la classe de diffraction de l'échantillon. Il permet donc de prévoir les symétries des clichés de diffraction en faisceau convergent.

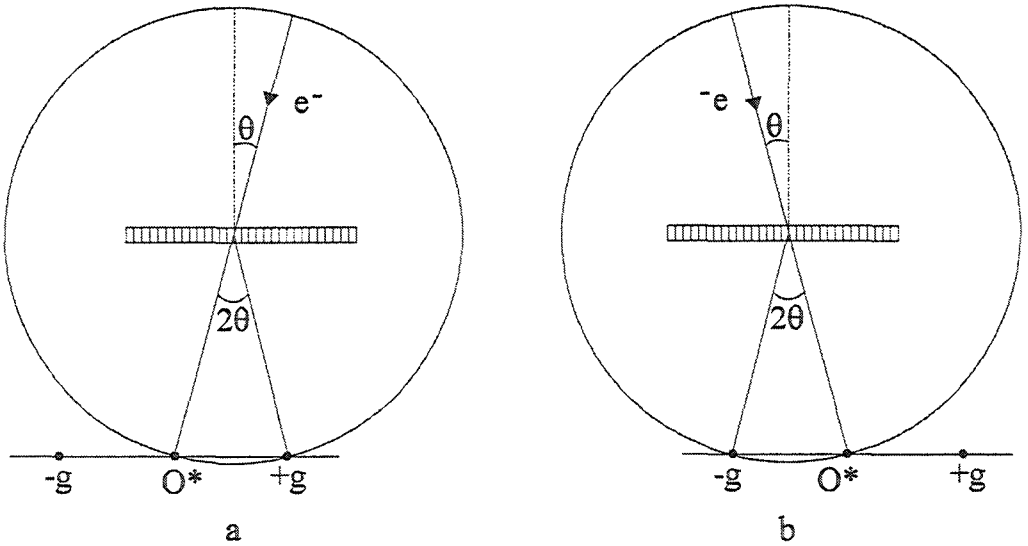


Figure II.10 : Construction d'Ewald. Détermination de la symétrie du fond noir et de la symétrie ± g.
a) La réflexion + g est amenée en position de Bragg en basculant le faisceau électronique de - θ.
b) La réflexion - g est amenée en position de Bragg en basculant le faisceau électronique de + θ.

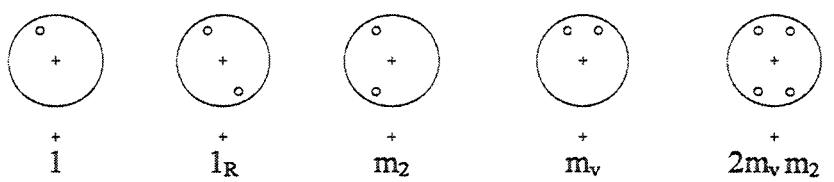


Figure II.11 : Les cinq symétries possibles du fond noir.

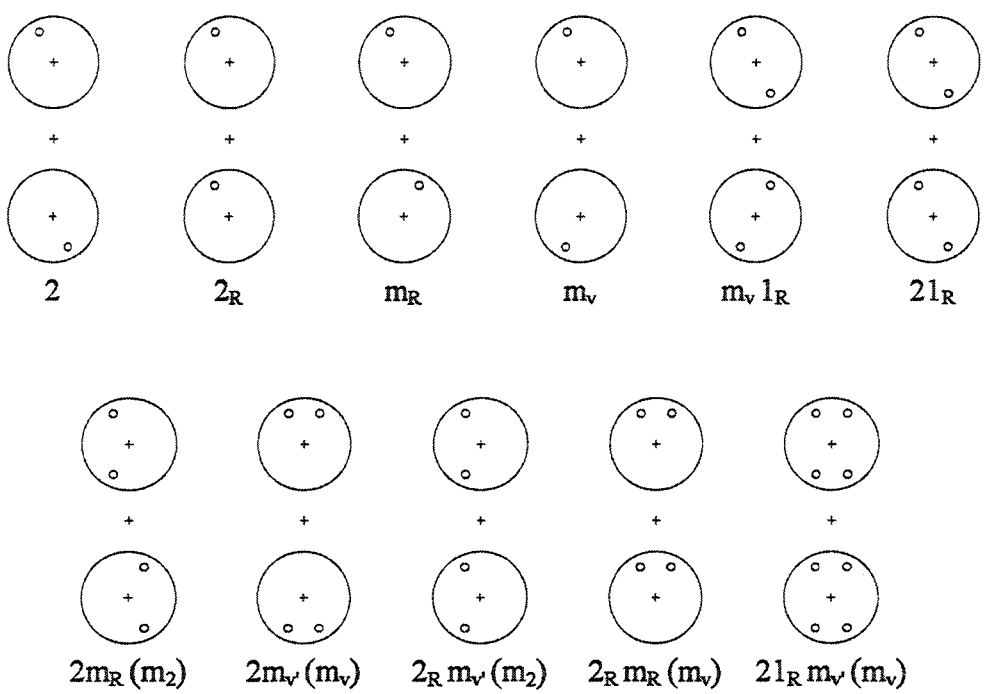


Figure II.12 : Les onze symétries possibles ± g.

classe de diffraction	BF	WP	DF	± g	classe de diff. projetée
1	1	1	1	1	
1_R	2 (1_R)	1	$2 = 1_R$	1	1_R
2	2	2	1	2	
2_R	1	1	1	2_R	
21_R	2	2	2	21_R	21_R
m_R	m (m_2)	1	$\begin{cases}1\\ m_2\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_R\end{cases}$ 1	
m	m_v	m_v	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$ 1	
$m1_R$	$2mm$ $(m_v+m_2+1_R)$	m_v	$\begin{cases}2\\ 2m_vm_2\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_v1_R\end{cases}$ 1	$m1_R$
$2m_Rm_R$	$2mm$ $(2+m_2)$	2	$\begin{cases}1\\ m_2\end{cases}$	2 $2m_R(m_2)$	
$2mm$	$2m_vm_v$	$2m_vm_v$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$	2 $2m_v(m_v)$	
2_Rmm_R	m_v	m_v	$\begin{cases}1\\ m_2\\ m_v\end{cases}$	2_R $2_Rm_v(m_2)$ $2_Rm_R(m_v)$	
$2mm1_R$	$2m_vm_v$	$2m_vm_v$	$\begin{cases}2\\ 2m_vm_2\end{cases}$	21_R $21_Rm_v(m_v)$	$2mm1_R$
4	4	4	1	2	
4_R	4	2	1	2	
41_R	4	4	2	21_R	41_R
$4m_Rm_R$	$4mm$ $(4+m_2)$	4	$\begin{cases}1\\ m_2\end{cases}$	2 $2m_R(m_2)$	
$4mm$	$4m_vm_v$	$4m_vm_v$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$	2 $2m_v(m_v)$	
4_Rmm_R	$4mm$ $(2m_vm_v+m_2)$	$2m_vm_v$	$\begin{cases}1\\ m_2\\ m_v\end{cases}$	2 $2m_R(m_2)$ $2m_v(m_v)$	
$4mm1_R$	$4m_vm_v$	$4m_vm_v$	$\begin{cases}2\\ 2m_vm_2\end{cases}$	21_R $21_Rm_v(m_v)$	$4mm1_R$
3	3	3	1	1	
31_R	6 $(3+1_R)$	3	2	1	31_R
$3m_R$	$3m$ $(3+m_2)$	3	$\begin{cases}1\\ m_2\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_R\end{cases}$ 1	
$3m$	$3m_v$	$3m_v$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$ 1	
$3m1_R$	$6mm$ $(3m_v+m_2+1_R)$	$3m_v$	$\begin{cases}2\\ 2m_vm_2\end{cases}$	$\begin{cases}1\\ m_v1_R\end{cases}$ 1	$3m1_R$
6	6	6	1	2	
6_R	3	3	1	2_R	
61_R	6	6	2	21_R	61_R
$6m_Rm_R$	$6mm$ $(6+m_2)$	6	$\begin{cases}1\\ m_2\end{cases}$	2 $2m_R(m_2)$	
$6mm$	$6m_vm_v$	$6m_vm_v$	$\begin{cases}1\\ m_v\end{cases}$	2 $2m_v(m_v)$	
6_Rmm_R	$3m_v$	$3m_v$	$\begin{cases}1\\ m_2\\ m_v\end{cases}$	2_R $2_Rm_v(m_2)$ $2_Rm_R(m_v)$	
$6mm1_R$	$6m_vm_v$	$6m_vm_v$	$\begin{cases}2\\ 2m_vm_2\end{cases}$	21_R $21_Rm_v(m_v)$	$6mm1_R$

Tableau II.7 : Tableau de Buxton et. al. [6] complété par Tanaka et. al. [7].

système cristallin	classe de symétrie							
		<111>	<100>	<110>	[uv0]	[uuw]	[uvw]
cub.	$m\bar{3}m$	$6_R mm_R$	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	2_R
	$\bar{4}3m$	$3m$	$4_R mm_R$	$m1_R$	m_R	m	1
	432	$3m_R$	$4m_R m_R$	$2m_R m_R$	m_R	m_R	1
	$m\bar{3}$	6_R	$2mm1_R$		$2_R mm_R$		2_R
	23	3	$2m_R m_R$		m_R		1
		[0001]	<11$\bar{2}$0>	<1$\bar{1}$00>	[uv.0]	[uu.w]	[uū0w]	[uv.w]
hex.	$6/mmm$	$6mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	2_R
	$\bar{6}m2$	$3m1_R$	$m1_R$	$2mm$	m	m_R	m	1
	$6mm$	$6mm$	$m1_R$	$m1_R$	m_R	m	m	1
	622	$6m_R m_R$	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	m_R	m_R	m_R	1
	$6/m$	61_R			$2_R mm_R$			2_R
	$\bar{6}$	31_R			m			1
	6	6			m_R			1
		[0001]		<11$\bar{2}$0>		[uū0w]		[uv.w]
trig.	$\bar{3}m$	$6_R mm_R$		21_R		$2_R mm_R$		2_R
	$3m$	$3m$		1_R		m		1
	32	$3m_R$		2		m_R		1
	$\bar{3}$	6_R						2_R
	3	3						1
		[001]	<100>	<110>	[uv0]	[u0w]	[uuw]	[uvw]
quadra.	$4/mmm$	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	2_R
	$\bar{4}2m$	$4_R mm_R$	$2m_R m_R$	$m1_R$	m_R	m_R	m	1
	$4mm$	$4mm$	$m1_R$	$m1_R$	m_R	m	m	1
	422	$4m_R m_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	m_R	m_R	m_R	1
	$4/m$	41_R			$2_R mm_R$			2_R
	$\bar{4}$	4_R			m_R			1
	4	4			m_R			1
		[001]	[010]	[100]	[uv0]	[u0w]	[0vw]	[uvw]
ortho.	mmm	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	$2_R mm_R$	2_R
	$mm2$	$2mm$	$m1_R$	$m1_R$	m_R	m	m	1
	222	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	$2m_R m_R$	m_R	m_R	m_R	1
			[010]			[u0w]		[uvw]
mono.	$2/m$		21_R			$2_R mm_R$		2_R
	m		1_R			m		1
	2		2			m_R		1
						[uvw]		
tric.	$\bar{1}$					2_R		
	1					1		

Tableau II.8 : Relations entre la classe de diffraction de l'échantillon, la classe de symétrie du cristal et l'axe de zone du cliché de diffraction électronique [6].

La méthode proposée par Buxton et. al. nécessite au minimum trois clichés (un premier cliché pour la détermination de la symétrie du fond clair et du cliché entier, un second pour la détermination de la symétrie de la réflexion +g et un troisième pour la détermination de la symétrie ±g). Dans chaque cas, le faisceau incident est désorienté et peut ne pas se retrouver exactement au même endroit de l'échantillon. Pour palier cet inconvénient Tanaka et. al. [7] recommande une méthode nécessitant un seul cliché de diffraction.

II.3.3) Méthode "multifaisceaux" préconisée par Tanaka et. al. [7].

Pour appliquer cette méthode, la zone de Laue 0 du cliché de diffraction doit posséder une symétrie réduite (2mm), (4mm) ou (6mm). Le faisceau incident est basculé de telle sorte que quatre (symétrie (2mm) ou (4mm)) ou six (symétrie (6mm)) réflexions, soient simultanément placées en position de Bragg (les noeuds du réseau réciproque sont situés sur la sphère d'Ewald).

Les symétries observées dans les réflexions sont comparées avec les symétries théoriques représentées pour toutes les classes de diffraction (annexe B). Seules les classes de diffraction 1, 1_R, 2, 2_R et 21_R ne sont pas représentées. Pour ces 5 classes de diffraction, la méthode proposée par Buxton et. al. est appropriée. Il suffit d'observer la symétrie du fond clair, la symétrie du cliché entier et la symétrie du fond noir. La symétrie ±g n'est pas nécessaire.

Les échantillons, étudiés par les deux méthodes mentionnées ci-dessus, doivent être composés de gros cristaux, contenir peu de défauts et avoir une épaisseur optimale. Certains échantillons donnent des clichés en faisceau convergent inexploitables car les disques ne contiennent pas suffisamment d'informations. Pour remédier à ce problème, Morniroli et Steeds [1] proposent une méthode s'appuyant sur l'observation des symétries idéales des clichés de microdiffraction.

II.3.4) Méthode proposée par Morniroli et Steeds [1].

Un cliché de microdiffraction permet d'identifier deux symétries idéales : la symétrie idéale de la zone de Laue d'ordre 0 et la symétrie idéale du cliché entier. Rappelons qu'il s'agit de la symétrie qui tient compte de la position et de l'intensité des réflexions. La symétrie du fond clair (Bright Field), la symétrie du fond noir (Dark Field) ainsi que la symétrie ±g ne sont pas accessibles à partir d'un cliché de microdiffraction car pratiquement aucune information n'est visible à l'intérieur des disques diffractés et transmis.

classe de diffraction	symétrie idéale de la ZOLZ	symétrie idéale du cliché entier
$1, 1_R$	(1)	1
$2, 21_R$	(2)	2
2_R	(2)	1
m_R	(m)	1
$m, m1_R$	(m)	m
$2m_R m_R$	(2mm)	2
$2mm, 2mm1_R$	(2mm)	2mm
$2_R mm_R$	(2mm)	m
$4, 41_R$	(4)	4
4_R	(4)	2
$4m_R m_R$	(4mm)	4
$4mm, 4mm1_R$	(4mm)	4mm
$4_R mm_R$	(4mm)	2mm
$3, 31_R$	(3)	3
$3m_R$	(3m)	3
$3m, 3m1_R$	(3m)	3m
$6, 61_R$	(6)	6
6_R	(6)	3
$6m_R m_R$	(6mm)	6
$6mm, 6mm1_R$	(6mm)	6mm
$6_R mm_R$	(6mm)	3m

Tableau II.9 : Relation entre les symétries idéales d'un cliché de microdiffraction électronique et la classe de diffraction de l'échantillon [1].

Un cliché de microdiffraction, sur lequel des réflexions d'ordre supérieur (HOLZ) sont visibles, contient des informations tridimensionnelles ; la symétrie idéale du cliché entier correspond donc à la symétrie du cliché entier (Whole Pattern) donnée par Buxton et. al.. La symétrie idéale de la zone de Laue 0 (ZOLZ) correspond à la symétrie projetée du cliché entier. Ceci est justifié par le fait que les interactions présentes à l'intérieur de la zone de Laue 0 sont essentiellement bidimensionnelles.

Compte tenu de ces propriétés, il en résulte vingt et une possibilités de symétries idéales pour un cliché de microdiffraction. Le tableau II.9 présente ces 21 possibilités ainsi que leurs relations avec les 31 classes de diffraction de l'échantillon.

Le tableau II.10, qui se déduit du précédent et des tables de Buxton et. al., donne pour chaque axe de zone, les symétries idéales du cliché de microdiffraction.

Le tableau II.11 permet d'obtenir, à partir des symétries idéales d'un ou de deux clichés de microdiffraction d'axe de zone déterminé, la classe de symétrie du cristal, connaissant le système cristallin.

système cristallin	classe de symétrie						
		<111>	<100>	<110>	[uv0]	[uuw]	[uvw]
cub.	$m\bar{3}m$	3m (6mm)	4mm (4mm)	2mm (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	1 2
	$\bar{4}3m$	3m (3m)	2mm (4mm)	m (m)	1 (m)	m (m)	1 (1)
	432	3 (3m)	4 (4mm)	2 (2mm)	1 (m)	1 (m)	1 (1)
	$m\bar{3}$	3 (6)	2mm (2mm)		m (2mm)		1 (2)
	23	3 (3)	2 (2mm)		1 (m)		1 (1)
		[0001]	$<11\bar{2}0>$	$<1\bar{1}00>$	[uv.0]	[uu.w]	[$u\bar{u}0w$]	[uv.w]
hex.	6/mmm	6mm (6mm)	2mm (2mm)	2mm (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	1 (2)
	$\bar{6}m2$	3m (3m)	m (m)	2mm (2mm)	m (m)	1 (m)	m (m)	1 (1)
	6mm	6mm (6mm)	m (m)	m (m)	1 (m)	m (m)	m (m)	1 (1)
	622	6 (6mm)	2 (2mm)	2 (2mm)	1 (m)	1 (m)	1 (m)	1 (1)
	6/m	6 (6)			m (2mm)			1 (2)
	$\bar{6}$	3 (3)			m (m)			1 (1)
	6	6 (6)			1 (m)			1 (1)
		[0001]		$<11\bar{2}0>$		[$u\bar{u}0w$]		[uv.w]
trig.	$\bar{3}m$	3m (6mm)		2 (2)		m (2mm)		1 (2)
	3m	3m (3m)		1 (1)		m (m)		1 (1)
	32	3 (3m)		2 (2)		1 (m)		1 (1)
	$\bar{3}$	3 (6)						1 (2)
	3	3 (3)						1 (1)

système cristallin	classe de symétrie							
		[001]	<100>	<110>	[uv0]	[u0w]	[uuw]	[uvw]
quadra.	4/mmm	4mm (4mm)	2mm (2mm)	2mm (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	1 (2)
	$\bar{4}$2m	2mm (4mm)	2 (2mm)	m (m)	1 (m)	1 (m)	m (m)	1 (1)
	4mm	4mm (4mm)	m (m)	m (m)	1 (m)	m (m)	m (m)	1 (1)
	422	4 (4mm)	2 (2mm)	2 (2mm)	1 (m)	1 (m)	1 (m)	1 (1)
	4/m	4 (4)			m (2mm)			1 (2)
	$\bar{4}$	2 (4)			1 (m)			1 (1)
	4	4 (4)			1 (m)			1 (1)
		[001]	[010]	[100]	[uv0]	[u0w]	[0vw]	[uvw]
ortho.	mmm	2mm (2mm)	2mm (2mm)	2mm (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	1 (2)
	mm2	2mm (2mm)	m (m)	m (m)	1 (m)	m (m)	m (m)	1 (1)
	222	2 (2mm)	2 (2mm)	2 (2mm)	1 (m)	1 (m)	1 (m)	1 (1)
			[010]		[u0w]		[uvw]	
mono.	2/m		2 (2)		m (2mm)		1 (2)	
	m		1 (1)		m (m)		1 (1)	
	2		2 (2)		1 (m)		1 (1)	
					[uvw]			
tric.	$\bar{1}$				1 (2)			
	1				1 (1)			

Tableau II.10 : Relations entre la classe de symétrie, la symétrie idéale du cliché entier et de la ZOLZ d'un cliché de microdiffraction et l'axe de zone [1].

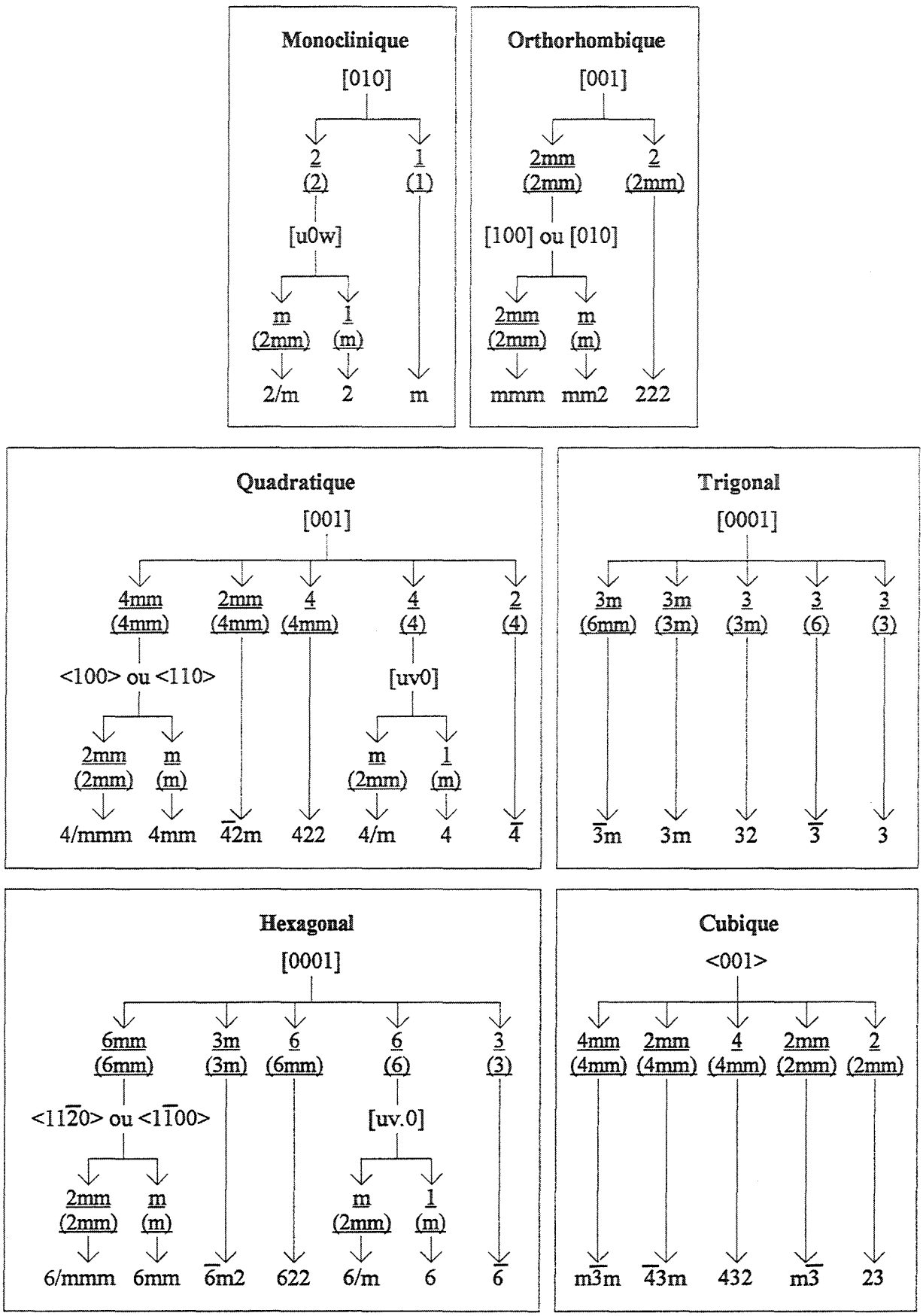


Tableau II.11 : Obtention de la classe de symétrie du cristal à partir de l'observation des symétries idéales de un ou deux clichés de microdiffraction électronique [1].

Références du chapitre II

[1] J. P. Morniroli and J. W. Steeds, Ultramicroscopy, (1992), 45, p. 219.

[2] J. P. Morniroli, Inst. Phys. Conf. Ser. 98, (1989), p. 87.

[3] J. P. Morniroli and M. Gantois, Proc. 12th Int. Congr. for Electron Microscopy, Vol. 2 (San Francisco Press, San Fancisco, 1990), p. 478.

[4] N. J. Buerger, Z. Kristallogr., (1935), 91, p. 255.

[5] International Tables for Crystallography, Ed. T. Hahn (Reidel, Dordrecht, 1988).

[6] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham, Proc. Roy. Soc. (London), (1976), A281, p. 171.

[7] M. Tanaka, R. Saito and H. Sekii, Acta Cryst., (1983), A39, p.357.

[8] D. W. Johnson, Acta Cryst., (1972), A28, p.89.

CHAPITRE III

III) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES NITRURES DE FER.

III.1) Introduction.

Le diagramme de phases fer-azote [1] est présenté figure III.1. Les différentes phases constituant ce diagramme sont :

- la phase α de structure cubique centrée
- la phase γ de structure cubique à faces centrées
- la phase γ'-Fe_4N dont la structure dérive de celle de la phase γ
- la phase ε de structure hexagonale compacte
- la phase ζ-Fe_2N de structure orthorhombique

Deux phases hors-équilibre ont également été étudiées :

- la martensite
- la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

Ce diagramme de phases a été établi en présence d'un mélange gazeux NH_3/H_2 ; en dehors de ce mélange, les phases sont métastables.

La grande majorité des résultats, donnés dans la littérature, concernant la structure cristallographique de ces phases a été obtenue par diffraction des rayons X.

III.2) Phase α.

Les atomes de fer constituant cette phase forment une structure cubique centrée. Le réseau de fer est dilaté par l'augmentation de la concentration en azote [2, 3]. Brunauer et. al. [4], Hägg [5, 6] ainsi que Emmett et. al. [7] n'observent pas cette augmentation de paramètres avec la concentration en azote. Paranjpe et. al. [8] notent que le paramètre de maille varie légèrement avec la concentration en azote mais ils n'observent pas de variations significatives sur les clichés de Debye-Scherrer qu'ils obtiennent. Une étude plus récente [9] montre que le paramètre de la maille cubique centrée augmente avec la teneur en azote selon la relation suivante :

$$a = 0{,}28664 + (8{,}0 \pm 0{,}7).10^{-4}\ X \ \text{nm}$$

où X est la concentration atomique d'azote exprimée en %.

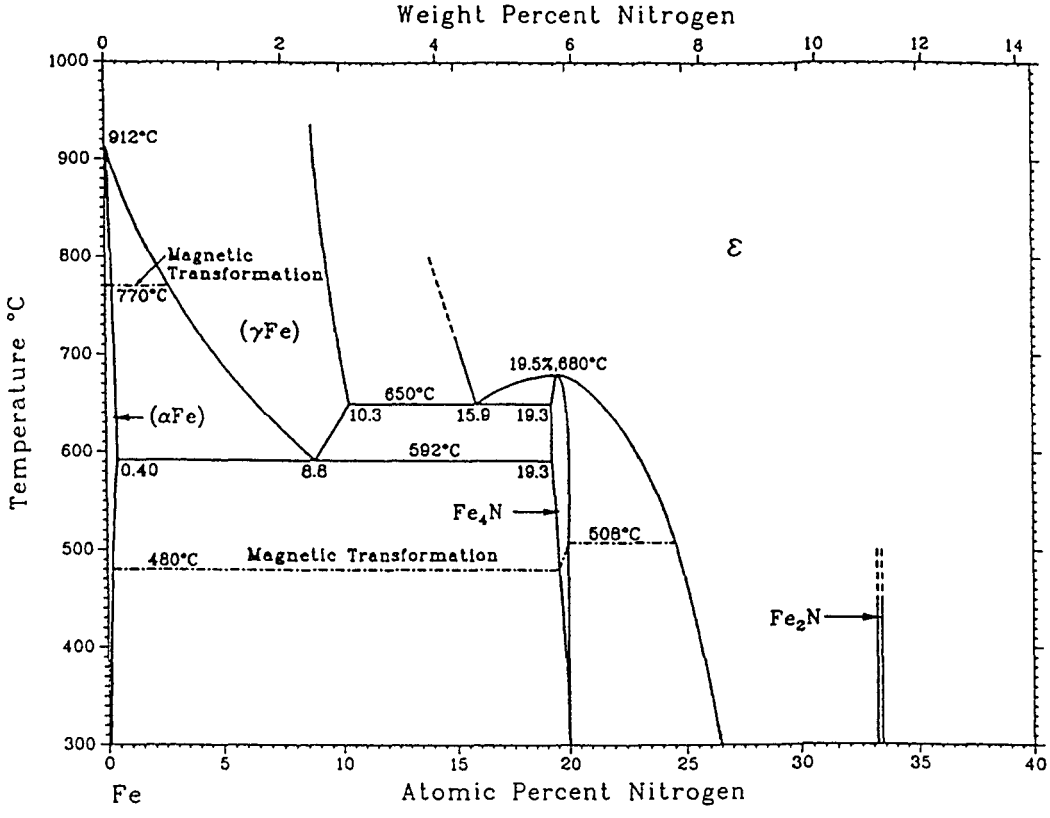
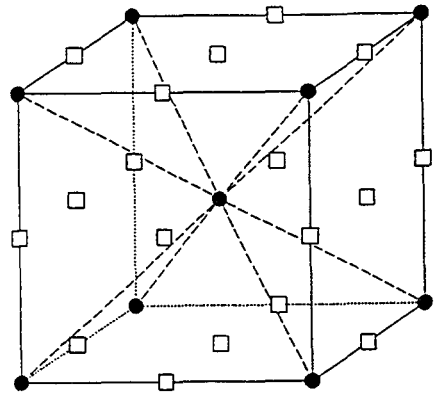


Figure III.1 : Diagramme de phases Fe-N [1].



● Fe
□ site octaédrique

Figure III.2 : Structure cristallographique de la phase α-Fe-N.

Les atomes d'azote sont distribués aléatoirement sur les sites octaédriques de la structure cubique centrée (figure III.2). Les sites octaédriques de cette structure ne sont pas réguliers. L'insertion d'atome d'azote dans les sites octaédriques tend à rendre régulier l'octaèdre, mais produit une contrainte anisotropique importante qui explique [10] la faible solubilité de l'azote dans la phase α (0,4 % atomique à 592 °C).

Le groupe spatial de la structure est : I 4/m $\bar{3}$ 2/m (n° 229) [11].

Les atomes de fer sont situés en :

positions 2a : 0, 0, 0 1/2, 1/2, 1/2

Les atomes d'azote occupent aléatoirement les sites octaédriques situés en position 6b :

position 6b : 0, 1/2, 1/2 1/2, 0, 1/2 1/2, 1/2, 0
1/2, 0, 0 0, 1/2, 0 0, 0, 1/2

III.3) Phase γ.

Cette phase est stable au-dessus de la température du palier eutectoïde situé à 592°C.

Les atomes de fer forment une structure cubique à faces centrées. Jack [12] démontre que les atomes d'azote occupent de façon aléatoire les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées (figure III.3). Au maximum, un site octaédrique sur neuf est occupé.

Suyazov et. al. [13] obtiennent des clichés de diffraction électronique qui contiennent des réflexions de surstructure de très faible intensité. Ces réflexions de faible intensité sont caractéristiques d'une mise en ordre des atomes d'azote. L'échantillon étudié a une concentration atomique en azote de 10%. Ils concluent que ces réflexions peuvent être associées à une mise en ordre des atomes d'azote semblable à celle de la phase γ'-Fe_4N. De plus, ils n'observent pas ces réflexions sur tous leurs clichés.

La figure III.4 [14] représente la variation du paramètre de la maille de la phase γ en fonction de la concentration atomique en azote. Excepté les résultats obtenus par Eisenhut et Kaupp [3], les auteurs [8, 12, 15, 16, 17] obtiennent des résultats similaires. Il est à noter que ces résultats ont été obtenus à température ambiante, température à laquelle la phase γ est métastable.

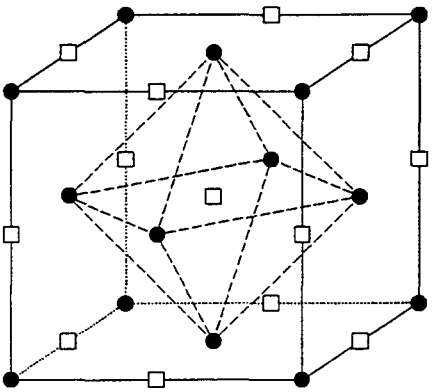


Figure III.3 : Structure cristallographique de la phase γ-Fe-N.

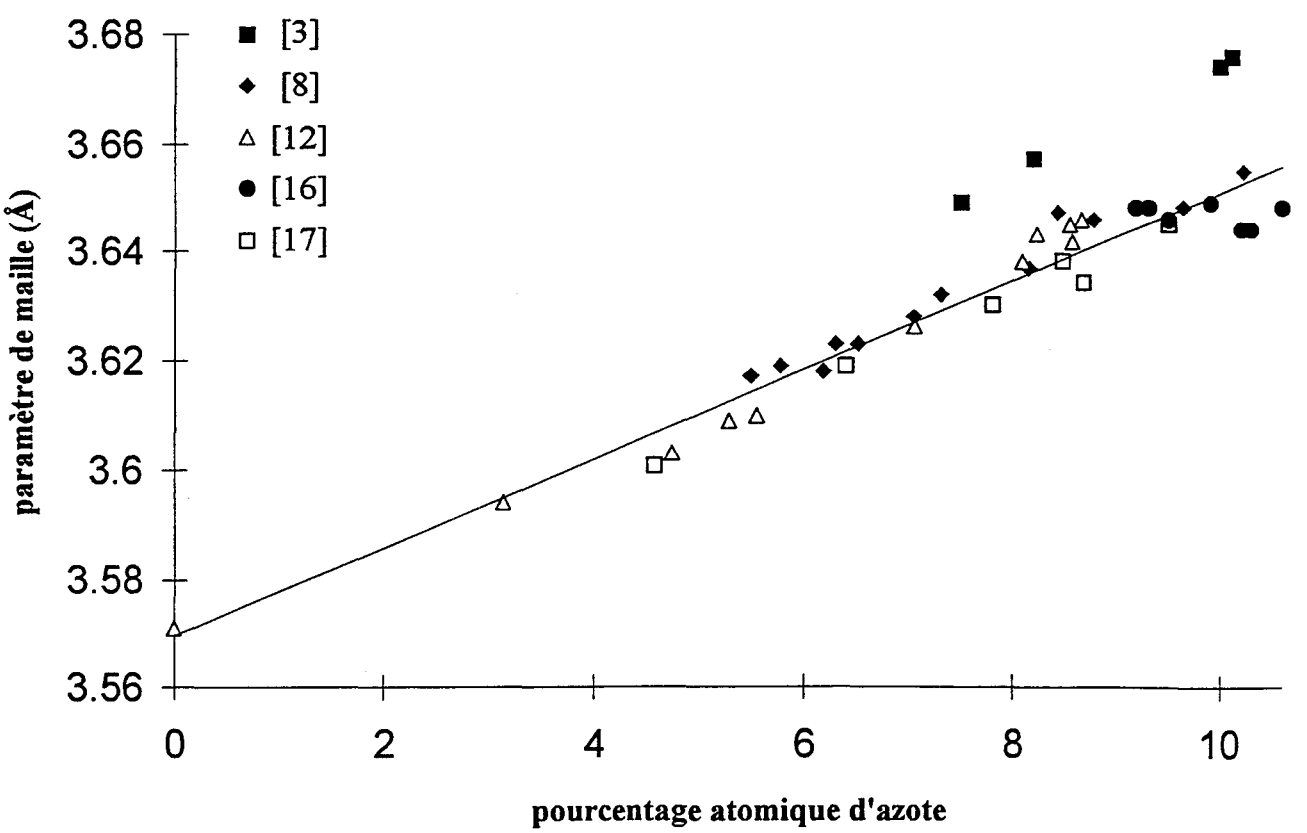


Figure III.4 : Variation du paramètre de maille a de la phase γ-Fe-N en fonction de la concentration atomique en azote.

L'addition d'azote dans la structure cubique à faces centrées du fer produit une déformation isotropique. La variation du paramètre de la maille en fonction de la concentration atomique en azote est linéaire et suit la relation :

$$a = 0{,}3572 + 0{,}00078\ X \text{ nm} \quad [10, 18]$$

où X est la concentration atomique en azote exprimée en %.

De plus, quand la concentration atomique en azote est inférieure à 8,2% [16], 8,9% [8] ou 8,6 ± 0,4% [1], la température M_S de début de transformation martensitique est supérieure à la température ambiante. Lors de la trempe de la phase γ de haute température, il y a formation de martensite. Pour s'affranchir de ce problème, Jack [12] nitrure un alliage fer-15% de manganèse.

Le groupe spatial de cette structure est F 4/m $\bar{3}$ 2/m (n° 225) [11].

Les atomes de fer sont situés en :

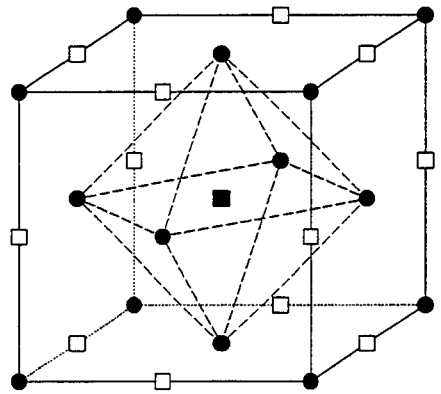
positions 4a : 0, 0, 0 0, 1/2, 1/2 1/2, 0, 1/2 1/2, 1/2, 0

Les atomes d'azotes occupent aléatoirement les sites octaédriques situés en :

positions 4b : 1/2, 1/2, 1/2 1/2, 0, 0 0, 1/2, 0 0, 0, 1/2

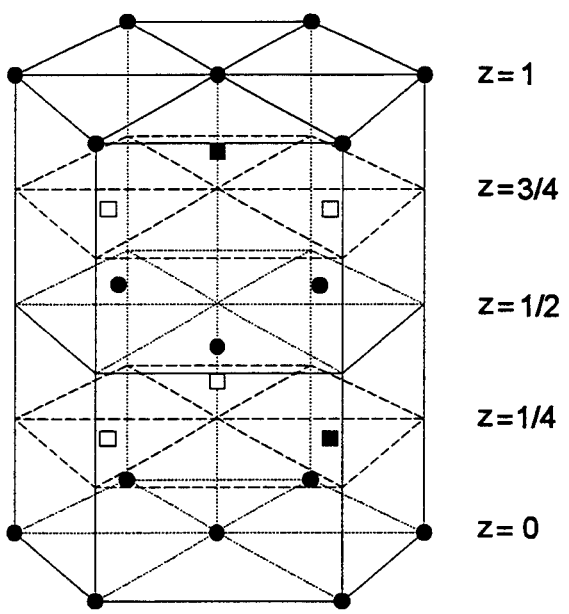
III.4) Phase γ'- Fe_4N.

Hägg [19] mentionne l'apparition d'une phase de stoechiométrie Fe_4N qu'il nomme γ. Dans un premier temps, il ne détecte pas de réflexion de surstructure. Dans des travaux ultérieurs [5, 6, 20], il détecte des réflexions de faible intensité dues à la mise en ordre des atomes d'azote dans la structure cubique à faces centrées du fer. Cependant il ne détermine pas de façon unique la position des atomes d'azote dans la maille de fer. L'atome d'azote peut être dans un site octaédrique ou dans un site tétraédrique. Le site octaédrique étant plus volumineux que le site tétraédrique, la première structure est supposée être la bonne. D'autres auteurs [2, 3] aboutissent à des résultats identiques. Jack [21], à partir de mesures d'intensité montre que l'atome d'azote se situe dans le site octaédrique.



● Fe
■ N
□ site octaédrique vide

Figure III.5 : Structure cristallographique de la phase γ'-Fe_4N.



● Fe
■ N
□ site octaédrique vide

Figure III.6 : Structure cristallographique de ε-Fe_3N.

Le groupe spatial de cette structure est P 4/m $\bar{3}$ 2/m (n° 221) [11].

Les atomes de fer forment une structure cubique à faces centrées (figure III.5) et sont situés en :

position 1a : 0, 0, 0

positions 3c : 0, 1/2, 1/2 1/2, 0, 1/2 1/2, 0, 1/2

Les atomes d'azote ne sont plus distribués aléatoirement comme dans le cas de la phase γ, mais occupent le site octaédrique situé en 1b:

position 1b : 1/2, 1/2, 1/2

Les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer la relation entre le paramètre de la maille et la concentration en azote. Le paramètre de la maille est : a = 0,3795 nm pour une concentration atomique d'azote de 20,6 % [21].

III.5) Phase ε.

Cette phase a un domaine d'existence très étendu (de 15 à 33 % atomique). Les atomes de fer de la phase ε-Fe_2N et ε-Fe_3N forment une structure hexagonale compacte [2, 5, 19]. Le groupe spatial de cette structure est $P6_3/m$ 2/m 2/c (n°194). Les atomes de fer occupent les positions 2d :

positions 2d : 2/3, 1/3, 1/4 1/3, 2/3, 3/4

Hendricks et Kosting [22] reprennent les résultats de Hägg [5] et déterminent la position des atomes d'azote dans la structure. Ces atomes sont dans les sites octaédriques qui se trouvent dans les plans perpendiculaires à l'axe c situés aux cotes z = 1/4 et z = 3/4. La distance entre ces plans est égale à 1/2 c. Ces sites sont situés l'un au-dessus de l'autre.

La position des atomes d'azote pour la phase ε-Fe_3N est la suivante : 1/3 des sites se trouvant à la cote z = 1/4 et z = 3/4 sont occupés par un atome d'azote (figure III.6). Un site octaédrique occupé est donc entouré par 8 sites octaédriques vides (6 sites dans le plan, 1 au-dessus et 1 au-dessous). Le groupe spatial de cette structure est $P6_3$ 2 2 (n° 182) [11]. Les atomes de fer sont en positions 6g :

positions 6g : x, 0, 0 0, x, 0 $\bar{x}$, $\bar{x}$, 0
$\bar{x}$, 0, 1/2 0, $\bar{x}$, 1/2 x, x, 1/2
avec x = 1/3

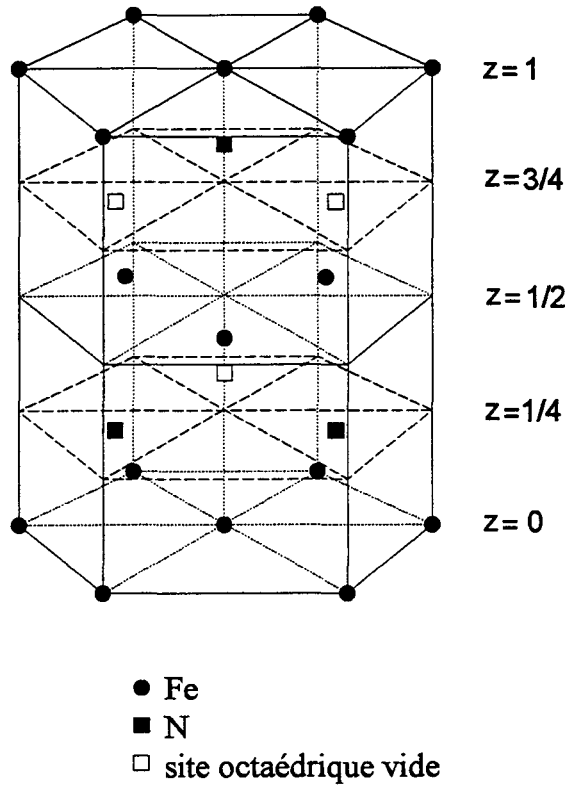


Figure III.7 : Structure cristallographique de ε-Fe_2N.

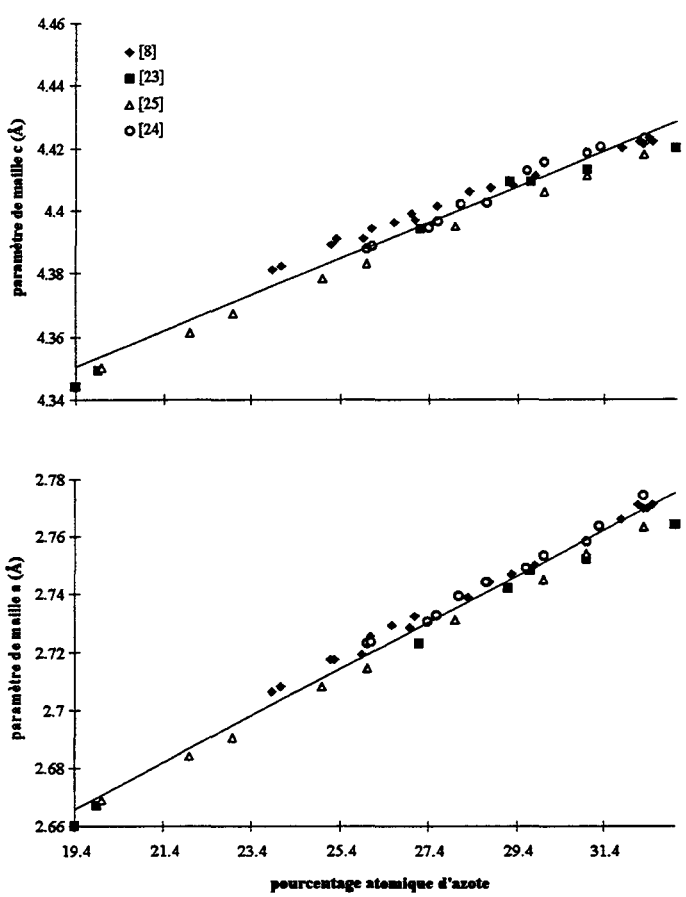


Figure III.8 : Variation des paramètres de maille a et c de la phase ε-Fe-N en fonction de la composition atomique en azote.

Les atomes d'azote sont en 2c :

positions 2c : 1/3, 2/3, 1/4 2/3, 1/3, 3/4

Dans le cas de la phase ε-Fe_2N, 2/3 des sites octaédriques se trouvant à la cote z = 1/4 et 1/3 à la cote z = 3/4 sont occupés (figure III.7). Le groupe spatial est P3 1 2 (n° 149). Les atomes de fer sont en position 6l :

positions 6l : x, y, z $\bar{y}, x-y, z$ $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ $\bar{x}+y, y, \bar{z}$ $x, x-y, \bar{z}$
avec x = 1/3, y = 0 et z = 1/2

Les atomes d'azote sont en :

position 1a : 0, 0, 0

position 1d : 1/3, 2/3, 1/2

position 1e : (2/3, 1/3, 0)

Pour les deux structures décrites ci-dessus, il est à noter que deux atomes d'azote ne sont jamais l'un au-dessus de l'autre.

Jack [23] étudie la phase ε pour des concentrations atomiques en azote comprises entre 19,4 et 33,0 %. Les diffractogrammes qu'il obtient pour des concentrations en azote proches de ε-Fe_3N et ε-Fe_2N sont tout à fait en accord avec les structures proposées par Hendricks et Kosting [22].

Les paramètres réticulaires des deux phases décrites précédemment sont, si la position des atomes d'azote est prise en considération :

$a' = \sqrt{3}\,a$ et $c' = c$

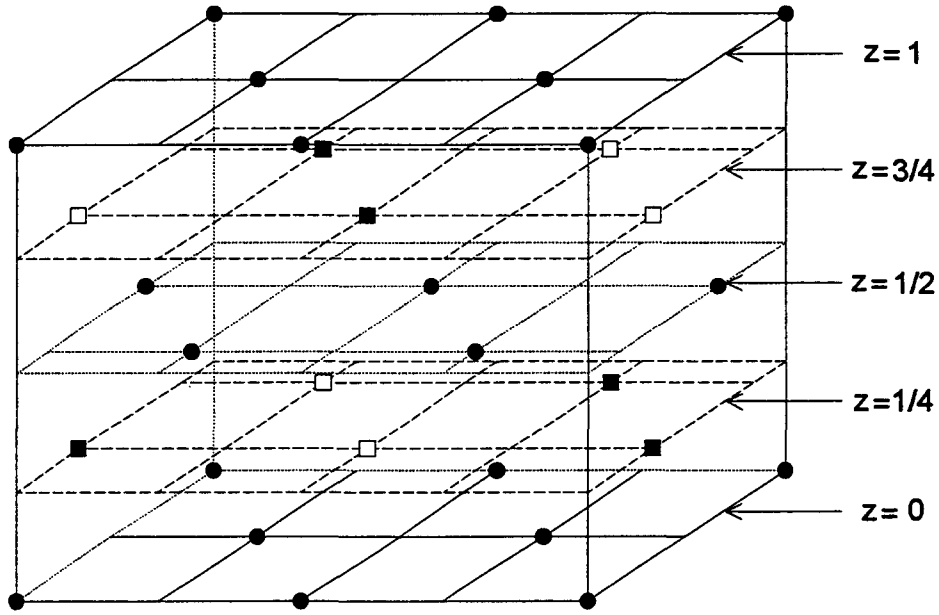
où a et c sont les paramètres de la structure hexagonale compacte du fer.

La mise en ordre des atomes d'azote se caractérise sur les clichés par des réflexions de surstructure.

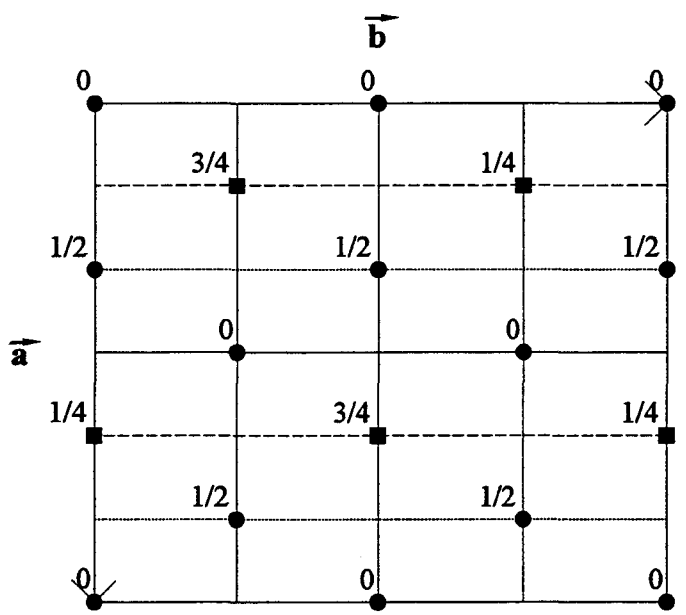
Pour la phase ε ayant une stoechiométrie proche de Fe_4N et située entre Fe_3N et Fe_2N, Jack [23] observe sur ses clichés de diffraction des rayons X, des réflexions de surstructure supplémentaires. Ces réflexions sont de très faible intensité. Il indexe ces clichés en considérant un réseau réticulaire ayant pour paramètres :

$a'' = 2\sqrt{3}\,a$ et $c'' = c$

où a et c ont les mêmes significations que précédemment.



a



b

● Fe
■ N
□ site octaédrique vide

Figure III.9 : a) Structure cristallographique de la phase ζ-Fe_2N.
b) Projection de la structure cristallographique de la phase ζ-Fe_2N sur le plan de base (001).

Il propose également une structure pour une phase ε de stoechiométrie $Fe_{24}N_{10}$.

Les différents auteurs sont en désaccord quant à la linéarité des paramètres de la maille de la structure de fer de la phase ε en fonction de sa composition atomique en azote. Pour certains [4, 8, 23], il n'y a pas de relation de linéarité, pour d'autres [3, 24, 25], la variation de a et c est linéaire en fonction de la concentration atomique en azote.

La figure III.8 [1] regroupe les résultats obtenus par ces auteurs.

III.6) Phase ζ-Fe_2N.

Cette phase a un domaine d'existence très petit puisque sa composition atomique en azote varie de 33,2 à 33,7 % [23]. Hendricks et Kosting [22] considèrent que Fe_2N appartient à la phase ε. Hägg [5, 6, 26] décrit pour cette phase un réseau de Bravais orthorhombique C contenant 4 atomes de fer, l'ensemble formant une structure "orthohexagonale". Il n'observe pas de réflexion de surstructure sur ses clichés mais note que les atomes d'azote sont ordonnés pour la phase ε ; cela doit également être le cas pour la phase ζ.

Jack [21] observe des réflexions de surstructure de très faible intensité qu'il ne peut indexer qu'en considérant une maille ayant un volume double de celle décrite par Hägg. La maille contient 8 atomes de fer se répartissant sur deux réseaux orthorhombiques à face centrée (mode de Bravais C). Il détermine la position des atomes d'azote. Les atomes de fer forment approximativement une structure hexagonale compacte (figure III.9a et b). Les plans situés à la cote $z = 1/4$ et $z = 3/4$ contiennent les sites octaédriques. Dans chacun de ces plans, la moitié des sites est occupée par un atome d'azote de telle sorte que les sites situés immédiatement au-dessus et au-dessous soient vides. Dans le cas de la structure ε-Fe_2N proposée par Hendricks et Kosting [22], il n'y a pas le même nombre de sites occupés à la cote $z = 1/4$ et $z = 3/4$ (figure III.7).

Le groupe spatial de cette structure est $P2_1/n\ 2/a\ 2_1/b$ (n° 60) [11].

Les atomes de fer sont situés en positions 8d :

positions 8d :	x, y, z	$x+1/2, \bar{y}+1/2, \bar{z}+1/2$
	$\bar{x}+1/2$, y, $\bar{z}$	$\bar{x}, \bar{y}+1/2, z+1/2$
	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$\bar{x}+1/2, y+1/2, z+1/2$
	$x+1/2, \bar{y}, z$	$x, y+1/2, \bar{z}+1/2$

avec x = 1/12, y = 1/8, z = 3/4

Les atomes d'azote sont en positions 4c :

positions 4c :	3/4, y, 0	$1/4, \bar{y}+1/2, 1/2$
	$1/4, \bar{y}, 0$	$3/4, y+1/2, 1/2$

avec y = 1/8

Les paramètres de la maille sont [21] : a = 0,4830 nm, b = 0,5523 nm et c = 0,4425 nm.

En comparant les paramètres de la maille de la phase ε quand celle-ci est à la limite supérieure de sa teneur en azote (33% atomique) aux paramètres de la phase Fe_2N (33,2% atomique), Jack [21] montre que b et c ont à peine varié (expansion de l'ordre de 0,1%), alors que a augmente de 1%. Ce résultat est compatible avec la structure qu'il propose puisque les atomes d'azote sont plus proches les uns des autres selon a.

III.7) Martensite.

Lors d'une trempe, l'austénite Fe-N se comporte de la même façon que l'austénite Fe-C. Il y a formation de martensite.

Eisenhut et Kaupp [3], après avoir trempé de l'austénite à l'azote, observent sur des clichés Debye-Scherrer des réflexions correspondant aux phases α et γ ainsi que des réflexions correspondant à une structure tétragonale centrée. Ils précisent que le rapport c/a diminue lorsque la concentration en azote diminue.

Bose et Hawkes [15] étudient la transformation eutectoïde (592 °C, 8,76 % atomique d'azote) ainsi que la transformation martensitique. Ils obtiennent des résultats similaires à ceux obtenus par Eisenhut et Kaupp [3].

Jack [12] étudie plus en détail la structure de la martensite. Il décrit cette structure comme étant composée d'octaèdres d'atomes de fer de la structure cubique centrée dont les arêtes sont communes. Au plus, un octaèdre sur dix contient un atome d'azote. L'octaèdre contenant un interstitiel est distordu. Cette distorsion consiste en une augmentation du paramètre c et une contraction dans les directions perpendiculaires à c. Les octaèdres non remplis sont légèrement distordus par les octaèdres voisins occupés, mais sont semblables en forme et dimension à ceux du réseau de fer.

Le groupe spatial de cette structure est I4/m 2/m 2/m (n° 139) [11].

Les atomes de fer sont en positions 2a :

positions 2a : 0, 0, 0 1/2, 1/2, 1/2

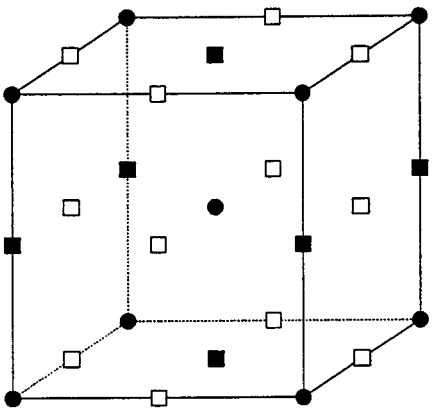
Les atomes d'azote occupent de façon aléatoire les sites octaédriques (figure III.10) situés en positions 2b :

positions 2b : 0, 0, 1/2 1/2, 1/2, 0

Pour des concentrations atomiques en azote faible (< 2,7 %), la martensite obtenue après trempe de l'austénite est cubique [17]. La tétragonalité apparaît pour des concentrations atomiques supérieures à 2,7 %.

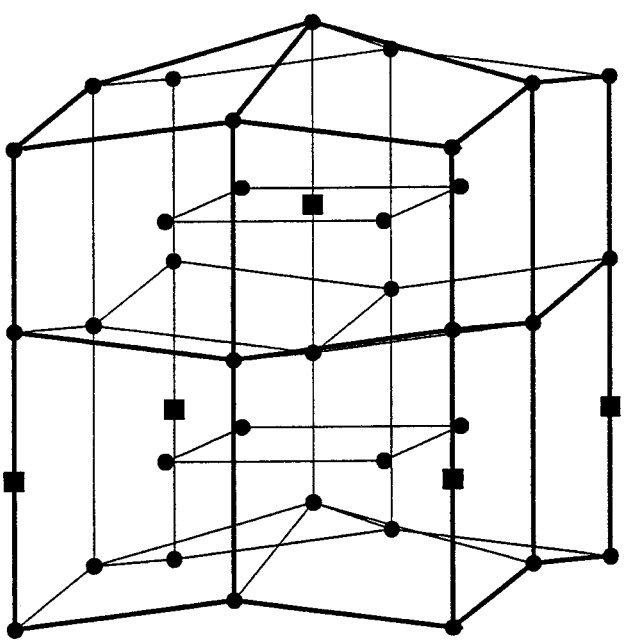
III.8) Phase α"- $Fe_{16}N_2$.

Cette phase apparaît lors d'un vieillissement de la martensite à une température inférieure à 200°C. C'est une phase métastable puisque un vieillissement prolongé conduit à la phase α et à γ'- Fe_4N. La structure de cette phase est quadratique centrée [27, 28]. La maille élémentaire se compose de 16 atomes de fer disposés sur 8 sous-mailles quadratiques centrées de la martensite initiale. Les atomes d'azote sont situés de façon ordonnée dans les sites octaédriques de la structure (figure III.11). La structure de cette phase est donc équivalente à la structure de la martensite dans laquelle les atomes d'azote s'ordonnent.



● Fe
■ site octaédrique pour les atomes d'azote
□ site octaédrique vide

Figure III.10 : Structure cristallographique de la martensite.



● Fe
■ N

Figure III.11 : Structure cristallographique de la phase α''-$Fe_{16}N_2$.

Le groupe spatial de la structure est I4/m 2/m 2/m (n° 139) [11].

Les atomes de fer sont en :

positions 4d :	0, 1/2, 1/4	1/2, 0, 1/4
	1/2, 0, 3/4	0, 1/2, 3/4
positions 4e :	0, 0, z	0, 0, $\bar{z}$
	1/2, 1/2, 1/2+z	1/2, 1/2, 1/2-$\bar{z}$
	avec z ≈ 0,31	
positions 8h :	x, x, 0	$\bar{x}$, $\bar{x}$, 0
	$\bar{x}$, x, 0	x, $\bar{x}$, 0
	x+1/2, x+1/2, 1/2	$\bar{x}$+1/2, $\bar{x}$+1/2, 1/2
	$\bar{x}$+1/2, x+1/2, 1/2	x+1/2, $\bar{x}$+1/2, 1/2
	avec x ≈ 0,25	

Les atomes d'azote sont sur les positions 2a :

positions 2a :	0, 0, 0	1/2, 1/2, 1/2

Les paramètres de la maille de cette structure sont : a = 0,572 nm, c = 0,629 nm [28].

Jack [28] étudie trois échantillons de composition différente en azote variant du simple au double. Les paramètres cristallins de ces trois échantillons sont identiques. Il explique ceci par le fait que le paramètre a est indépendant de la concentration (a est égal à deux fois le paramètre de la ferrite). Le paramètre c est égal à la distance Fe-N-Fe-Fe. Cette distance reste inchangée si la structure ne contient plus qu'un seul atome d'azote (par exemple celui situé en position 0, 0, 1/4).

Références du chapitre III

[1] Binary alloy phase diagrams, Ed. T.B. Massalski, publ. American Society for metals (1990).

[2] A. Osawa and S. Iwaizumi, Z. Kristallogr., (1928), 69, p. 26.

[3] O. Eisenhut and E. Kaupp, Z. Elektrochem., (1930), 36 (6), p. 392.

[4] S. Brunauer, M.E. Jefferson, P.H. Emmett and S.B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc., (1931), 53, p. 1778.

[5]G. Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Upsaliensis, (1929), (4), 7 (1), p.6.

[6] G. Hägg, Z. Physik. Chem., (1930), 8B, p. 455.

[7]P.H. Emmet, S.B. Hendricks and S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., (1930), 52, p. 1456.

[8] V.G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever and C.F. Floe, Trans. AIME, (1950), 188, p. 261.

[9] H. A. Wriedt and L. Zwell, Trans. Metall. AIME, (1962), 224 (12), p. 1242.

[10] D.H. Jack and K.H. Jack, Mat. Sci. Eng., (1973), 11, p. 1.

[11] International Tables for Crystallography, Ed. T. Hahn (Reidel, Dordrecht, 1988).

[12] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A, (1951), 208, p. 200.

[13] A. Suyazov, M.P. Usikov and M.B. Mogutnov, Fiz. Metal. Metalloved., (1976), 42 (4), p. 755. Phys. Met. Metallogr., (1976), 42 (4), p. 69.

[14] H. A. Wriedt, N.A. Gokcen and R. H. Nafziger, Bull. Alloy Phase Diagrams, (1987), 8 (4), p.355.

[15] B.N. Bose and M.F. Hawkes, Trans. AIME, (1950), 188, p. 307.

[16] Y. Imai, M. Izumiyama and M. Tsuchiya, Sci. Rept. Res. Inst., Tokohu Univ., Ser. A, (1965), 17 (4), p. 173.

[17] T. Bell and W.S. Owen, J. Iron Steel Inst.,(1967), 205 (4), p.428.

[18] R.C. Ruhl and M. Cohen, Trans. Metall. AIME, (1969), 245 (2), p.241.

[19] G. Hägg, Nature, (1928), 121 (3056), p.826.

[20] G. Hägg, Nature, (1928), 122 (3070), p.314.

[21] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A, (1948), 195, p. 34.

[22] S.B. Hendricks and P.B. Kosting, Z. Kristallogr., (1930), 74, p. 511.

[23] K.H. Jack, Acta Cryst., (1952), 5, p. 404.

[24] R.J. Bouchard, C.G. Frederick and V. Johnson, J. Appl. Phys., (1974), 45 (9), p. 4067.

[25] A. Burdese, La Metallurgia Italiana, (1957), (3), p. 195.

[26] G. Hägg, Nature, (1928), 122, p. 962.

[27] K.H. Jack, Acta Cryst., (1950), 3, p 392.

[28] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A, (1951), 208, p. 216.

CHAPITRE IV

IV) ETUDE STRUCTURALE DE CINQ PHASES DU DIAGRAMME FER - AZOTE.

IV.1) Préparation des échantillons.

Cinq phases, γ-Fe-N, γ'-Fe_4N, ε-Fe_3N, ε-Fe_4N et ζ-Fe_2N sont étudiées. Ces phases sont élaborées par nitruration gazeuse (H_2 / NH_3) à partir de fines feuilles (40 μm) de fer pur.

Les phases ductiles γ-Fe-N, γ'-Fe_4N sont amincies par polissage électrolytique dynamique à l'aide d'un appareil TENUPOL. L'électrolyte composé d'un mélange de 10 % d'acide perchlorique et de 90 % d'acide acétique en volume est à une température de 15 °C. La tension imposée est de 50 V.

Les phases fragiles ε-Fe_3N, ε-Fe_4N et ζ-Fe_2N sont amincies à l'aide d'un amincisseur ionique GATAN. Les faisceaux d'ions argon sont accélérés sous une tension de 5 kV et le courant du canon est de 0,5 mA par canon.

Le microscope utilisé pour obtenir les clichés de diffraction électronique est un microscope électronique à transmission PHILIPS CM 30. La tension accélératrice des électrons est de 300 kV. La taille de la sonde électronique au niveau de l'échantillon est choisie dans une gamme allant de 9 nm (spot 11) à 500 nm (spot 1). Une très faible taille de spot, éventuellement couplée à un refroidissement de l'échantillon à la température de l'azote liquide, a parfois été nécessaire pour mettre en évidence certaines symétries.

La détermination du groupe spatial par microdiffraction électronique nécessite l'observation des zones de Laue d'ordre supérieur. Pour toutes les phases que nous avons examinées, le rayon de ces zones est trop important pour que les réflexions contenues dans ces zones de Laue apparaissent sur les clichés de diffraction exactement orientés (figure IV.1a). Ceci est dû au fait que les structures étudiées ont des paramètres réticulaires relativement petits (de l'ordre de 0,3 - 0,4 nm).

Pour supprimer cette difficulté, l'échantillon est désorienté (ou plus exactement le faisceau d'électrons est incliné à l'aide des bobines déflectrices du faisceau incident) jusqu'à ce que des réflexions des zones de Laue d'ordre supérieur apparaissent sur le cliché (figure IV.1b). En combinant plusieurs désorientations, selon des directions différentes, comme cela est schématiquement représenté sur la figure IV.2, les zones de Laue d'ordre supérieur peuvent être entièrement reconstituées. Pour mettre en évidence d'éventuels miroirs dans ces zones de Laue d'ordre supérieur, il est judicieux de désorienter le faisceau incident selon les miroirs présents dans la zone de Laue 0. C'est également dans ces conditions expérimentales que les décalages et les différences de périodicité entre les réseaux de réflexions présents dans la zone de Laue 0 et la zone de Laue 1 sont identifiés.

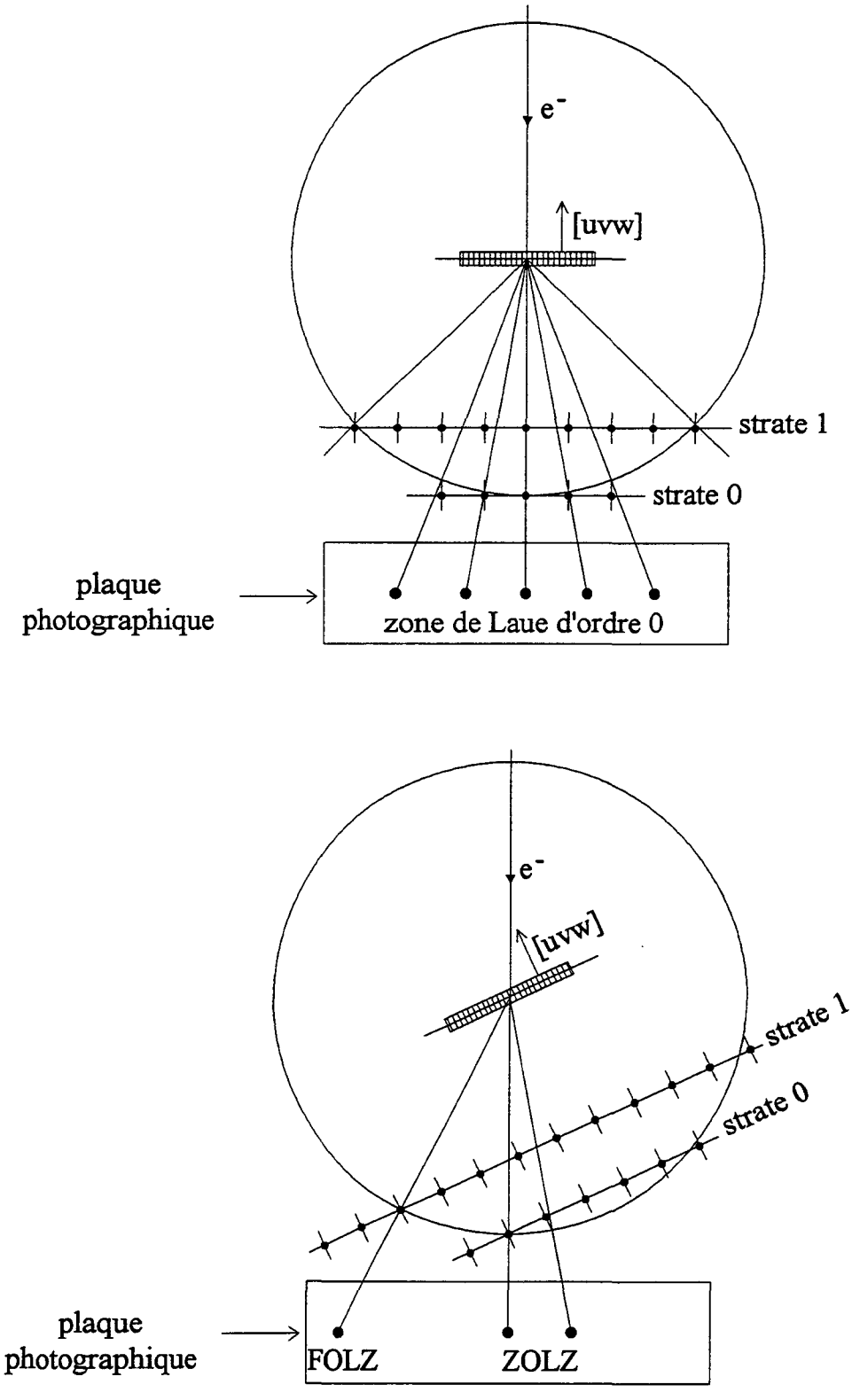


Figure IV.1 : Obtention des réflexions contenues dans les zones de Laue d'ordre supérieur.
a) Les réflexions de la première zone de Laue n'apparaissent pas sur le cliché de diffraction.
b) Le faisceau électronique est incliné de telle sorte que quelques réflexions de la première zone de Laue apparaissent sur le cliché de diffraction.

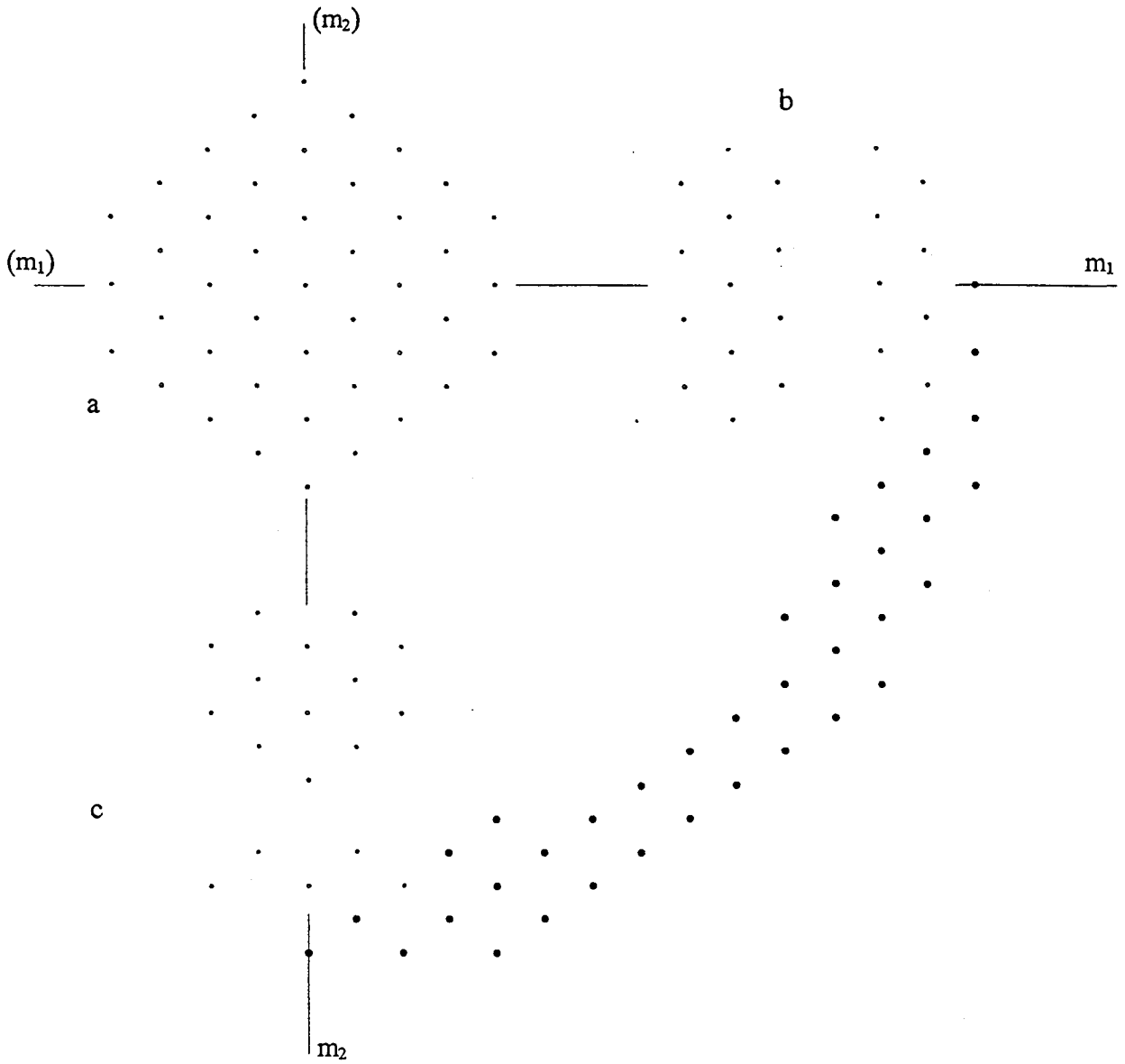


Figure IV.2 : Observation des zones de Laue d'ordre supérieur.
a) Cliché de diffration électronique exactement orienté. Les réflexions de la première zone de Laue n'apparaissent pas sur le cliché.
b) et c) L'échantillon est désorienté selon les miroirs présents dans la zone de Laue 0 jusqu'à ce que des réflexions de la première zone de Laue apparaissent.

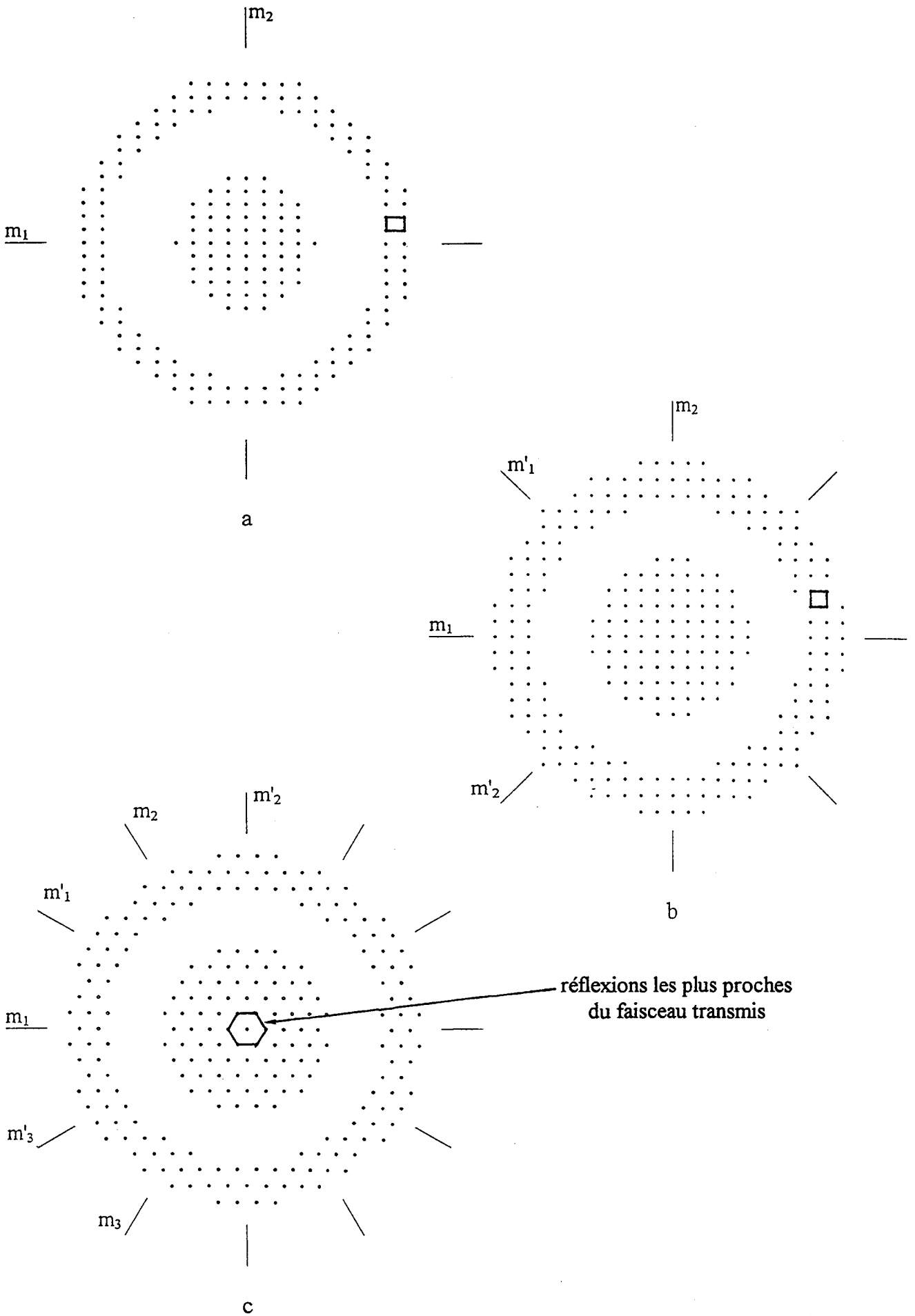


Figure IV.3 : Notation des miroirs.
a) Cliché de diffraction électronique de symétrie 2mm.
b) Cliché de diffraction électronique de symétrie 4mm.
c) Cliché de diffraction électronique de symétrie 6mm.

IV.2) Notation des miroirs.

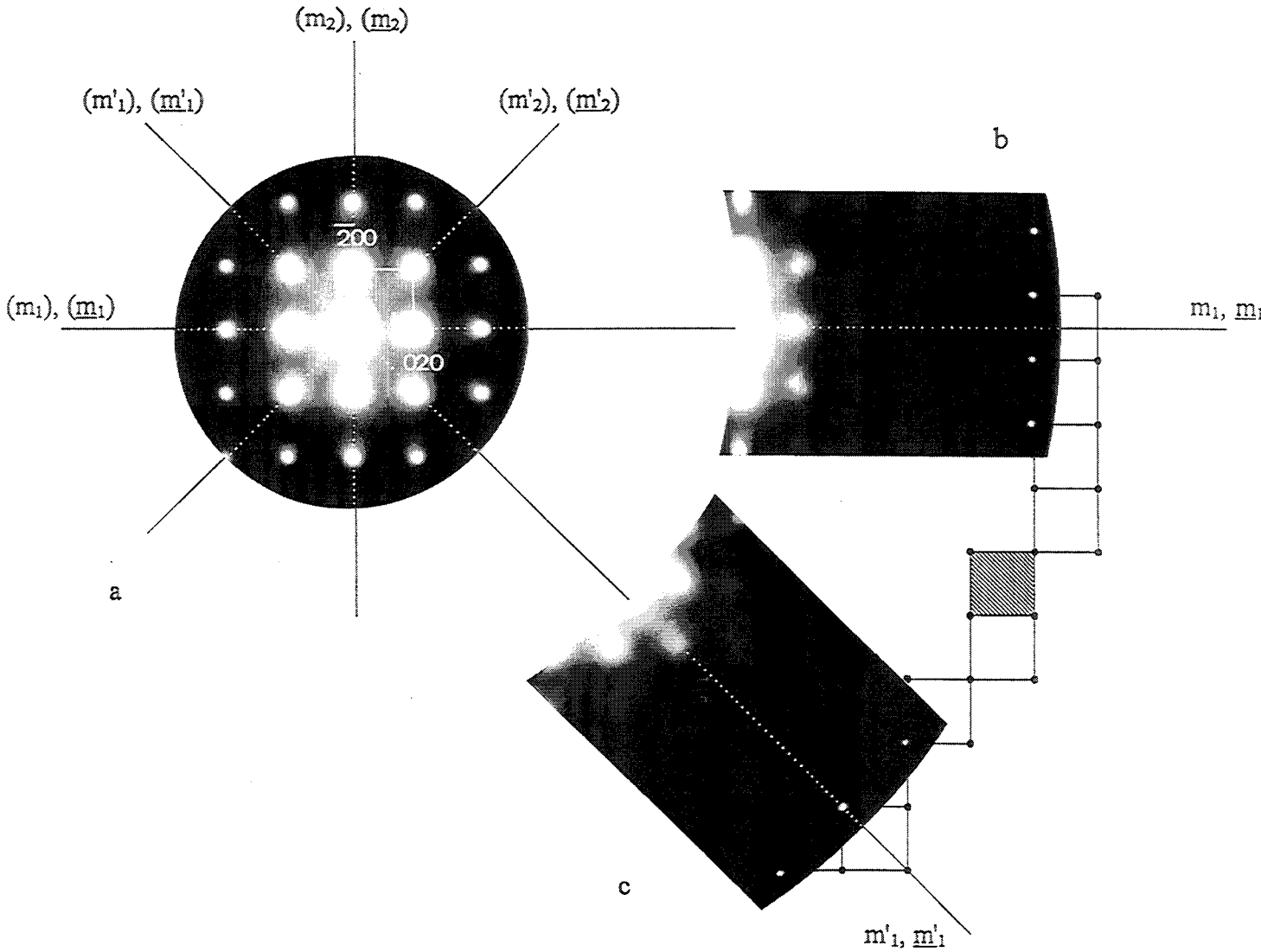
Un cliché de diffraction électronique ayant une symétrie 2mm (figure IV.3a) contient deux miroirs perpendiculaires m_1 et m_2. Le miroir noté m_1 est parallèle au grand côté du plus petit rectangle qui peut être dessiné avec le réseau de réflexions de la première zone de Laue.

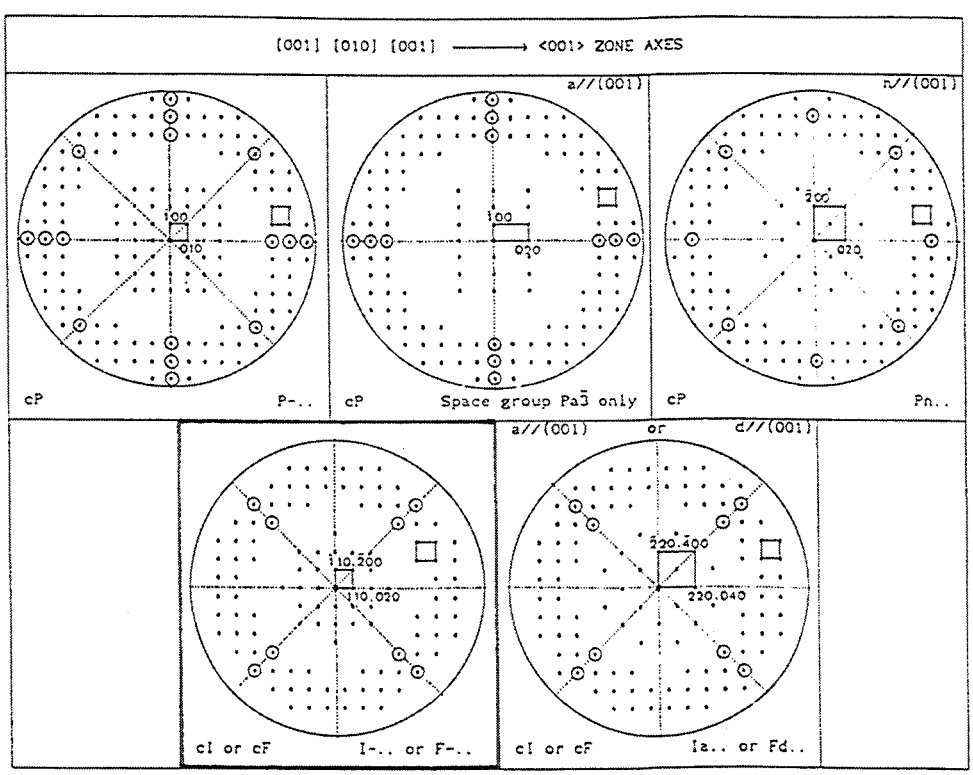
Un cliché de diffraction de symétrie 4mm (figure IV.3b) contient 2 sortes de miroirs :

- des miroirs m_1 et m_2, perpendiculaires entre eux qui sont parallèles au côté du plus petit carré dessiné à partir du réseau de réflexions de la première zone de Laue.
- des miroirs m'_1 et m'_2, également perpendiculaires entre eux qui sont respectivement à 45° des miroirs m_1 et m_2.

Un cliché de diffraction de symétrie 6mm (figure IV.3c) contient 2 sortes de miroirs :

- des miroirs m_1, m_2 et m_3, faisant un angle de 60° entre eux. Ces miroirs passent par les réflexions les plus proches du faisceau transmis.
- des miroirs m'_1, m'_2, m'_3, faisant également un angle de 60° entre eux. Ces miroirs sont respectivement à 30° de m_1, m_2 et m_3.





d

Figure IV.4 : Phase γ-Fe-N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <100>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <100> pour le système cubique. Le cliché expérimental est en accord avec le cliché théorique cI ou cF.

IV.3) Etude de la phase γ.

IV.3.1) Détermination du système cristallin.

Le cliché de microdiffraction ayant la symétrie réduite la plus importante est présenté figure IV.4. Les réflexions de la zone de Laue 1 ne sont pas visibles sur ce cliché. La symétrie réduite du cliché complet est déterminée après avoir légèrement basculé l'échantillon le long des miroirs (m_1) et (m'_1) de la zone de Laue 0. Les clichés ainsi obtenus sont présentés figures IV.4b et IV.4c. Ils permettent de reconstruire la première zone de Laue et de mettre en évidence les miroirs m_1 et m'_1. La symétrie réduite du cliché complet est 4mm et d'après les tableaux IV.1 et IV.2, le système cristallin est soit cubique soit quadratique. L'axe de zone est, pour ce cliché, <001>. De plus, un cliché présentant une symétrie réduite de la zone de Laue 0 (6mm) n'a jamais été observé, ce qui tend à prouver que le système cristallin est quadratique. Néanmoins, avant de conclure, des précautions doivent être prises, car l'échantillon est fortement texturé.

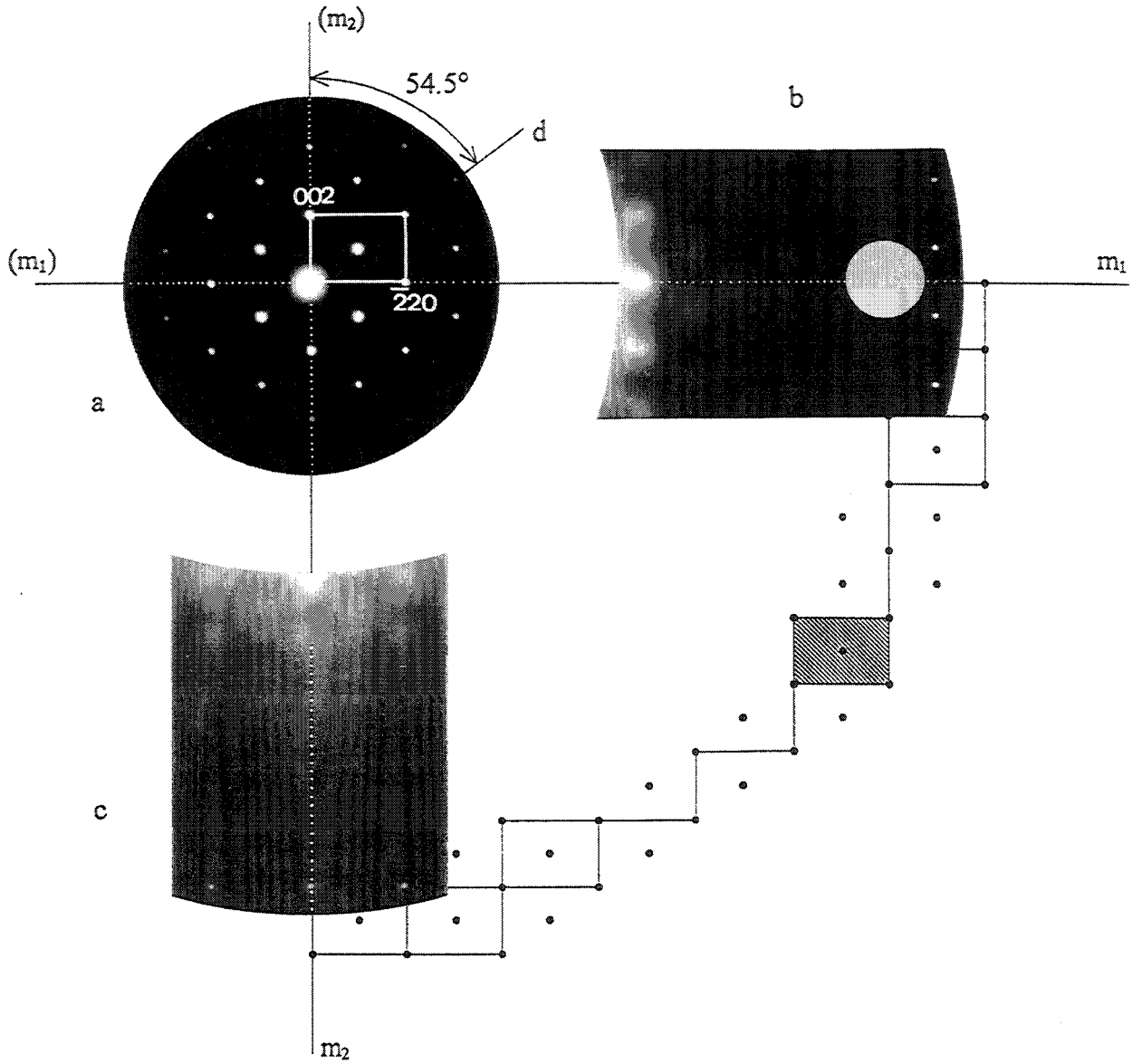
La symétrie réduite de la zone de Laue 0 du cliché présenté figure IV.5 est (2mm). La symétrie réduite du cliché complet, 2mm, est déterminée après avoir basculé l'échantillon le long des miroirs (m_1) et (m_2) de la zone de Laue 0 (ZOLZ). Un cliché présentant les symétries réduites (2mm), 2mm est, d'après le tableau IV.2, un cliché d'axe de zone <100> ou <110> si le système cristallin est quadratique ou d'axe de zone <110> si le système cristallin est cubique.

L'angle mesuré sur le cliché expérimental entre le miroir (m_2) et la diagonale d est égal à 54.5°. Cette valeur est très proche de la valeur théorique 54.7°, qui est caractéristique de l'angle entre les plans {111} et {002} pour le système cubique. Cette propriété permet de lever l'ambiguïté entre les deux systèmes cristallins et prouve que le système cristallin de la phase étudiée est cubique.

IV.3.2) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.

L'identification simultanée du mode de Bravais et des plans de glissement, conformément au tableau IV.3, nécessite l'observation des clichés d'axe de zone <001> et <110>.

La construction de la première zone de Laue du cliché d'axe de zone <001> permet de dessiner le plus petit carré constituant le réseau de taches et de définir, en utilisant les conventions données au paragraphe IV.2, les deux types de miroirs réduits m_1, m_2 et m'_1, m'_2. Le plus petit carré dont les côtés sont parallèles à m_1, m_2 est aussi dessiné dans la zone de



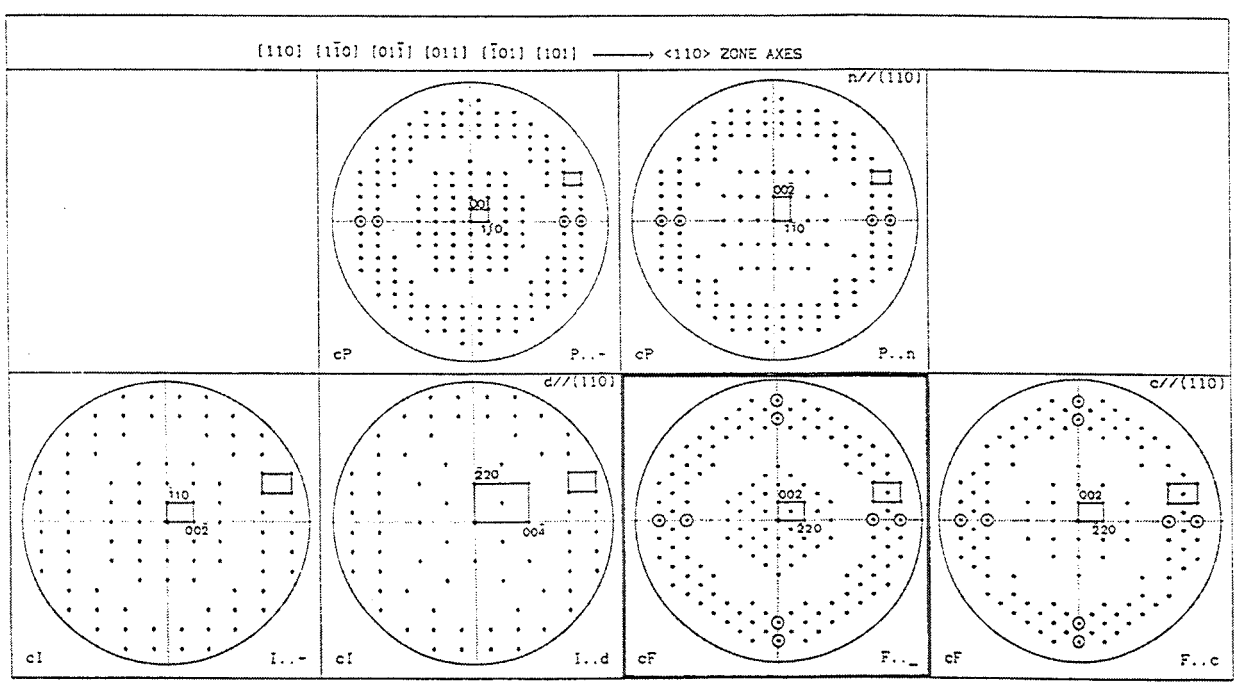


Figure IV.5 : Phase γ-Fe-N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <110>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <110> pour le système cubique.

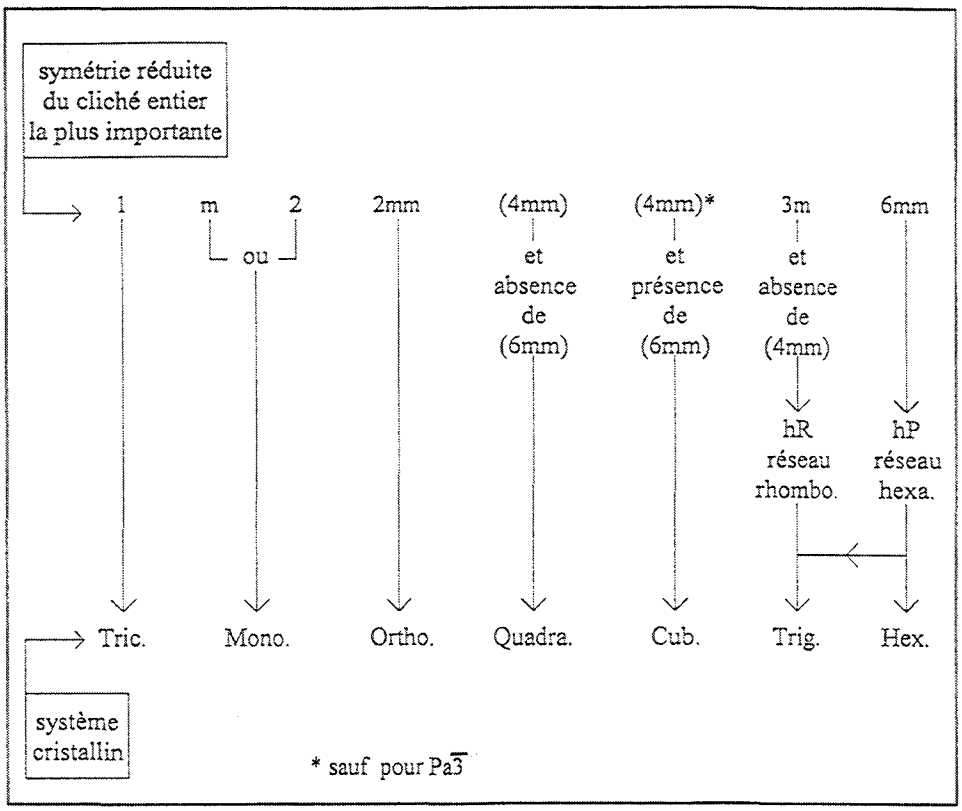


Tableau IV.1 : Détermination du système cristallin à partir du cliché entier de microdiffraction électronique présentant la symétrie réduite la plus importante [3].

symétrie réduite								
cliché entier	ZOLZ							
6mm	(6mm)							[0001]
3m	(6mm)					<111>	[0001]	
4mm	(4mm)				[001]	<001>		
2mm	(2mm)			[001] [010] [100]	<100> <110>	<110> <001>*		<11$\bar{2}$0> <1$\bar{1}$00>
m	(2mm)		[u0w]	[u0w] [0vw] [uv0]	<u0w> [uv0] [uuw]	<uv0> <uuw>	[u$\bar{u}$0w]	[uvt0] [u$\bar{u}$0w] [uu$\overline{2u}$w]
2	(2)		[010]				<11$\bar{2}$0>	
1	(2)	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]
système cristalliin		Tric.	Mono.	Ortho.	Quadra.	Cub.	réseau rhombo. R Trig.	réseau hexa. P Hex.

*pour Pa$\bar{3}$

Tableau IV.2 : Relation entre l'axe de zone, la symétrie réduite et le système cristallin [3].

système cristallin	Mono.*	Ortho.	Quadra.	Cub.	Hex.	Trig.	
axe de zone	[010]	[100] et [010] et [001]	[001] et <100> et <110>	<001> et <110>	<11$\bar{2}$0> et <1$\bar{1}$00>	réseau de Bravais rhombo. <11$\bar{2}$0>	réseau de Bravais hexa. <11$\bar{2}$0> et <1$\bar{1}$00>

* axe unique b

Tableau IV.3 : Clichés d'axe de zone à observer pour déterminer simultanément le mode de Bravais et la présence ou l'absence des différents plans de glissement [3].

Extinction symbol	Point group				
	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
$P---$	$P23$ (195)	$Pm\bar{3}$ (200)	$P432$ (207)	$P\bar{4}3m$ (215)	$Pm\bar{3}m$ (221)
$P2_1--$	$P2_13$ (198)				
$P4_2--$			$P4_232$ (208)		
$P4_1--$			$P4_132$ (213) / $P4_332$ (212)		
$P--n$				$P\bar{4}3n$ (218)	$Pm\bar{3}n$ (223)
$Pa--$		$Pa\bar{3}$ (205)			
$Pn--$		$Pn\bar{3}$ (201)			$Pn\bar{3}m$ (224)
$Pn-n$					$Pn\bar{3}n$ (222)
$I---$	$I23$ (197) / $I2_13$ (199)	$Im\bar{3}$ (204)	$I432$ (211)	$I\bar{4}3m$ (217)	$Im\bar{3}m$ (229)
$I4_1--$			$I4_132$ (214)		
$I--d$				$I\bar{4}3d$ (220)	
$Ia--$		$Ia\bar{3}$ (206)			
$Ia-d$					$Ia\bar{3}d$ (230)
$F---$	$F23$ (196)	$Fm\bar{3}$ (202)	$F432$ (209)	$F\bar{4}3m$ (216)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$F4_1--$			$F4_132$ (210)		
$F--c$				$F\bar{4}3c$ (219)	$Fm\bar{3}c$ (226)
$Fd--$		$Fd\bar{3}$(203)			$Fd\bar{3}m$ (227)
$Fd-c$					$Fd\bar{3}c$(228)

Tableau IV.4 : Groupes spatiaux compatibles avec le symbole partiel F-.- [1].

ystème cristallin	classe de symétrie						
		<111>	<100>	<110>	[uv0]	[uuw]	[uvw]
cub.	m$\bar{3}$m	6_Rmm_R	$4mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R
	$\bar{4}$3m	3m	4_Rmm_R	$m1_R$	m_R	m	1
	432	$3m_R$	$4m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	1
	m$\bar{3}$	6_R	$2mm1_R$		2_Rmm_R		2_R
	23	3	$2m_Rm_R$		m_R		1

Tableau IV.5 : Relations entre la classe de diffraction de l'échantillon, la classe de symétrie du cristal et l'axe de zone du cliché de diffraction électronique pour le système cristallin cubique[10].

Laue 0 (ZOLZ). Ces deux carrés sont identiques, il n'y a donc pas de différence de périodicité entre le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 et celui de la zone de Laue 1, ce qui indique l'absence de plan de glissement perpendiculairement à <001>.

De plus, des réflexions de la première zone de Laue sont présentes sur les miroirs m'_1, m'_2 mais absentes sur les miroirs m_1, m_2. Tenant compte de ces informations, le cliché expérimental obtenu est comparé avec les clichés théoriques (figure IV.4d). Il est en accord avec le cliché théorique correspondant au symbole individuel partiel d'extinction F-.. ou I-.. .

De la même façon, le cliché d'axe de zone <110> est analysé. La zone de Laue 1 est construite. Le même rectangle centré d'arêtes parallèles à m_1, m_2 est observé dans la zone de Laue 0 (ZOLZ) et dans la première zone de Laue (FOLZ).

Des réflexions de la zone de Laue 1 (FOLZ) sont présentes sur les miroirs m_1 et m_2. Le symbole partiel individuel d'extinction, obtenu après comparaison avec les clichés théoriques (figure IV.5d) est F..-.

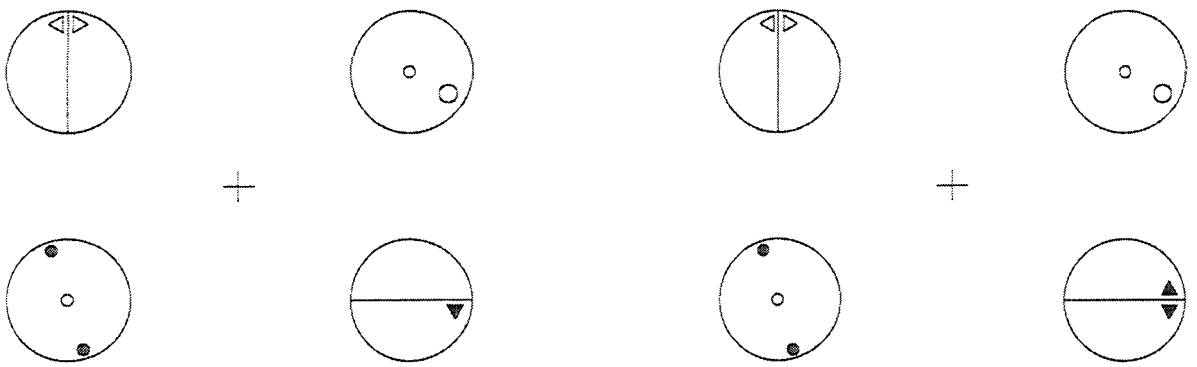
Dans le cas d'un mode de Bravais F, seules les strates paires du réseau réciproque existent pour l'axe de zone <110> . Par conséquent, les réflexions présentes sur les miroirs m_1 et m_2 n'appartiennent pas à la première zone de Laue (FOLZ) mais à la seconde zone (SOLZ).

L'observation des clichés de microdiffraction d'axes de zone <110> et <001> permet de déterminer sans ambiguïté le mode de Bravais F et d'obtenir le symbole partiel d'extinction F-.- en additionnant les deux symboles précédents (F-.. + F..- = F-.-).

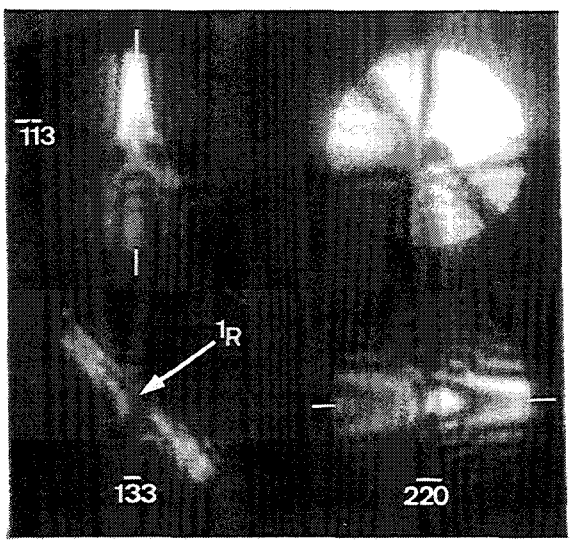
D'après le tableau IV.4 [1], six groupes spatiaux appartenant à cinq classes de symétrie sont en accord avec le symbole d'extinction partiel obtenu.

IV.3.3) Détermination de la classe de symétrie.

La classe de symétrie peut être identifiée par la méthode "multifaisceaux" de Tanaka [2]. Les clichés d'axe de zone à observer en diffraction électronique à faisceau convergent sont déterminés à partir du tableau IV.5. Par exemple, l'observation du cliché d'axe de zone [uuw] est judicieux car trois classes de symétrie sur cinq peuvent être identifiées sans ambiguïté à partir du cliché en faisceau convergent contenant seulement des informations bidimensionnelles. Les classes de diffraction obtenues à partir des symétries bidimensionnelles et tridimensionnelles pour l'axe de zone [uuw] sont présentées dans le tableau IV.6.



a b



c

Figure IV.6 : Détermination de la classe de symétrie.
a) Simulation, classe de diffraction $m1_R$ [2].
b) Simulation, classe de diffraction $2mm1_R$ [2].
c) Cliché "multifaisceaux" d'axe de zone [332].

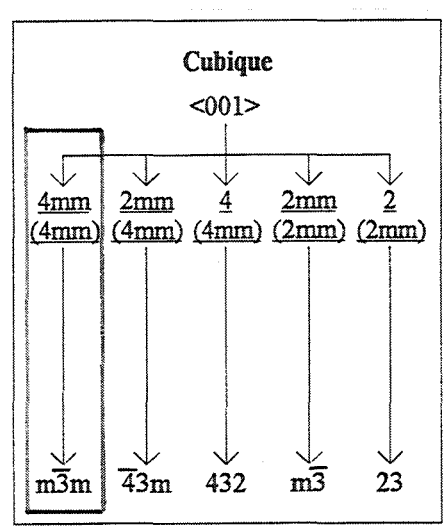
	axe de zone [uuw]	
	classe de diffraction	
classe de symétrie	classe de diffraction	classe de diffraction projetée
$m\bar{3}m$	$2_R mm_R$	$2mm1_R$
$\bar{4}3m$	m	$m1_R$
432	m_R	$m1_R$
$m\bar{3}$	2_R	21_R
23	1	1_R

Tableau IV.6 : Relation entre les classes de diffraction et la classe de symétrie pour un cliché d'axe de zone [uuw].

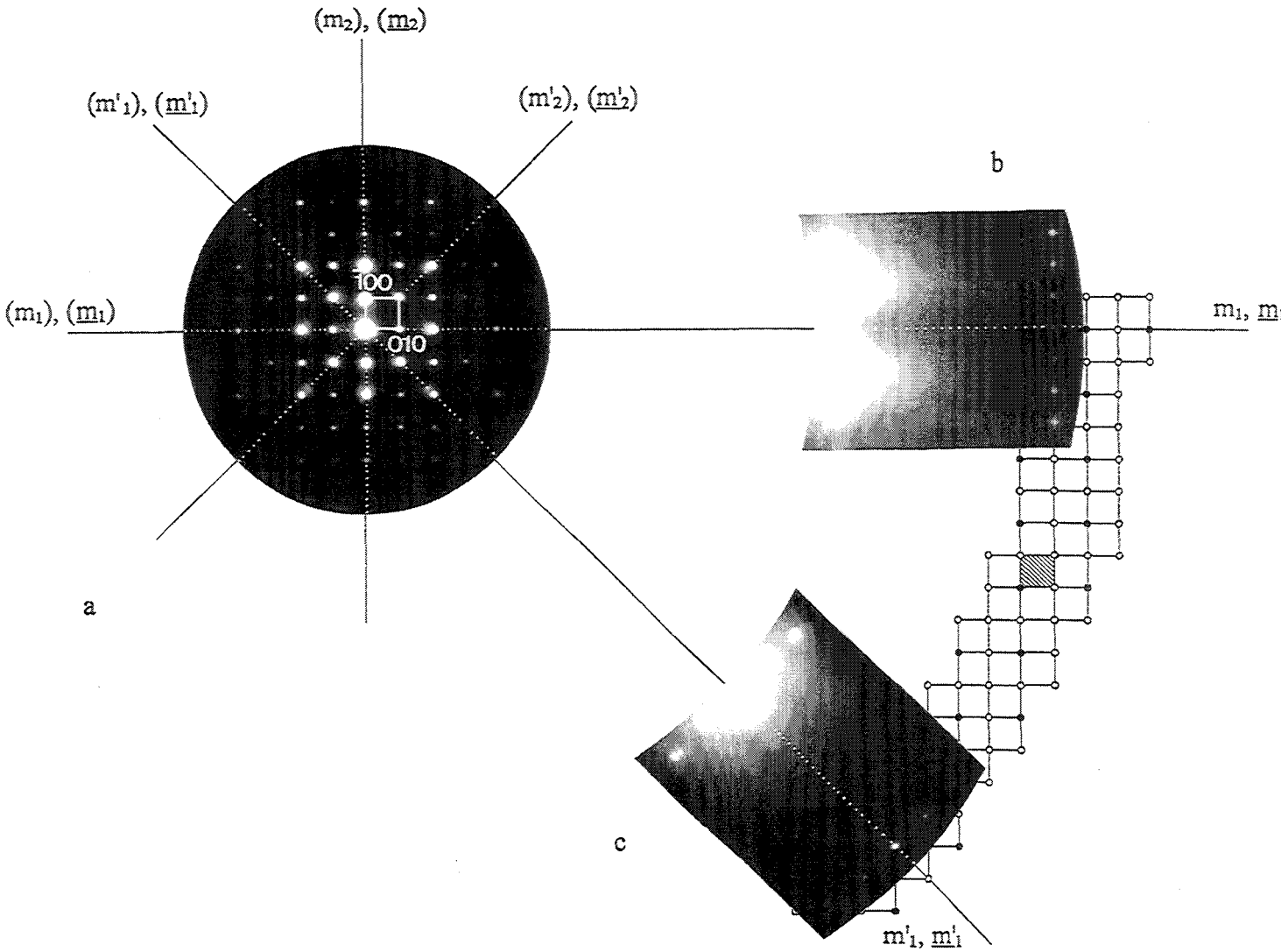
Le cliché "multifaisceaux" d'axe de zone [332] (figure IV.6c) contient uniquement des informations bidimensionnelles à l'intérieur des disques en position de Bragg. Un axe de symétrie 2 et observé dans la réflexion $1\bar{3}3$, un miroir dans $2\bar{2}0$ et dans $\bar{1}\,\bar{1}3$. Ceci est en accord avec la classe de diffraction projetée $2mm1_R$ (figure IV.6b). La classe de symétrie $m\bar{3}m$ est, d'après le tableau IV.6, la seule compatible avec la classe de diffraction projetée obtenue. Le groupe spatial pour la phase γ est donc $Fm\bar{3}m$.

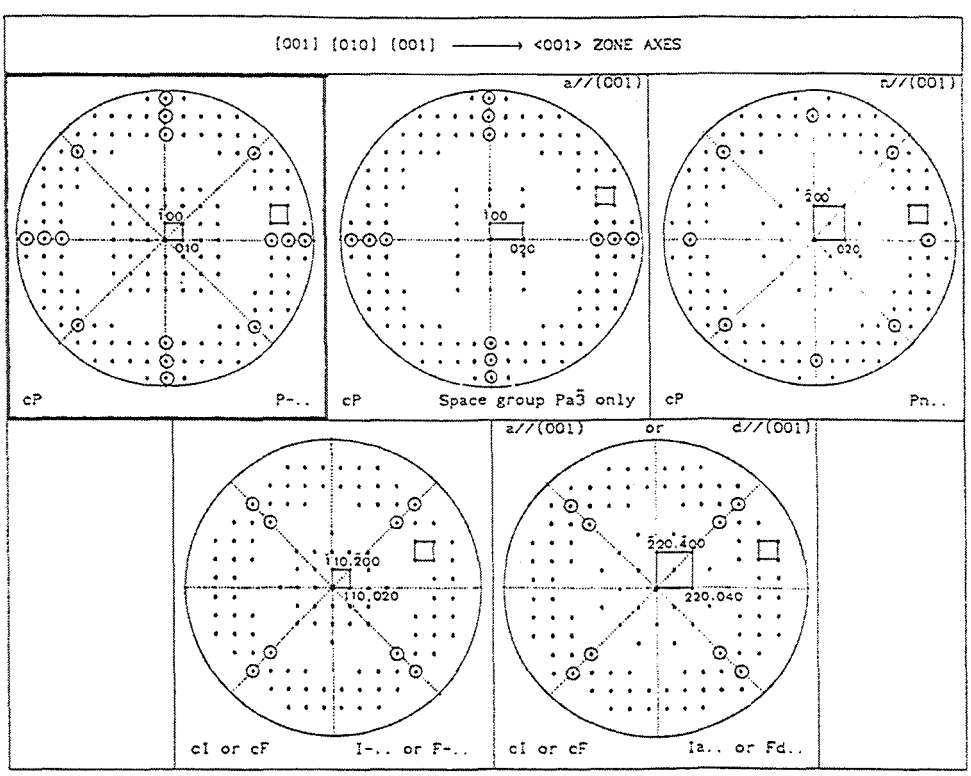
La méthode préconisée par Morniroli et Steeds [3], consistant à observer la symétrie complète du cliché entier d'axe de zone <001>, donne le même résultat. En effet, les symétries complètes du cliché <001> (figure IV.4) sont (4mm), 4mm. La classe de symétrie et le groupe spatial en accord avec ces symétries (tableau IV.7) sont respectivement $m\bar{3}m$ et $Fm\bar{3}m$.

Tableau IV.7 : Obtention de la classe de symétrie du cristal à partir des symétries idéales de un cliché de microdiffraction électronique pour le système cristallin cubique [3].



Le groupe spatial $Fm\bar{3}m$, obtenu pour cette phase, est en accord avec les résultats obtenus dans la bibliographie (cf. paragraphe III.3).





d

Figure IV.7 : Phase γ'-Fe_4N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <100>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <100> pour le système cubique.

IV.4) Etude de la phase γ'.

La plupart des clichés de microdiffraction électronique obtenus à partir de cette phase présentent des réflexions de forte intensité et de faible intensité.

Les réflexions de forte intensité sont les réflexions fondamentales ; elles sont principalement dues à la structure de base formée par les atomes de fer.

Les réflexions de faible intensité, appelées réflexions de surstructure sont dues à la mise en ordre des atomes d'azote dans les sites interstitiels de la structure.

Les deux types de réflexions doivent être pris en compte pour déterminer le groupe spatial de la phase.

IV.4.1) Détermination du système cristallin.

Le cliché présentant la symétrie réduite la plus importante est présenté sur la figure IV.7. Les symétries réduites du cliché sont (4mm), 4mm. La symétrie réduite du cliché entier 4mm est obtenue après avoir légèrement basculé l'échantillon le long des miroirs de la zone de Laue 0 (ZOLZ). D'après le tableau II.2 et II.3, le système cristallin est, soit cubique, soit quadratique et l'axe de zone du cliché est <001>. La symétrie réduite (6mm) de la zone de Laue 0 (ZOLZ) n'a jamais été observée, mais ceci peut être dû, comme précédemment, à la texture importante de l'échantillon.

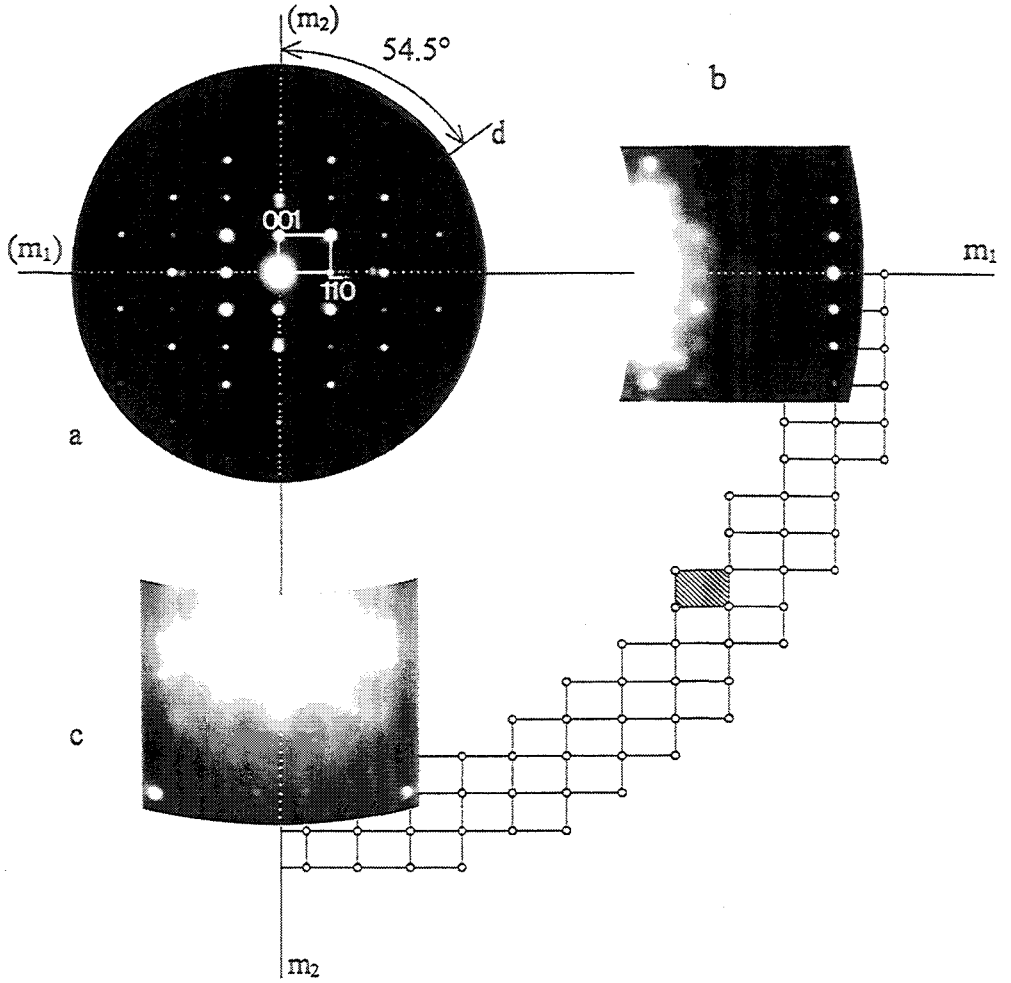
BU LILLE 1

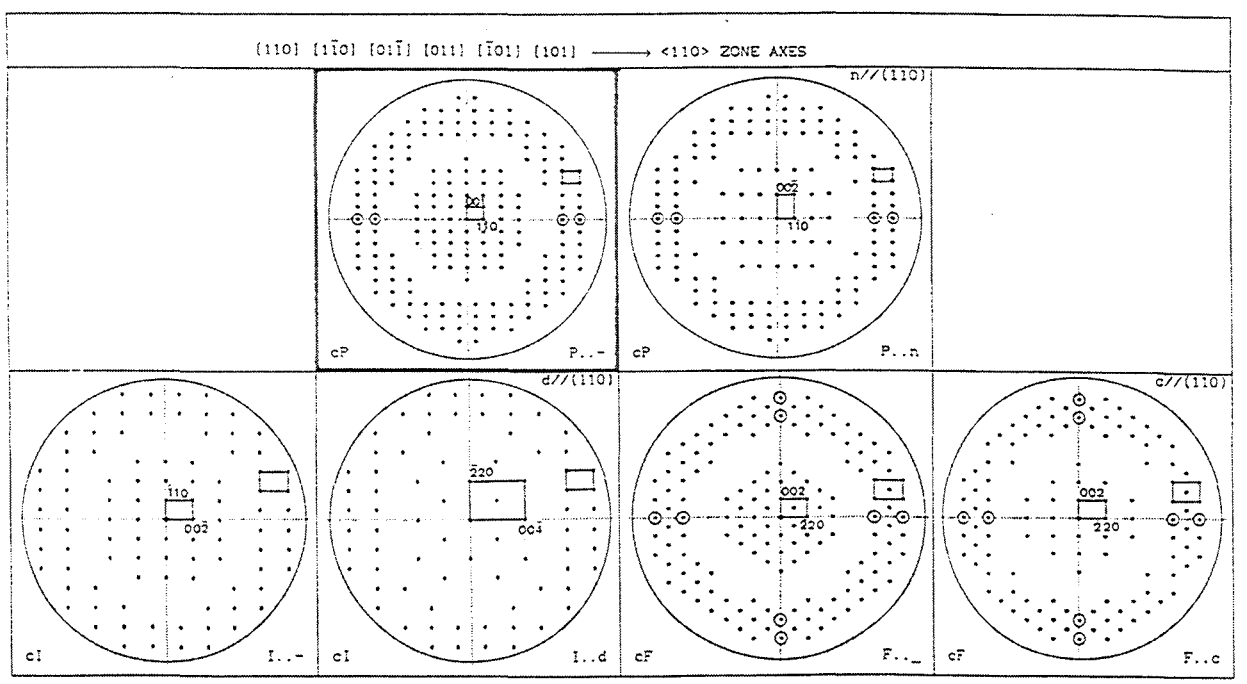
Le cliché présenté figure IV.8 possède les symétries réduites (2mm), 2mm. Un angle de 54.5°, caractéristique du système cristallin cubique, est mesuré entre m_2 et d. Ceci prouve que le système cristallin est cubique.

IV.4.2) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.

D'après le tableau II.5, la détermination simultanée du mode de Bravais et des plans de glissement nécessite l'observation des clichés d'axe de zone <001> et <110>.

Sur le cliché d'axe de zone <001> (figure IV.7), le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 forme un carré non centré dont les arêtes sont parallèles aux miroirs (m_1) et (m_2). Les mêmes carrés sont observés dans la première zone de Laue (FOLZ) ; il n'y a donc pas de différence de périodicité entre le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 (ZOLZ) et celui de la zone de Laue 1 (FOLZ). Ceci indique l'absence de plan de glissement perpendiculairement aux axes <001>. De plus des réflexions de la première zone de Laue sont présentes sur les miroirs m_1, m_2, m'_1 et m'_2. Le symbole partiel individuel d'extinction est, d'après les simulations (figure IV.7d), P-.. .





d

Figure IV.8 : Phase γ'-Fe_4N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <110>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <110> pour le système cubique.

Sur le cliché d'axe de zone <110> (figure IV.8), le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 formant un rectangle est identique au réseau de réflexions de la première zone de Laue. Il n'y a donc pas de différence de périodicité entre les zones de Laue 0 et 1 et par suite il n'y a pas de plan de glissement perpendiculaire à l'axe <110>. Des réflexions de la zone de Laue 1 sont présentes sur le miroir m_1 mais absentes sur le miroir m_2. Le symbole partiel individuel d'extinction est P..- (figure IV.8d).

En additionnant les deux symboles précédemment obtenus, le symbole partiel d'extinction P-.- est obtenu (P-.. + P..- = P-.-). Ce symbole est, d'après le tableau 3.2 des Tables Internationales de Cristallographie [1], en accord avec 9 groupes spatiaux appartenant à cinq classes de symétrie (tableau IV.8).

classe de symétrie	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
groupe spatial	P23 $P2_13$	$Pm\bar{3}$	P432 $P4_132$ $P4_232$ $P4_332$	$P\bar{4}3m$	$Pm\bar{3}m$

Tableau IV.8 : Groupes spatiaux compatibles avec le symbole partiel d'extinction P-.- [1].

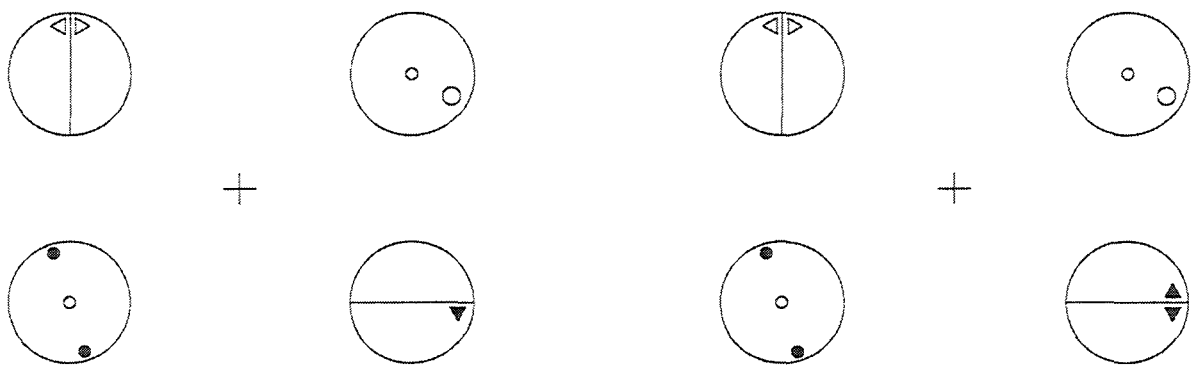
IV.4.3) Détermination de la classe de symétrie.

La méthode "multifaisceaux" de Tanaka [2] est utilisée pour déterminer la classe de symétrie du cristal. Les classes de symétrie possibles pour la phase γ' sont identiques à celles obtenues pour la phase γ. Un cliché d'axe de zone <uuw> (tableau IV.6) est à nouveau utilisé pour déterminer la classe de diffraction de l'échantillon.

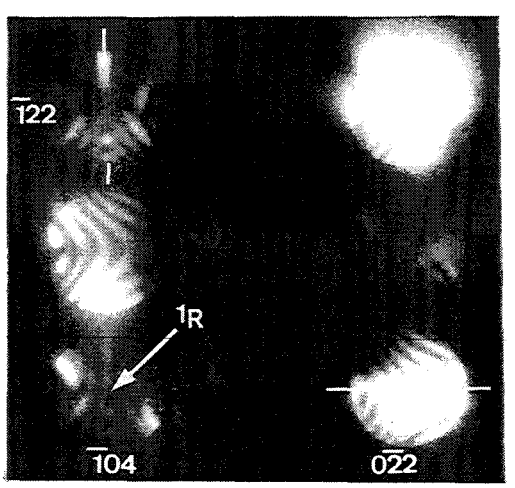
Le cliché observé doit contenir des réflexions de surstructure. Le cliché d'axe de zone [411] est observé. Les réflexions $(\bar{1}22)$ et $(\bar{1}04)$ sont des réflexions de surstructure. Un miroir est observé dans la réflexion $(\bar{1}22)$ et dans la réflexion $(0\bar{2}2)$. Un axe d'ordre 2 noté 1_R est observé dans la réflexion $(\bar{1}04)$. Le cliché expérimental correspond à la classe de diffraction projetée $2mm1_R$ (figure IV.9) qui est en accord avec la classe de symétrie $m\bar{3}m$. Le groupe spatial de la phase γ' est donc $Pm\bar{3}m$.

Les mêmes conclusions sont obtenues à partir de l'observation des symétries idéales (4mm), 4mm du cliché d'axe de zone <001> (figure IV.7). D'après le tableau II.11, ces symétries correspondent à la classe de symétrie $m\bar{3}m$, le groupe spatial est donc $Pm\bar{3}m$.

Le groupe spatial de la phase Fe_4N est $Pm\bar{3}m$, ce qui est en accord avec les résultats mentionnés dans la partie bibliographique (cf. paragraphe III.4).



a b



c

Figure IV.9 : Détermination de la classe de symétrie.
a) Simulation, classe de diffraction $m1_R$ [2].
b) Simulation, classe de diffraction $2mm1_R$ [2].
c) Cliché "multifaisceaux" d'axe de zone [411].

IV.5) Etude de la phase ε-Fe_3N.

Les clichés de diffraction sont constitués de réflexions de surstructure et de réflexions fondamentales.

IV.5.1) Détermination du système cristallin.

Le cliché, présentant la symétrie réduite la plus importante, a une symétrie réduite (6mm), 6mm (figure IV.10). En accord avec les tableaux II.2 et II.3, le réseau est hexagonal, l'axe de zone du cliché est [0001] et le système cristallin est soit hexagonal soit trigonal.

IV.5.2) Détermination des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.

Pour les deux systèmes cristallins hexagonal et trigonal, les clichés d'axe de zone $<11\bar{2}0>$ et $<1\bar{1}00>$ doivent être observés pour déterminer les plans de glissement (tableau II.5).

Sur le cliché d'axe de zone $<11\bar{2}0>$ (figure IV.11), le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 et celui de la zone de Laue 1 forment un même rectangle non centré. Il n'y a donc pas de différence de périodicité entre le réseau de réflexion de la zone de Laue 0 (ZOLZ) et celui de la première zone de Laue (FOLZ) ; la structure ne contient donc pas de plans de glissement perpendiculaires aux directions $<11\bar{2}0>$. Des réflexions de la zone de Laue 1 sont présentes sur le miroir m_1 mais absentes sur le miroir m_2. En comparant le cliché expérimental obtenu (figure IV.11) avec les clichés théoriques (Figure IV.11d), le symbole partiel individuel d'extinction P.-. est déduit.

Sur le cliché d'axe de zone $<1\bar{1}00>$ (figure IV.12), le réseau de réflexions de la première zone de Laue est identique à celui de la zone de Laue 0. Il n'y a donc pas de différence de périodicité zone de Laue 0 / zone de Laue 1, ce qui indique l'absence de plan de glissement perpendiculairement aux directions $<1\bar{1}00>$. Des réflexions de la zone de Laue 1 sont présentes sur le miroir m_1 et absentes sur le miroir m_2. La comparaison du cliché expérimental (figure IV.12) et des clichés théoriques (figure IV.12d) permet d'obtenir le symbole partiel individuel d'extinction P..- .

Le symbole partiel est obtenu en additionnant les deux symboles précédemment obtenus. Le symbole P.-- est compatible avec 33 groupes spatiaux appartenant aux deux systèmes cristallins : hexagonal (8 classes de symétrie) et trigonal (8 classes de symétrie). Ces résultats sont présentés dans les tableaux IV.9a et b.

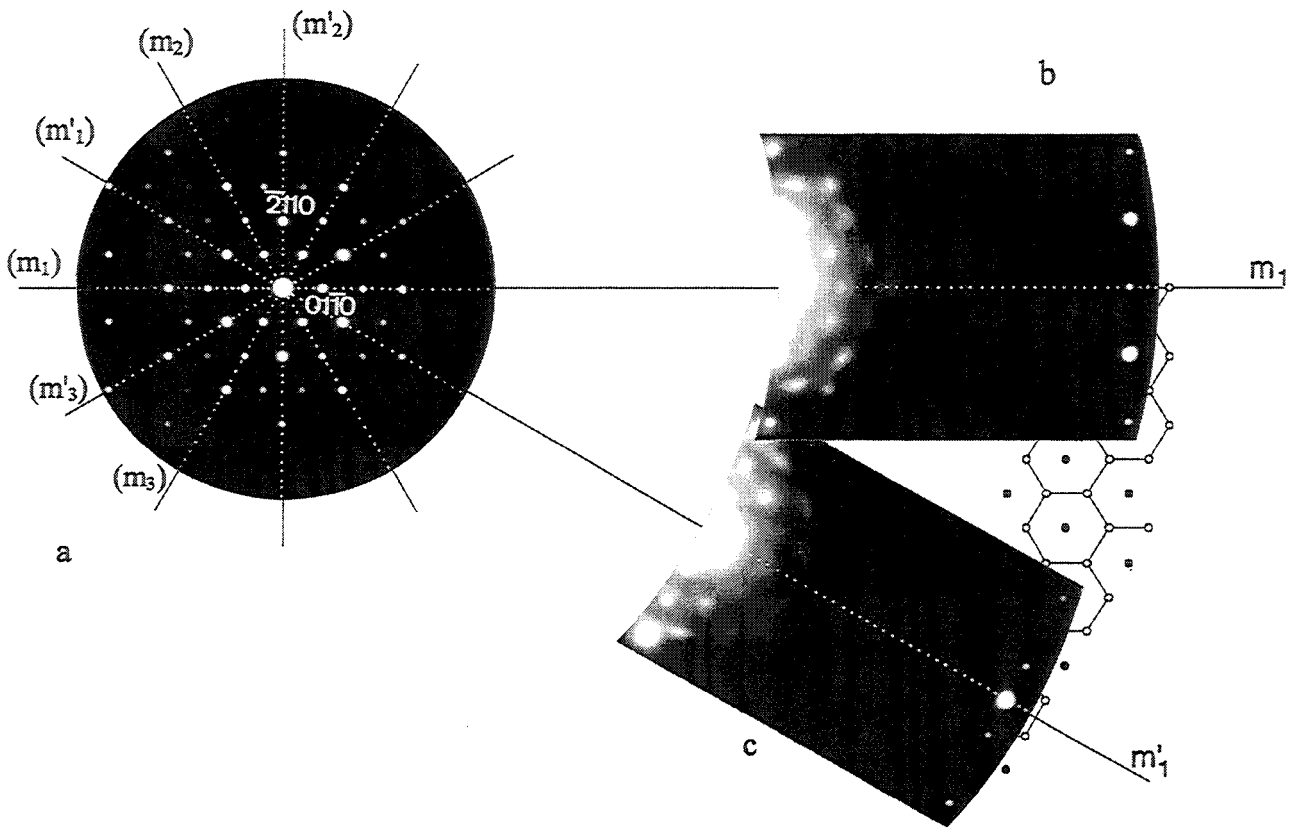
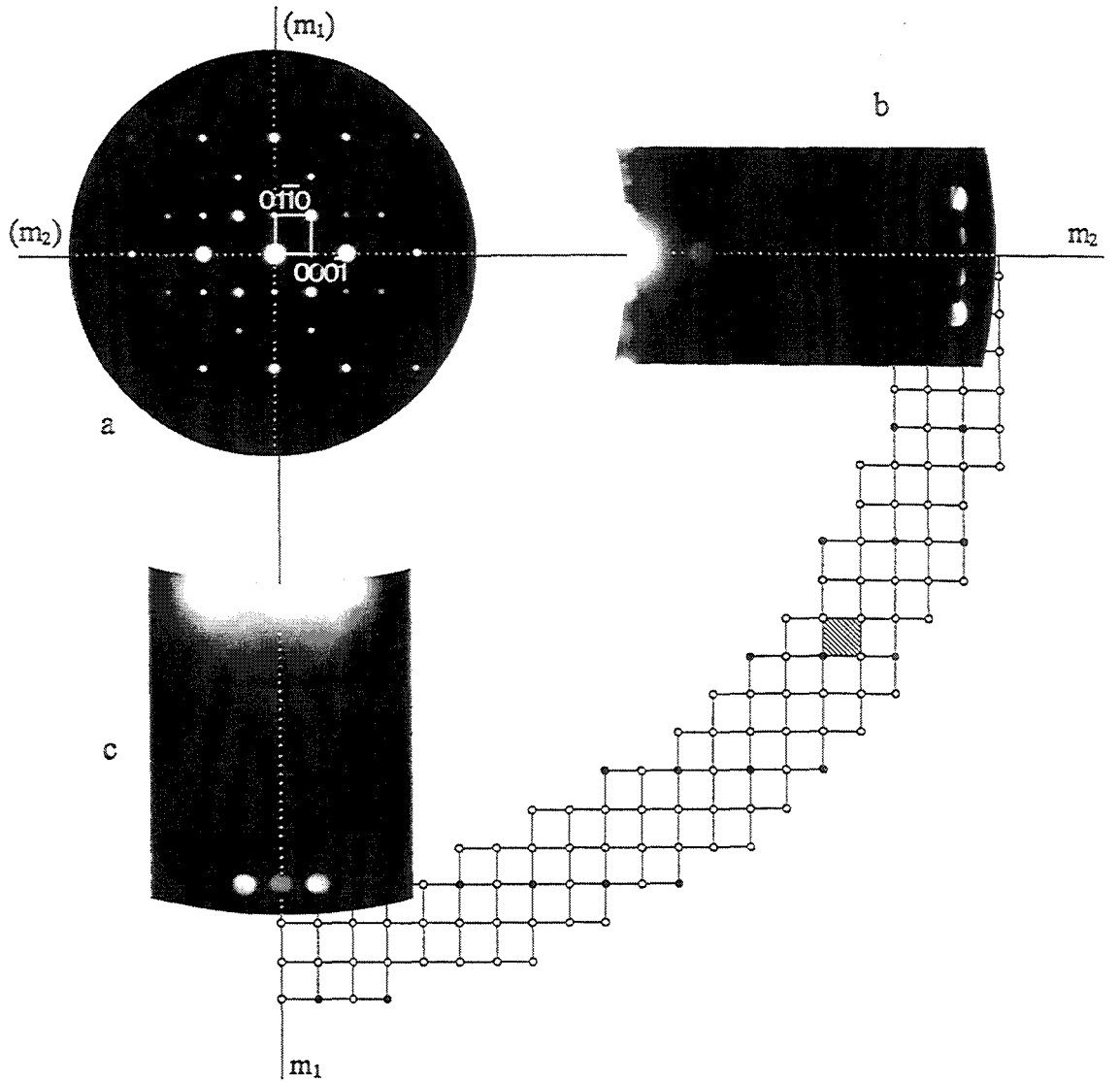


Figure IV.10 : Phase ε-Fe_3N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone [0001].



d

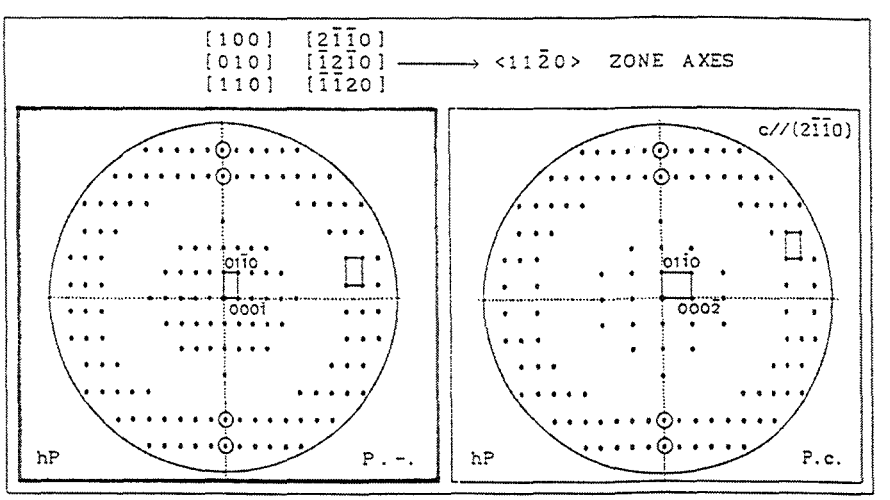


Figure IV.11 : Phase ε-Fe_3N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <11$\bar{2}$0>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <11$\bar{2}$0> pour le réseau hexagonal.

a)

		classe de symétrie						
	symbole d'extinction	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}$2m $\bar{6}$m2	6/mmm
système hexagonal	P---	P6	P$\bar{6}$	P6/m	P622	P6mm	P$\bar{6}$2m P$\bar{6}$m2	P6/mmm
	$P6_3$--	$P6_3$		$P6_3/m$	$P6_322$			
	$P6_2$--	$P6_2$ $P6_4$			$P6_222$ $P6_422$			
	$P6_1$--	$P6_1$ $P6_5$			$P6_122$ $P6_522$			

b)

		classe de symétrie							
	symbole d'extinction	3	$\bar{3}$	321	3m1	$\bar{3}$m1	312	31m	$\bar{3}$1m
système trigonal	P---	P3	P$\bar{3}$	P321	P3m1	P$\bar{3}$m1	P312	P31m	P$\bar{3}$1m
	$P3_1$--	$P3_1$ $P3_2$		$P3_121$ $P3_221$			$P3_112$ $P3_212$		

Tableaux IV.9 : Groupes spatiaux compatibles avec le symbole partiel d'extinction P.--.

a) Système cristallin hexagonal.

b) Système cristallin trigonal.

IV.5.3) Détermination des paramètres de la maille.

Après avoir calibré le microscope à l'aide d'un échantillon de silicium, les paramètres de la maille a et c ont été obtenus à partir des clichés présentés figure IV.10, 11 et 12.

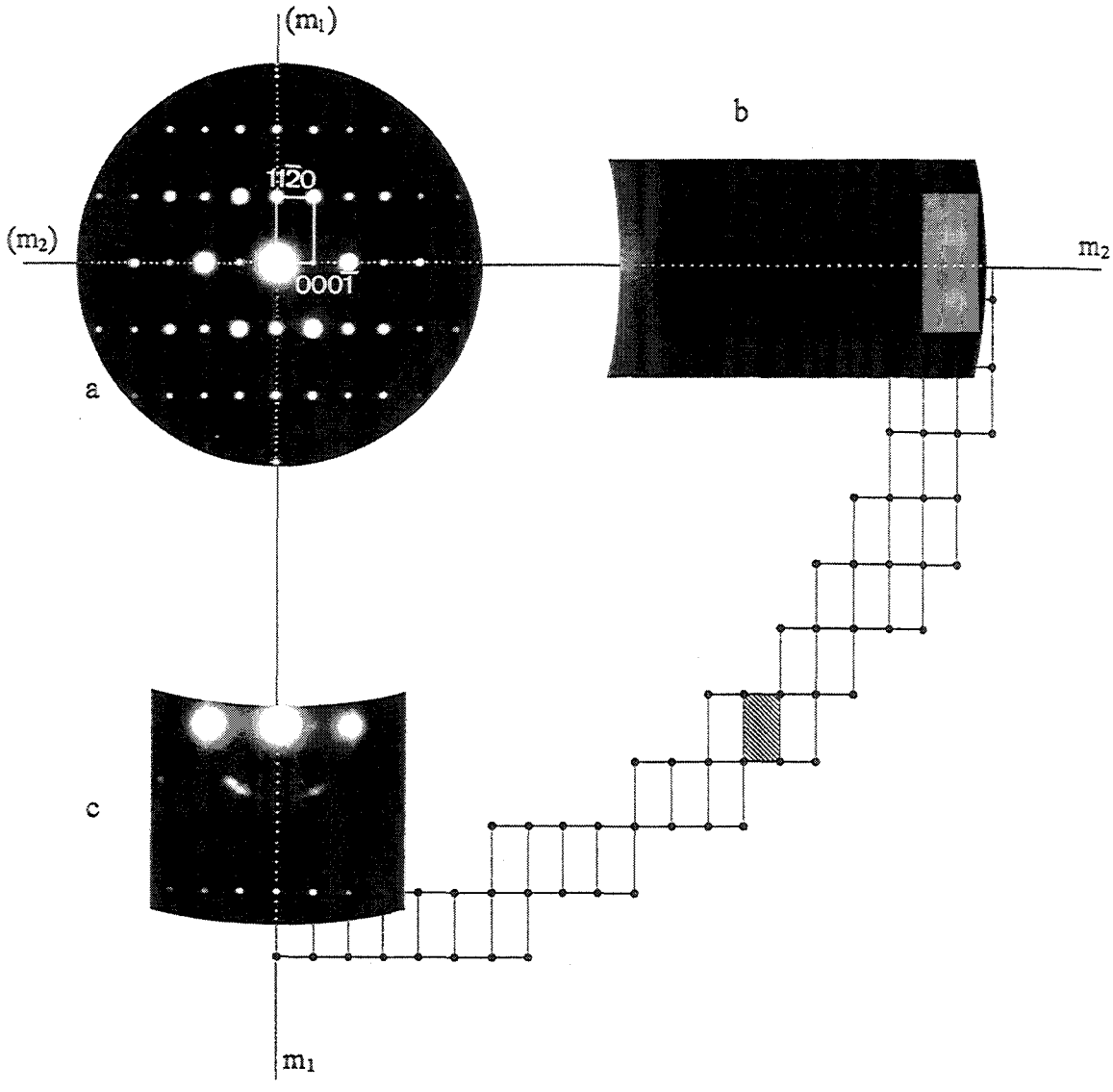
$$a = 0{,}471 \pm 0{,}005 \text{ nm}$$
$$c = 0{,}439 \pm 0{,}004 \text{ nm}$$

IV.5.4) Détermination de la classe de symétrie.

L'échantillon n'est pas adapté à l'analyse en faisceau convergent et il n'est pas aisé de déterminer les symétries idéales du cliché d'axe de zone [0001]. La détermination de la classe de symétrie n'est donc pas possible à partir des méthodes explicitées précédemment. L'étude se poursuit en examinant attentivement les clichés déjà obtenus.

Sur les clichés d'axe de zone $<11\bar{2}0>$ (figure IV.11) et $<1\bar{1}00>$ (figure IV.12), les réflexions situées sur le miroir m_2 d'indices (000l) avec l impair sont absentes ou ont une faible intensité. En basculant l'échantillon autour de l'axe $[0001]^*$ du réseau réciproque, ces réflexions disparaissent. Ce sont donc des réflexions cinématiquement interdites dues à un axe hélicoïdal 6_3 parallèle à l'axe [0001]. Le seul symbole d'extinction compatible avec un axe hélicoïdal 6_3 est $P6_3$-- . Trois groupes spatiaux $P6_3$, $P6_3/m$ et $P6_322$ sont compatibles avec ce symbole.

De plus, sur le cliché d'axe de zone $<11\bar{2}0>$ (figure IV.11), certaines réflexions d'indices $(0h\bar{h}l)$ avec l impair (par exemple $(03\bar{3}1)$), semblent être absentes. Parmi les trois groupes spatiaux proposés ci-dessus, seul le groupe spatial $P6_322$ présente des conditions de réflexion pour les réflexions $(0h\bar{h}l)$. Le groupe spatial de la phase ε est donc $P6_322$. Ce groupe spatial est compatible avec les résultats mentionnés dans la partie bibliographique (cf. paragraphe III.5).



d

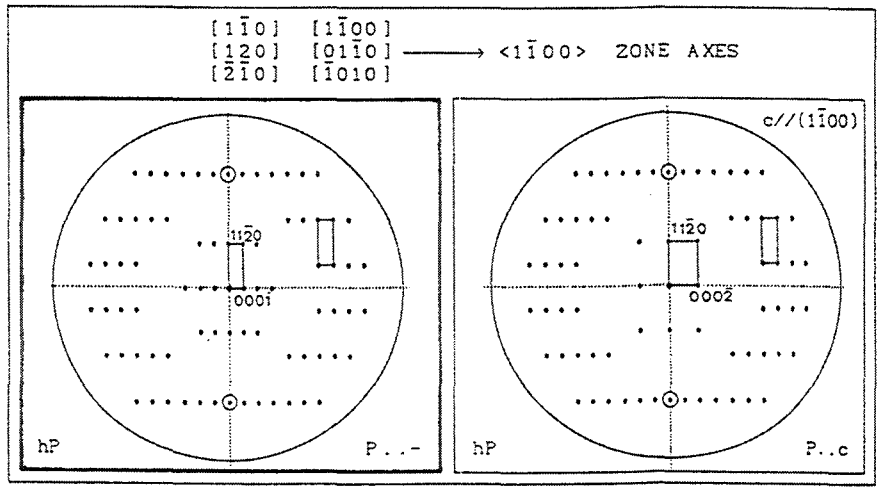


Figure IV.12 : Phase ε-Fe_3N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <1 1̄ 00>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <1 1̄ 00> pour le réseau hexagonal.

IV.6) Etude de la phase ε-Fe_4N.

IV.6.1) Détermination du système cristallin.

Le cliché de microdiffraction ayant la symétrie réduite la plus importante est présenté figure IV.13. La zone de Laue d'ordre 1 est observée après avoir légèrement basculé l'échantillon le long des miroirs (m_1) et (m'_1). La symétrie réduite du cliché complet est 6mm, le réseau cristallin est donc, d'après les tableaux II.2 et II.3, hexagonal. L'axe de zone du cliché est [0001] et le système cristallin est soit hexagonal soit trigonal.

IV.6.2) Détermination des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.

Pour les deux systèmes cristallins hexagonal et trigonal, les clichés d'axe de zone à observer pour identifier les plans de glissement sont, d'après le tableau II.5, $<11\bar{2}0>$ et $<1\bar{1}00>$.

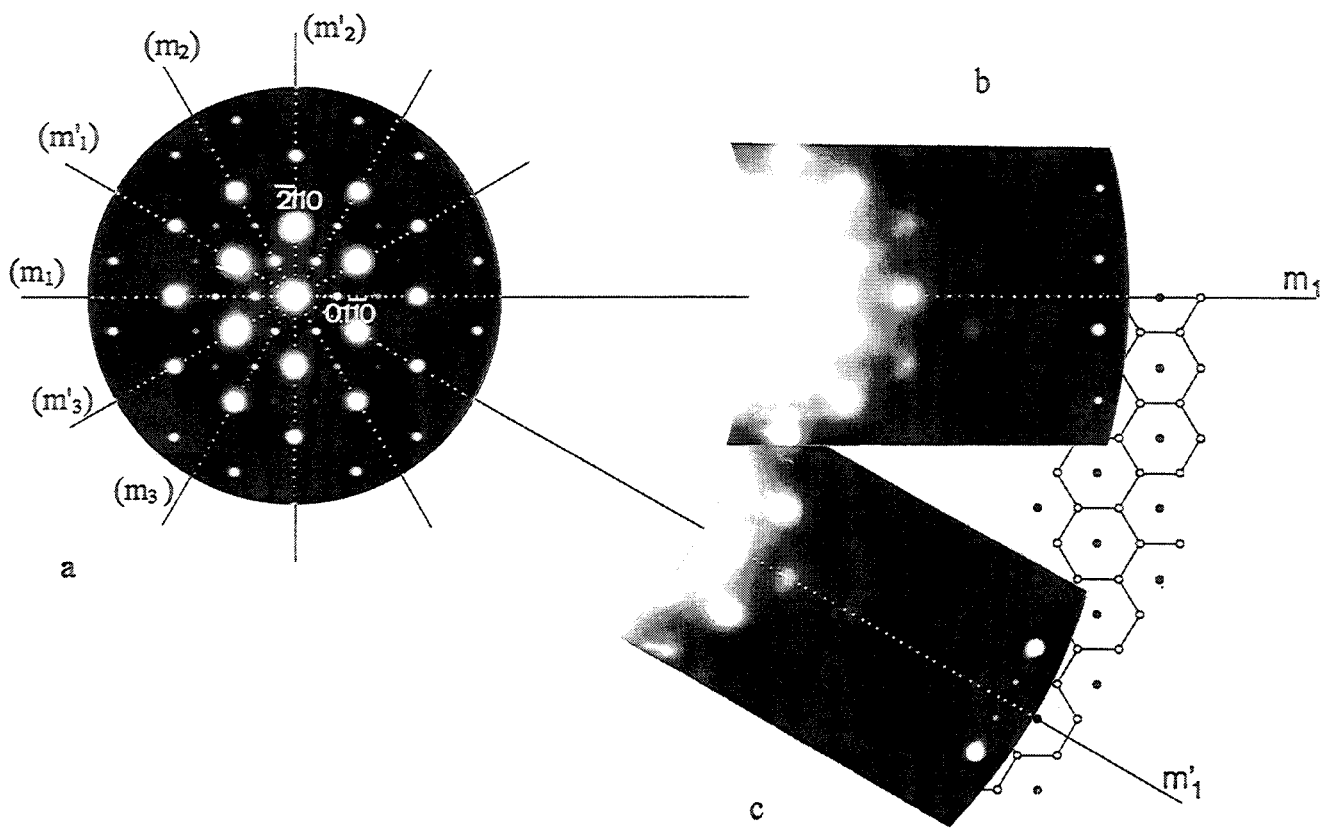
Le cliché d'axe de zone $<11\bar{2}0>$ est présenté figure IV.14. Il n'y a pas de différence de périodicité entre le réseau de réflexion de la zone de Laue d'ordre 1 et celui de la zone de Laue d'ordre 0. Ceci indique l'absence de plan de glissement perpendiculaire aux axes $<11\bar{2}0>$. Le symbole partiel individuel d'extinction est donc P.-. .

Le cliché d'axe de zone $<1\bar{1}00>$ est présenté figure IV.15. Ce cliché indique l'absence de plan de glissement perpendiculairement aux axes $<1\bar{1}00>$, car aucune différence de périodicité entre le réseau de réflexions de la zone de Laue 0 et de la première zone n'est observée. Le symbole partiel individuel d'extinction est donc P..- .

Le symbole partiel d'extinction P.-- est obtenu en additionnant les deux symboles obtenus ci-dessus. Ce symbole est compatible avec 33 groupes spatiaux, déjà répertoriés dans les tableaux IV.9.

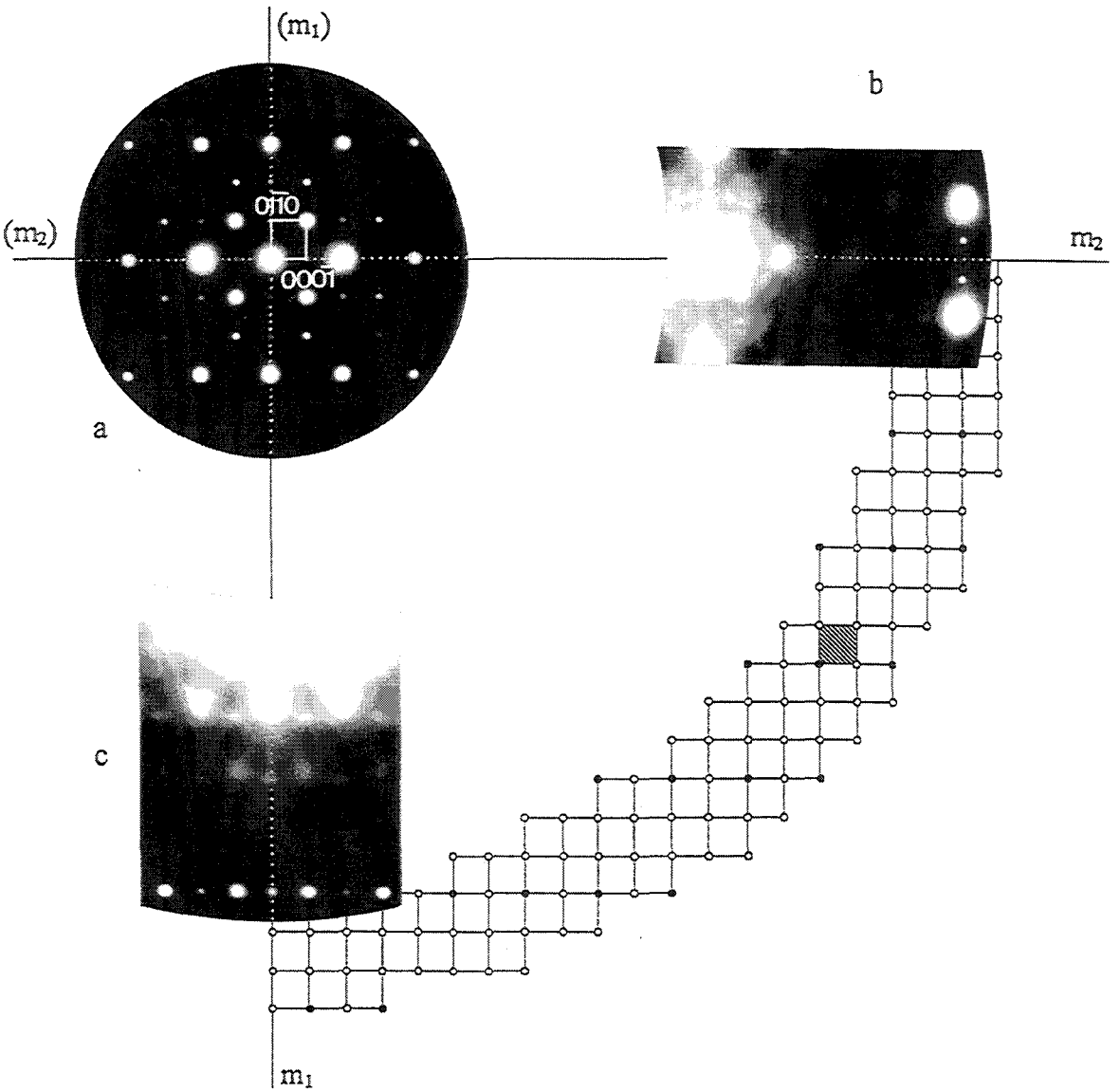
En observant attentivement les clichés d'axe de zone $<1\bar{1}00>$ et $<11\bar{2}0>$, un axe hélicoïdal 6_3 parallèle à l'axe [0001] est mis en évidence. En effet, sur ces clichés, les réflexions d'indices (000l) avec l impair sont absentes ou ont une faible intensité. En basculant légèrement l'échantillon, les taches de faible intensité, dues à des phénomènes de multiple diffraction, disparaissent (figure IV.16a et b).

Le symbole d'extinction est donc $P6_3$--. Trois groupes spatiaux, $P6_3$, $P6_3/m$ et $P6_322$ sont compatibles avec ce symbole. Les classes de symétrie sont respectivement 6, 6/m et 622.



• réflexion fondamentale
◦ réflexion de surstructure

Figure IV.13 : Phase ε-Fe_4N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone [0001].



d

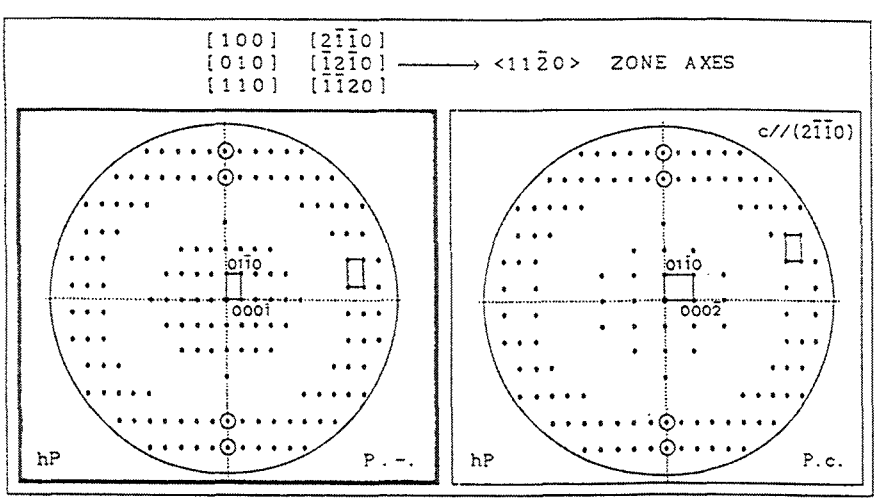
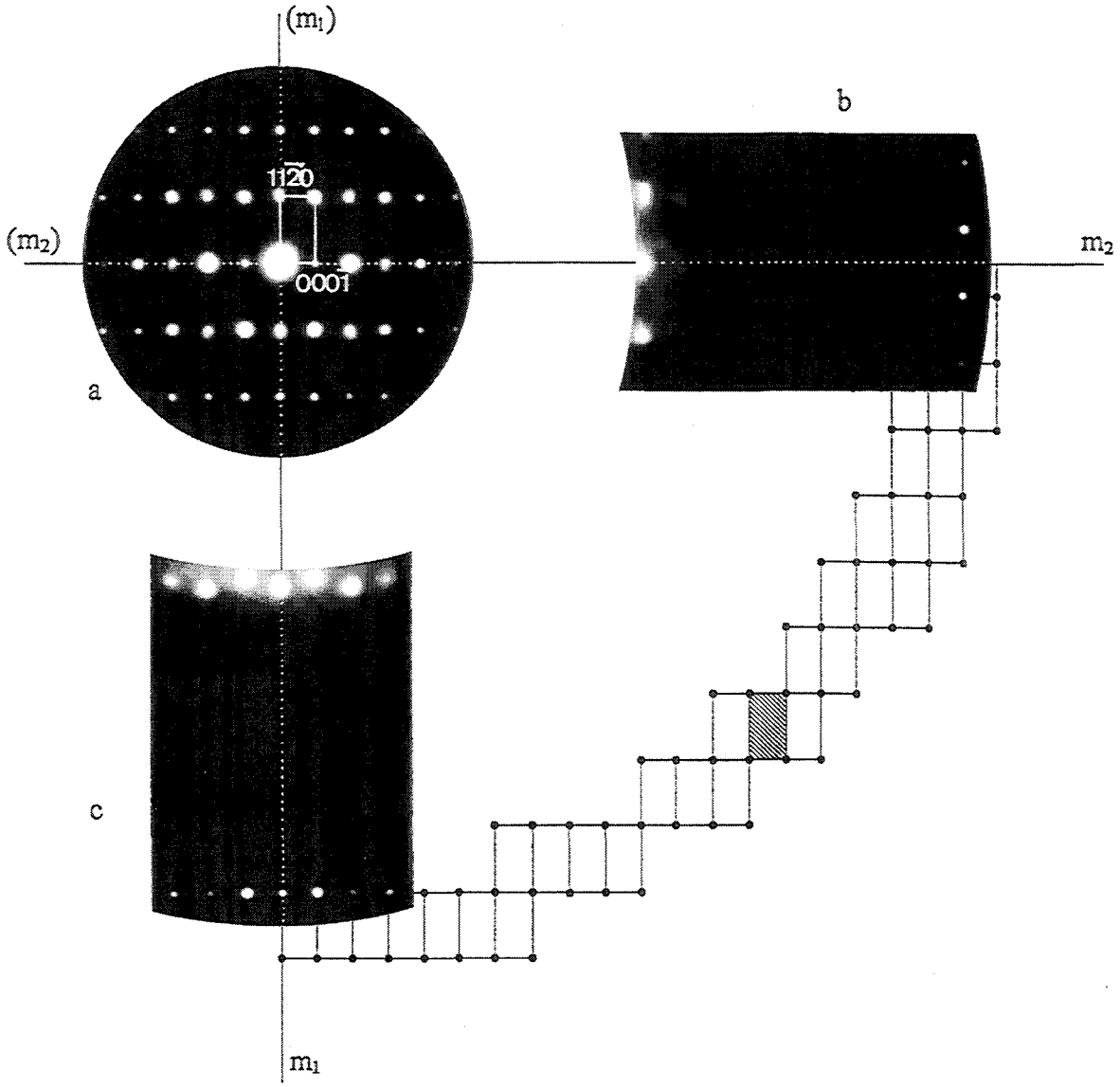


Figure IV.14 : Phase ε-Fe_4N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone <1$\bar{1}$2$\bar{0}$>.
d) Simulations des clichés d'axe de zone <1$\bar{1}$2$\bar{0}$> pour le réseau hexagonal.



d

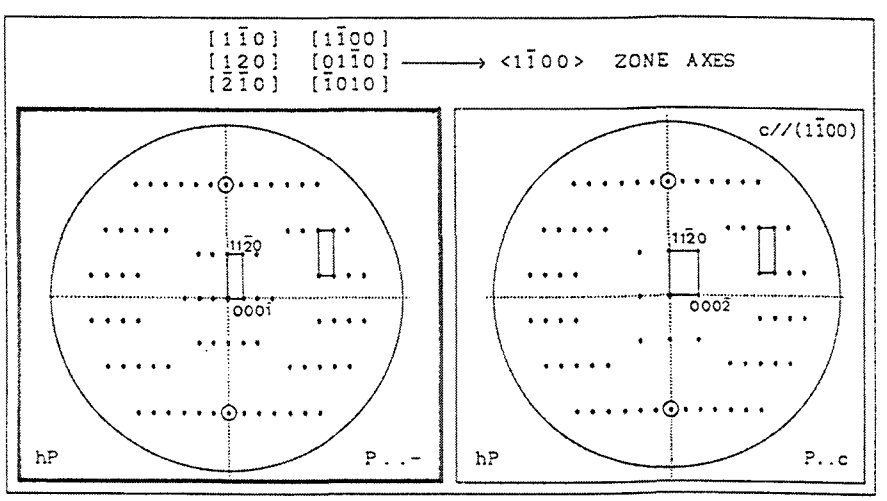


Figure IV.15 : Phase ε-Fe_4N.

a) b) c) Cliché d'axe de zone <1 1̄ 00>.

d) Simulations des clichés d'axe de zone <1 1̄ 00> pour le réseau hexagonal.

IV.6.3) Détermination des paramètres de la maille.

Les paramètres de la maille a et c sont déterminés à partir des clichés d'axe de zone [0001], $<11\bar{2}0>$ et $<1\bar{1}00>$ présentés respectivement sur les figures IV.14, 15, 16.

$$a = 0{,}464 \pm 0{,}005 \text{ nm}$$
$$c = 0{,}435 \pm 0{,}004 \text{ nm}$$

IV.6.4) Détermination de la classe de symétrie.

La classe de symétrie est déterminée en observant la symétrie projetée d'un cliché d'axe de zone spécifique. Les symétries projetées théoriques de tous les clichés de diffraction sont, pour les classes de symétrie 6, 622, 6/m, notées sur la figure IV.17. Selon cette figure, la classe de symétrie peut être déterminée sans ambiguïté en observant un cliché d'axe de zone [uu.w] ou $[0u\bar{u}w]$. En effet, les symétries projetées du cliché entier sont 1, m et 2 pour les classes de symétrie respectives 6, 622 et 6/m.

Un cliché [uu.w], proche de $[11\bar{2}3]$, est présenté figure IV.18. Ce cliché est obtenu en utilisant une taille de sonde de 9 nm, afin de faire une analyse locale et donc de s'affranchir des problèmes liés à la présence éventuelle de défauts. De plus, l'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide, ce qui permet l'obtention de réflexions de surstructure plus nettes. Ce n'est qu'avec ces conditions expérimentales rigoureuses que la symétrie m a pu être identifiée. La classe de symétrie est donc 622, et le groupe spatial est $P6_322$.

Contrairement aux spectres de diffraction X obtenus par Jack [4], nos clichés de diffraction électronique de la phase ε-Fe_4N sont indexés avec des paramètres $a' = a\sqrt{3}$ et $c' = c$ où a et c sont les paramètres du réseau hexagonal du fer. Jack indexe ses spectres en prenant pour paramètre de réseau $a'' = 2a\sqrt{3}$ et $c'' = c$. Il précise que ses échantillons contiennent 15% de manganèse. En effet, la phase ε-Fe_4N est une phase stable à haute température ($T > 680°C$) ; le manganèse permet d'éviter la décomposition de cette phase pendant la trempe. Une concentration aussi importante en manganèse pourrait être à l'origine d'un ordre particulier des atomes d'azote et expliquer les différences de paramètres réticulaires observés en diffraction X et en diffraction électronique.

Les échantillons de Fe_4N, examinés dans cette étude, ont été obtenus par nitruration de feuilles de fer de 25 µm d'épaisseur. La structure hexagonale est conservée après trempe sans qu'aucune addition de manganèse ne soit nécessaire.

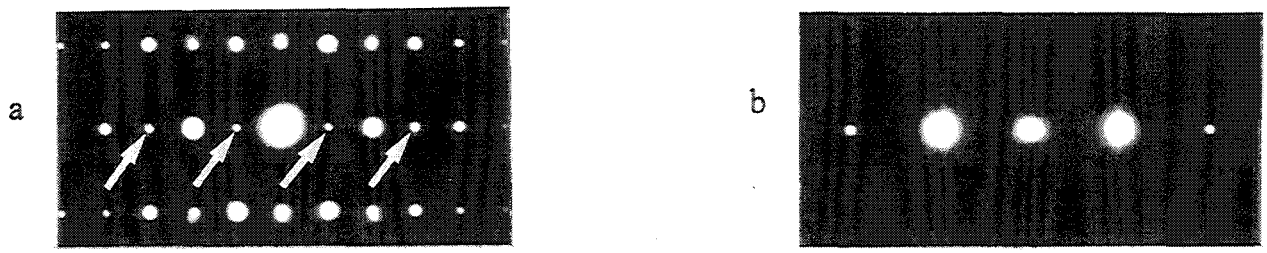


Figure IV.16 : Déduction de l'axe hélicoïdal 6_3 .
a) Les réflexions cinématiquement interdites apparaissent par double diffraction.
b) Les réflexions cinématiquement interdites n'apparaissent plus. Un axe hélicoïdal 6_3 est ainsi mis en évidence.

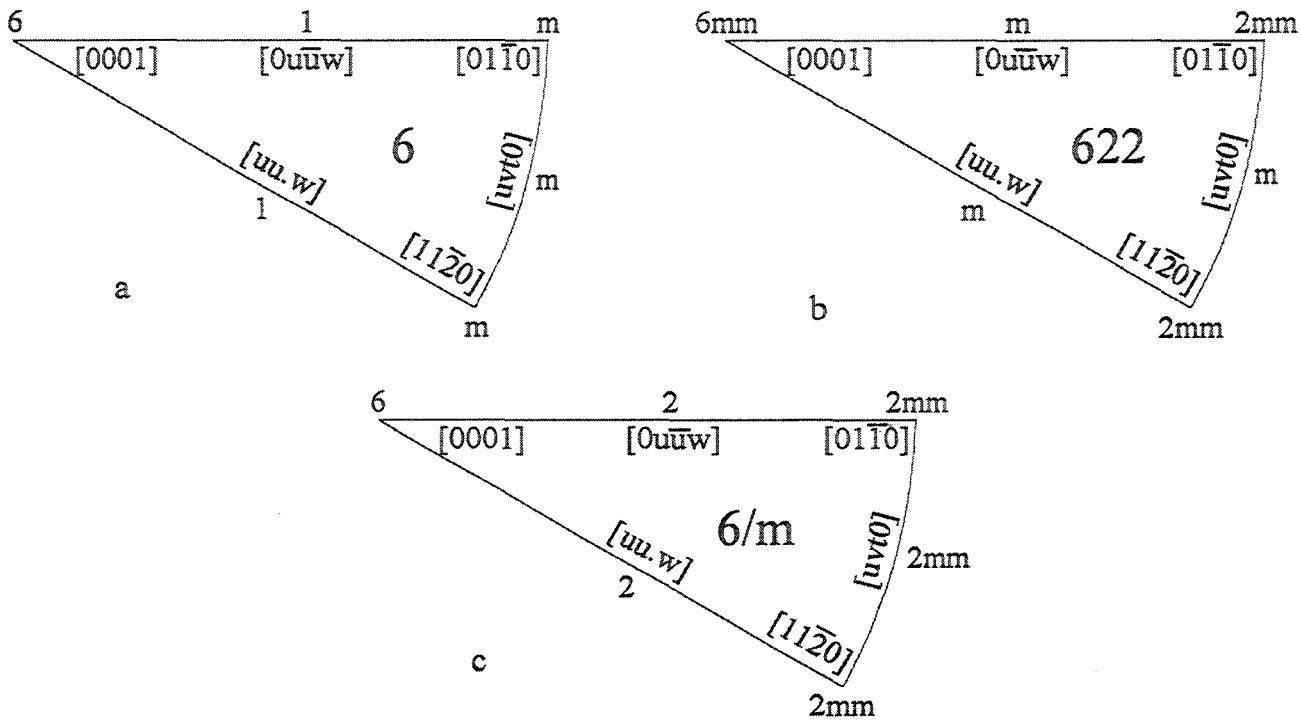


Figure IV.17 : Symétries projetées des clichés entiers pour les classes de symétrie 6 (a), 622 (b) et 6/m (c).

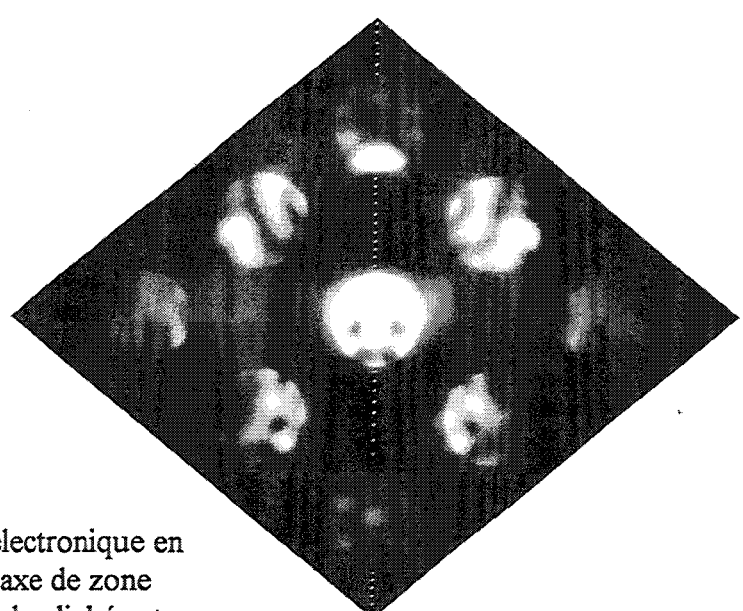


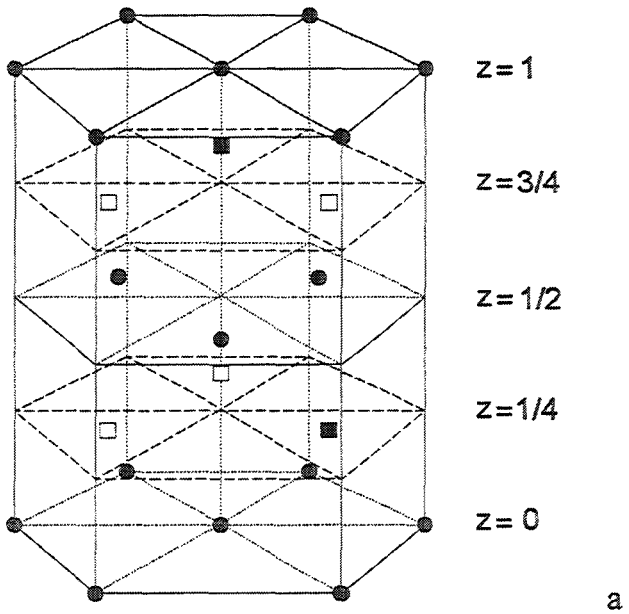
Figure IV.18 : Cliché de diffraction électronique en faisceau convergent d'axe de zone [uu.w]. L'axe de zone du cliché est proche de [11$\bar{2}$3].

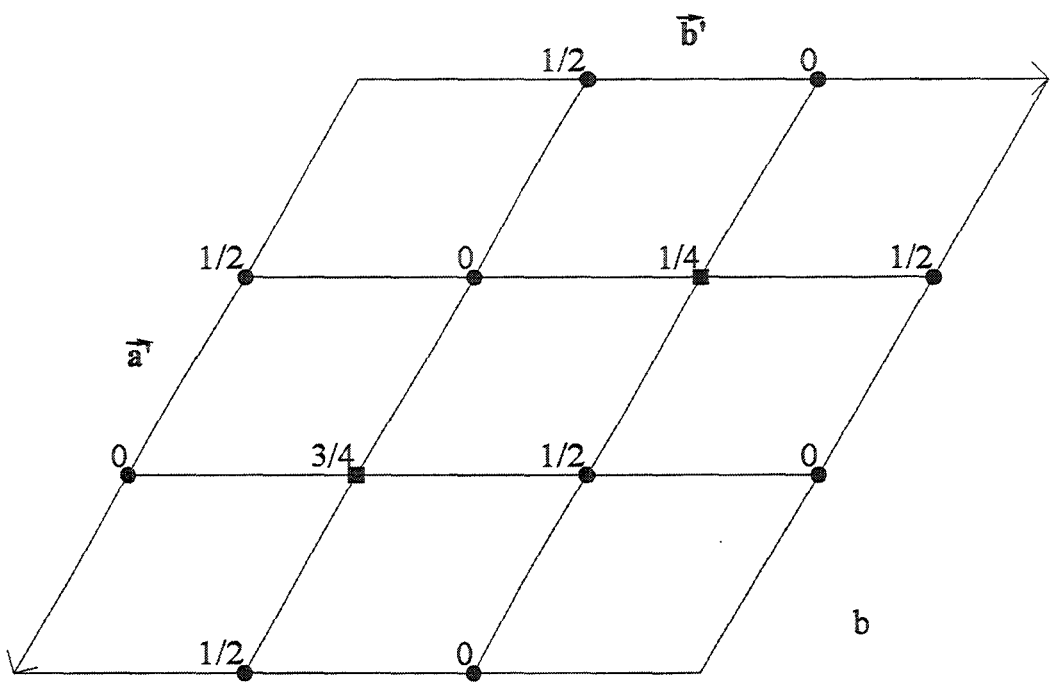
Une maille de paramètres a' = a $\sqrt{3}$ et c' = c contient 6 atomes de fer et 6 sites octaédriques. La composition Fe_4N implique donc l'occupation d'un site et demi. Comme le groupe spatial de cette phase est le même que celui obtenu pour la phase ε-Fe_4N, les 2 hypothèses suivantes peuvent être faites :

- les sites occupés par les atomes d'azote de la phase ε-Fe_4N sont les mêmes que ceux occupés dans la phase ε-Fe_3N.

- les atomes d'azote occupent de façon aléatoire les deux sites octaédriques.

La structure cristallographique, correspondant à ces hypothèses, est représentée sur la figure IV.19.





- ● Fe
- ■ site octaédrique aléatoirement occupé par des atomes d'azote
- □ site octaédrique vide

Figure IV.19 : a) Structure cristallographique proposée de la phase ε-Fe_4N.
b) Projection de la structure cristallographique de la phase ε-Fe_4N sur le plan de base (0001)

IV.7) Etude de la phase ζ-Fe_2N

IV.7.1) Détermination du système cristallin.

Trois clichés de symétrie réduite 2mm ont été obtenus. Ces trois clichés sont présentés sur les figures IV.20, 21 et 22. Aucun cliché ne possédant une symétrie plus importante n'a été observé. D'après les tableaux II.2 et II.3, le système cristallin est orthorhombique.

IV.7.2) Détermination des paramètres de la maille.

Les paramètres de la maille sont déterminés à partir des réflexions contenues dans les zones de Laue d'ordre supérieur des clichés présentés sur les figures IV.21 et 22. Les paramètres, obtenus en tenant compte de la convention $c < a < b$ [3], sont :

$$a = 0{,}482 \pm 0{,}005 \text{ nm}$$
$$b = 0{,}553 \pm 0{,}006 \text{ nm}$$
$$c = 0{,}442 \pm 0{,}004 \text{ nm}$$

Les clichés de diffraction présentés sur les figures IV.20, 21 et 22 sont indexés respectivement [001], [010] et [100].

Il est à noter que le cliché d'axe de zone [001] (figure IV.20) a une symétrie réduite très proche de 6mm. Comme l'angle entre les réflexions les plus proches n'est pas exactement égal à 60°, la symétrie réduite de ce cliché est 2mm.

Le cliché d'axe de zone [010] (figure IV.21) présente une particularité très intéressante. Les réflexions sont disposées différemment dans les différentes zones de Laue d'ordre supérieur. Généralement, les clichés de diffraction ont des zones de Laue d'ordre supérieur dans lesquelles les réflexions sont disposées de façon identique. Seule la zone de Laue 0 peut éventuellement présenter un réseau de réflexions différent de celui observé dans les zones de Laue d'ordre supérieur. C'est le cas lorsqu'un plan de glissement est perpendiculaire au faisceau incident d'électrons. Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour identifier le plan de glissement.

Dans le cas présent, la zone de Laue 0 contient des extinctions supplémentaires et certains clichés ont des zones de Laue d'ordre supérieur à l'intérieur desquelles le réseau de réflexions dépend de l'ordre de la zone. Cette particularité empêche la détermination du symbole partiel d'extinction selon la méthode proposée par Morniroli et Steeds [3].

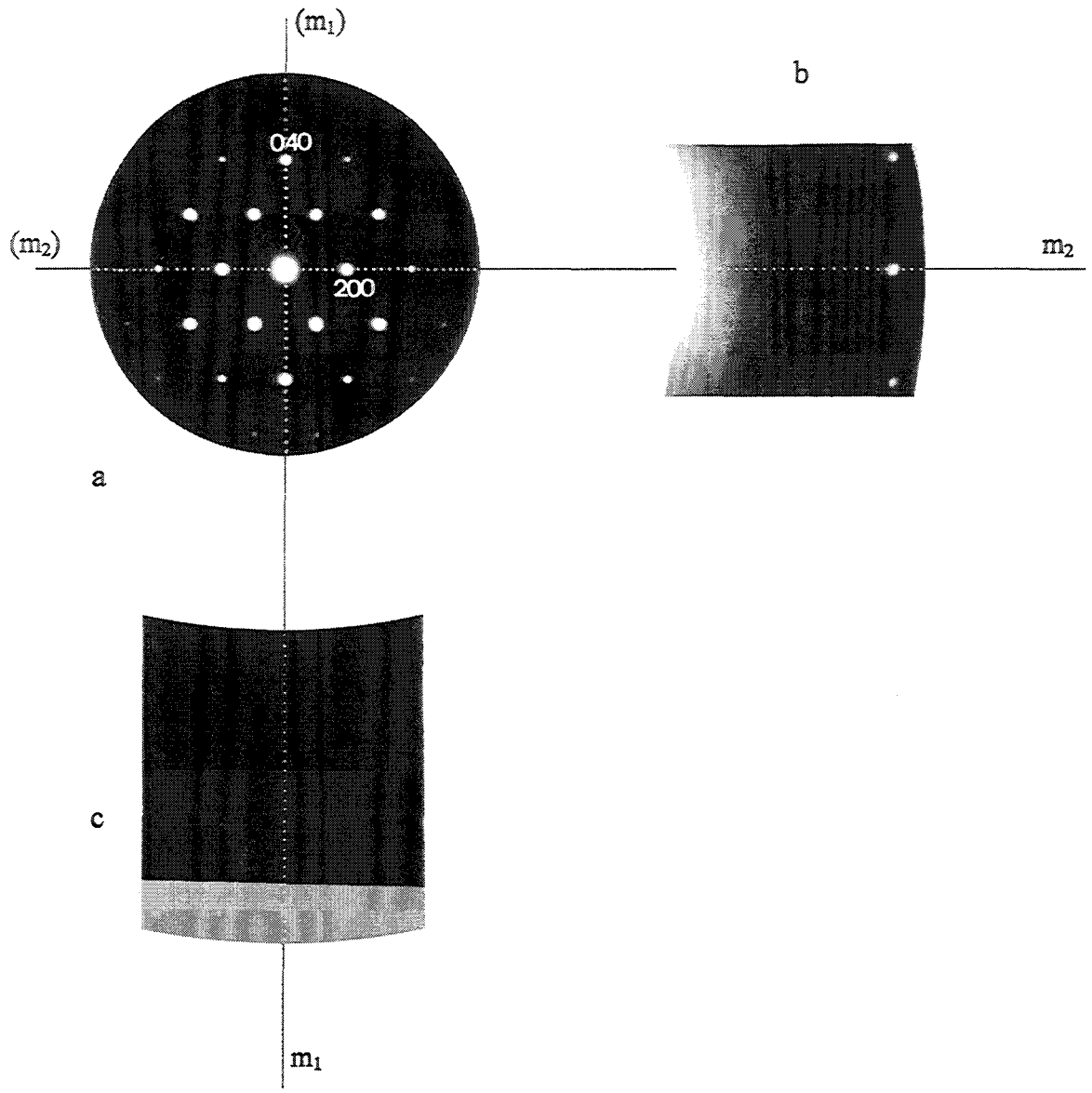


Figure IV.20 : Phase ζ-Fe_2N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone [001].

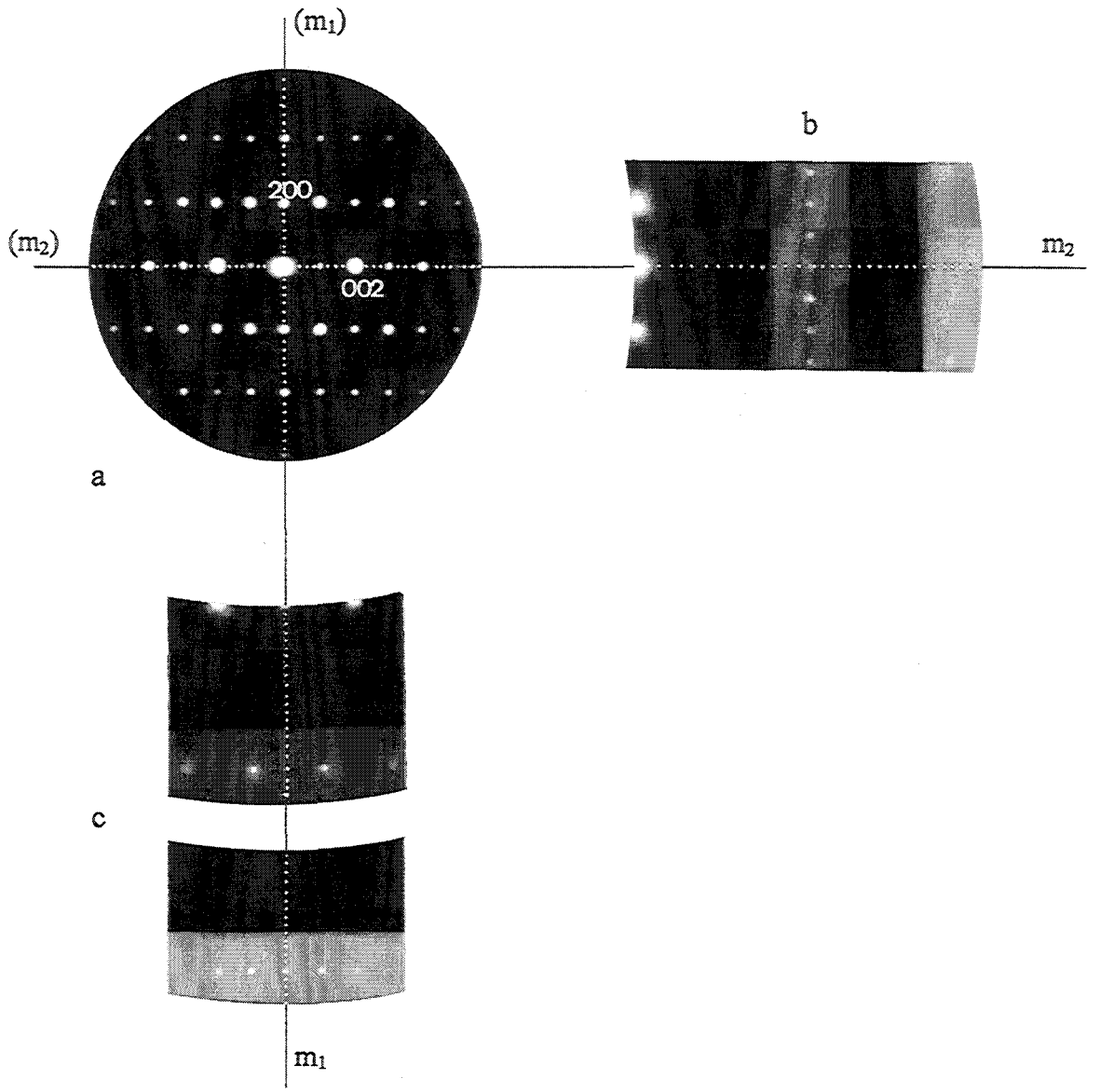


Figure IV.21 : Phase ζ-Fe_2N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone [0 1 0].

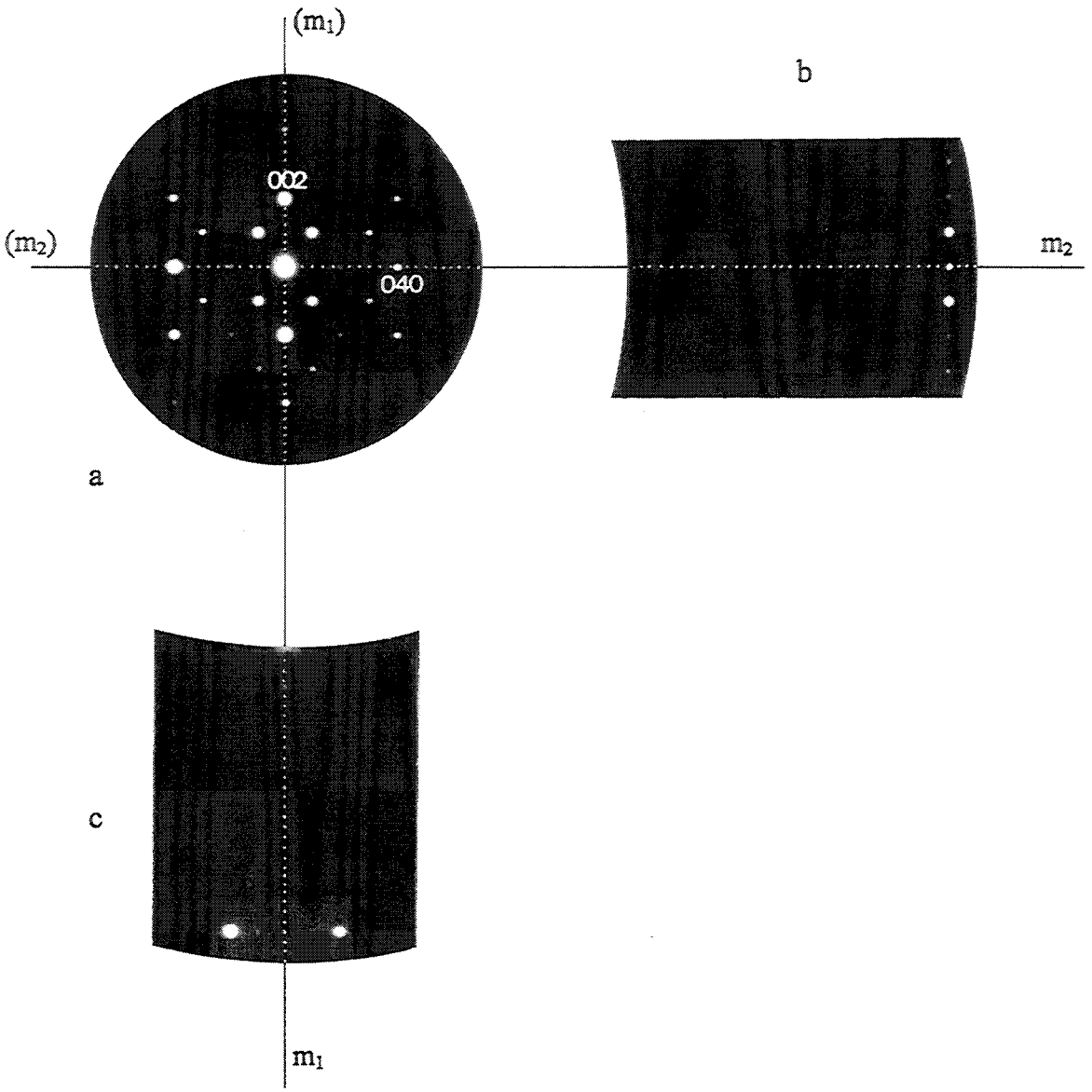


Figure IV.22 : Phase ζ-Fe_2N.
a) b) c) Cliché d'axe de zone [100].

Les extinctions supplémentaires sont dues aux positions particulières que les atomes occupent par rapport aux éléments de symétrie translatoires (plans de glissement et axes hélicoïdaux). Ces positions particulières sont à distinguer des positions spéciales de Wyckoff répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie [1]. Elles sont appelées "extraordinary orbits" par Wondratschek [5] et certaines d'entre elles ont été répertoriées par Brandenberger et Niggli. [6, 7, 8].

La détermination du symbole partiel d'extinction a été effectuée en observant les réflexions présentes dans les zones de Laue 0 des clichés d'axe de zone [001], [010] et [100] présentés respectivement sur les figures IV.20, 21 et 22.

IV.7.3) Détermination du mode de Bravais, des plans de glissement et du symbole partiel d'extinction.

Les modes de Bravais P, C, B, A, I et F sont compatibles avec le système cristallin orthorhombique. Les conditions de réflexion caractéristiques de ces modes de Bravais sont répertoriées dans le tableau IV.10. D'après ce tableau, seul le mode de Bravais P est compatible avec les réflexions présentes sur les clichés expérimentaux.

La présence des plans de glissement est déterminé à l'aide du tableau IV.11, extrait du tableau 2.13.2 des Tables Internationales de Cristallographie [1].

Les réflexions de type (0kl) présentes dans la zone de Laue 0 (ZOLZ) du cliché d'axe de zone [100] (figure IV.22) répondent à la condition de réflexion k + l = 2n. D'après le tableau IV.11, cette condition de réflexion est compatible avec la présence d'un plan de glissement n parallèle à (100). Le symbole partiel individuel d'extinction correspondant est donc Pn.. .

En observant les réflexions (h0l) présentes sur le cliché d'axe de zone [010] (figure IV.21), la condition de réflexion h = 2n est obtenue. Un plan de glissement a parallèle à (010) est déduit (tableau IV.11). Le symbole partiel individuel correspondant est donc P.a. .

Les réflexions de type (hk0) présentes sur le cliché d'axe de zone [001] (figure IV.20) sont compatibles avec la condition de réflexion k = 2n. Un plan de glissement b perpendiculaire à l'axe [001] est déduit (tableau IV.11). Le symbole partiel individuel correspondant est P..b .

Le symbole partiel d'extinction Pnab est obtenu en additionnant les trois symboles individuels obtenus précédemment. Ce symbole est compatible avec un seul groupe spatial : le groupe $P2_1/n$ 2/a $2_1/b$. Une étude CBED complémentaire est donc inutile car le groupe spatial a été directement identifié par microdiffraction.

Mode de Bravais	Condition de réflexion
P	aucune
A	$k + l = 2n$
B	$h + l = 2n$
C	$h + k = 2n$
I	$h + k + l = 2n$
F	h, k, l tous pairs ou tous impairs

Tableau IV.10 : Conditions de réflexion caractéristiques des différents modes de Bravais [1].

		plan de glissement	
type de réflexions	condition de réflexion	orientation du plan	symbole
0kl	$k = 2n$	(100)	b
	$l = 2n$		c
	$k + l = 2n$		n
	$k + l = 4n$ $(k, l = 2n)^*$		d
h0l	$l = 2n$	(010)	c
	$h = 2n$		a
	$l + h = 2n$		n
	$l + h = 4n$ $(l, h = 2n)^*$		d
hk0	$h = 2n$	(001)	a
	$k = 2n$		b
	$h + k = 2n$		n
	$h + k = 4n$ $(h, k = 2n)^*$		d

* Les plans de glissements d parallèles au plan (100), (010) et (001) se rencontrent uniquement pour le réseau de Bravais orthorhombique F et cubique F. Dans ce cas, il faut considérer les conditions supplémentaires de réflexion indiquées entre parenthèses.

Tableau IV.11 : Conditions de réflexion caractéristiques des différents plans de glissement [1].

Un groupe spatial, en accord avec la structure cristallographique proposée par Jack [9], a été identifié pour la phase ζ-Fe_2N. Vérifions si cette structure permet de rendre compte de toutes les extinctions observées sur nos clichés expérimentaux. Pour ce faire, nous avons calculé les réflexions interdites que l'on peut séparer en 4 catégories :

- les extinctions générales dues au mode de Bravais.

Aucune extinction n'est due au mode de Bravais puisque celui-ci est P.

- les extinctions générales dues aux éléments de symétrie translatoires.

Ces extinctions peuvent être calculées en considérant la différence de phase qui existe entre deux points équivalents reliés par l'élément de symétrie translatoire considéré. Considérons, par exemple, le cas du plan de glissement a parallèle à (010).

Si un atome est situé en position générale x, y, z, le plan de glissement impose la présence d'un atome identique situé en x + 1/2, $\bar{y}$, z.

Il en résulte un différence de phase entre les ondes réémises par ces deux atomes :

$$\Delta\varphi = 2\pi[h(x+\frac{1}{2}-x)+k(-y-y)+l(z-z)]$$

$$\Delta\varphi = 2\pi[\frac{h}{2}-2ky]$$

où hkl sont les indices de la famille de plans réticulaires considérée

L'extinction se produit lorsque les deux ondes sont en opposition de phase, c'est-à-dire lorsque la différence de phase est égale à :

$$\Delta\varphi = \pi(2n+1)$$

Dans le cas général, la coordonnée y n'a pas une valeur particulière et pour résoudre le problème, on pose k = 0. Les réflexions cinématiquement interdites sont donc du type h0l avec h impair. Elles sont donc toutes situées dans la strate $(010)^*$ d'ordre 0.

Les autres extinctions générales, calculées de façon identique, sont répertoriées dans le tableau IV.12.

Ces extinctions sont données dans les Tables Internationales de Cristallographie [1].

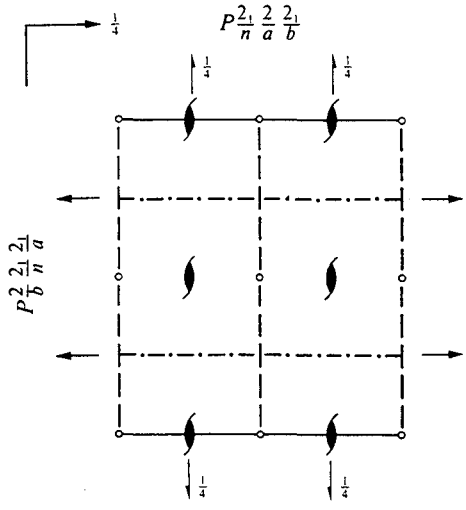


Figure IV.23 : Eléments de symétrie contenus dans le groupe spatial $P2_1/n\ 2/a\ 2_1/b$ [1].

plan de glissement	orientation du plan	type de réflexion	condition d'extinction
n	(100)	0kl	k+l = 2n+1
a	(010)	h0l	h = 2n+1
b	(001)	hk0	k = 2n+1
axe hélicoïdal	orientation de l'axe	type de réflexion	condition d'extinction
2_1	[100]	h00	h = 2n+1
2_1	[001]	00l	l = 2n+1

Tableau IV.12 : Conditions générales d'extinction dues aux éléments de symétrie translatoires.

plan de glissement	orientation du plan	type de réflexion	condition d'extinction
n	(100)	hkl	h = 3n et k+l = 2n+1
a	(010)	hkl	h = 2n et k = 4n+2 h = 2n+1 et k = 4n
b	(001)	hkl	k = 2n+1 et l = 2n
axe hélicoïdal	orientation de l'axe	type de réflexion	condition d'extinction
2_1	[100]	hkl	h = 2n, k = 4n+2 et l = 2n+1 h = 2n+1, k = 4n et l = 2n
2_1	[001]	hkl	h = 6n, k = 4n+2 et l = 2n h = 6n, k = 4n et l = 2n+1 h = 6n+3, k = 4n+2 et l = 2n+1 h = 6n+3, k = 4n et l = 2n

Tableau IV.13 : Conditions particulières d'extinction dues à la position particulière des atomes par rapport aux éléments de symétrie translatoires.

- les extinctions particulières dues aux éléments de symétrie translatoires.

Nous avons indiqué que nos clichés de microdiffraction électronique contiennent d'autres réflexions interdites. Ces réflexions sont dues à la position particulière des atomes par rapport aux éléments de symétrie translatoires.

Dans la phase ζ, les atomes de fer et d'azote ne sont pas en position quelconque par rapport aux éléments de symétrie translatoires, mais sont dans des positions particulières. Ainsi la coordonnée y a la valeur particulière 1/8 à la fois pour les atomes de fer et pour les atomes d'azote. La différence de phase devient :

$$\Delta\varphi = 2\pi[\frac{h}{2} - \frac{k}{4}]$$

Ce qui entraîne de nouvelles conditions d'extinction :

$h = 2n$ et $k = 4n + 2$

$h = 2n + 1$ et $k = 4n$

Remarquons que ces conditions affectent tous les types de réflexion hkl et non pas seulement les réflexions de type h0l. On peut donc s'attendre à les trouver dans toutes les zones de Laue.

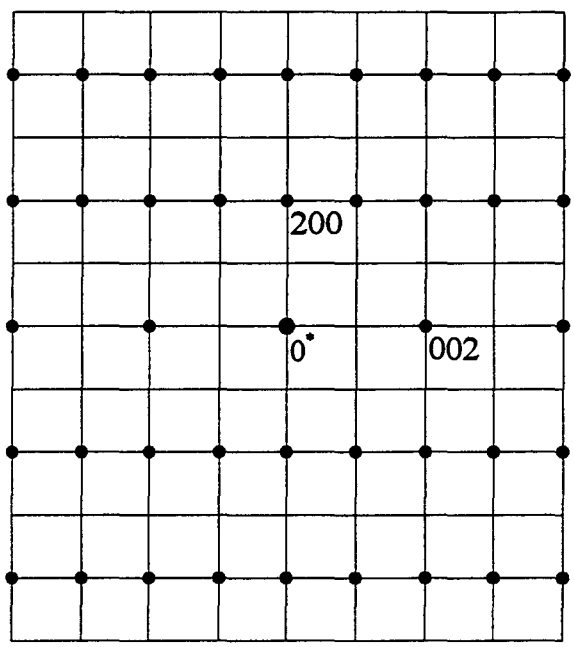
Lorsque la valeur particulière x, y ou z est différente pour l'atome d'azote et pour l'atome de fer, deux ensembles de réflexions interdites sont alors obtenus respectivement dus à la position des deux atomes différents. L'intersection de ces deux ensembles donnent les conditions d'extinction à considérer pour la structure Fe_2N.

Toutes les réflexions cinématiquement interdites de la structure cristallographique Fe_2N sont répertoriées dans le tableau IV.13. Il est à noter que les conditions d'extinctions générales répertoriées dans le tableau IV.12 sont comprises dans le tableau IV.13.

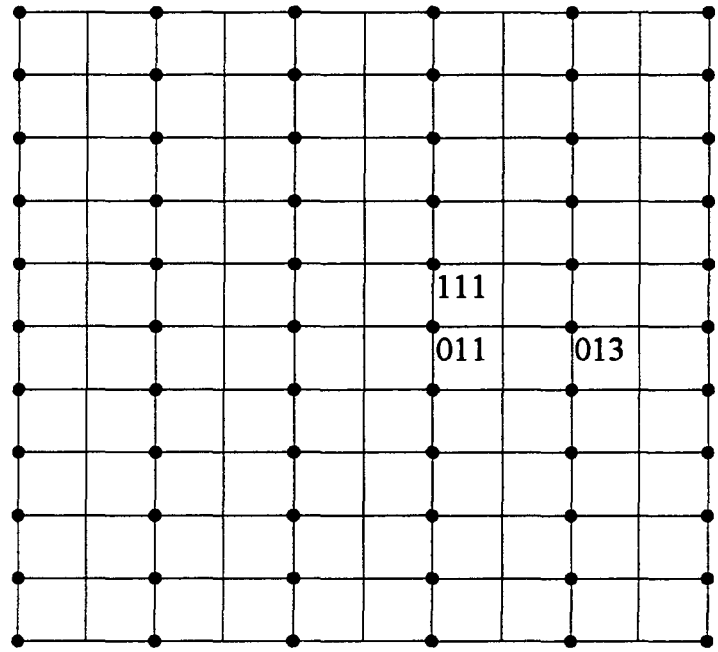
- les extinctions dues aux positions spéciales de Wyckoff.

Les atomes d'azote sont sur les positions spéciales 4c, mais du fait que les atomes de fer sont en position générale, aucune extinction n'est due aux positions spéciales des atomes dans la maille.

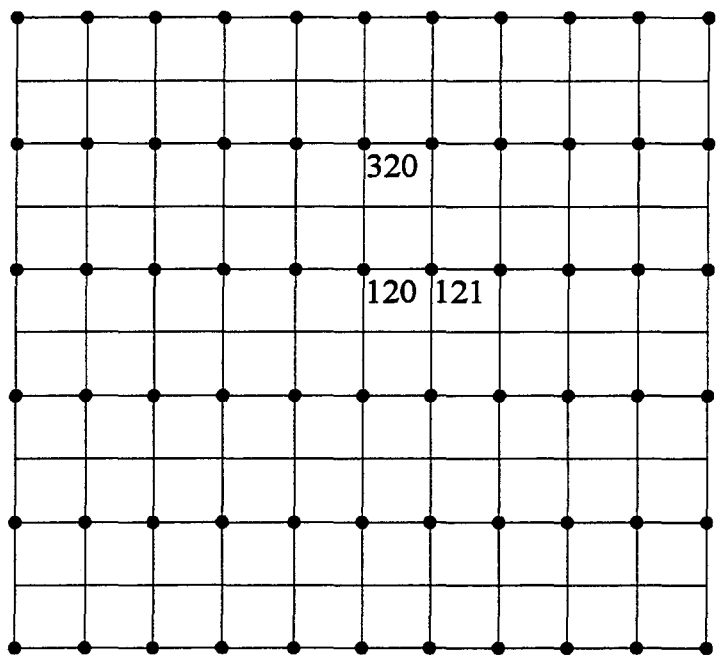
Les positions spéciales de Wyckoff, qui sont répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie [1], sont à distinguer des positions particulières. En effet, un atome en position spéciale est situé sur un élément de symétrie du groupe spatial, alors qu'un atome en position particulière n'est pas nécessairement situé sur un élément de symétrie.



a



b



c

Figure IV.24 : Réseau réciproque projeté sur le plan $(010)^*$.
a) Strate 0.
b) Strate 1.
c) Strate 2.

En tenant compte de ces extinctions supplémentaires, les strates 0, 1 et 2 du réseau réciproque correspondant à un cliché de microdiffraction d'axe de zone [010] sont simulées sur la figure IV.24. Il est à noter que la strate 1 et la strate 2 sont différentes. Ces strates sont tout à fait compatibles avec le cliché de microdiffraction d'axe de zone [010] présenté sur la figure IV.21.

Références du chapitre IV.

[1] International Tables for Crystallography, Ed. T. Hahn (reidel, Dordrecht, 1988).

[2] M. Tanaka, R. Saito and H. Sekii, Acta Cryst., (1983), A39, p.357.

[3] J. P. Morniroli and J. W. Steeds, Ultramicroscopy, (1992), 45, p. 219.

[4] K. H. Jack, Acta Cryst., 5, (1952), p. 404.

[5] H. Wondratschek, Z. Kristallogr., (1976), 143, p.460.

[6] E. Brandenberger and P. Niggli, Z. Kristallogr., (1928), 68, p 301.

[7] E. Brandenberger, Z. Kristallogr., (1929), 71, p 452.

[8] E. Brandenberger, Z. Kristallogr., 76, (1931) p 1.

[9] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc. A, (1948), 195, p. 34.

[10] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham, Proc. Roy. Soc. (London), (1976), A281, p. 171.

CHAPITRE V

V) CARACTERISATION DES NITRURES DE FER OBTENUS PAR MECANOSYNTHESE.

V.1) Introduction.

Des échantillons de nitrure de fer obtenus par mécanosynthèse ont également été observés par microscopie électronique en transmission.

La mécanosynthèse est un procédé récent de synthèse qui est apparue dans les années 1970. Ce procédé permet d'obtenir des alliages métastables (alliages amorphes, alliages nanocristallins et alliages de métaux immiscibles) sous forme de poudre.

Une poudre (ou un mélange de plusieurs poudres) est placée dans un broyeur contenant des billes. La poudre est choquée par la mise en mouvement des billes. Deux mécanismes antagonistes vont se produire. D'une part, les grains de poudre vont se fracturer en créant de nouvelles surfaces, d'autre part, un soudage à froid se produit lorsque ces surfaces entrent en contact. Ces surfaces étant très réactives, la synthèse s'effectue sous atmosphère d'un gaz inerte, afin d'éviter une réaction avec le milieu extérieur.

Les alliages de nitrure de fer, que nous avons étudiés, ont été synthétisés [1] dans un broyeur à billes SPEX 8000 à partir de poudre de nitrure γ'-Fe_4N et à partir d'un mélange de poudres de nitrure ζ-Fe_2N et de fer pur. Le rapport massique bille / poudre est de l'ordre de 10 : 1. Le temps de traitement est de 2 heures pour le broyage de la poudre γ'-Fe_4N. Les autres alliages ont été obtenus après 16 heures de traitement. Les alliages, ainsi élaborés, se présentent sous forme de poudre dont la granulométrie moyenne est de l'ordre d'une dizaine de microns. Chaque grain est composé de nanocristallites.

V.2) Préparation des échantillons.

Les poudres obtenues sont magnétiques et thermiquement instables, ce qui rend très délicate la préparation d'échantillons pour leur caractérisation par microscopie électronique en transmission.

En raison du magnétisme des échantillons, la poudre ne peut être déposée sur une grille carbonée, selon la technique de préparation habituellement employée pour l'observation de poudre. En effet, la poudre se collerait sur les pièces polaires du microscope, ce qui rendrait son observation impossible et provoquerait une altération des conditions de fonctionnement du microscope. Lors de l'observation, la poudre doit être fermement maintenue sur le porte-objet.

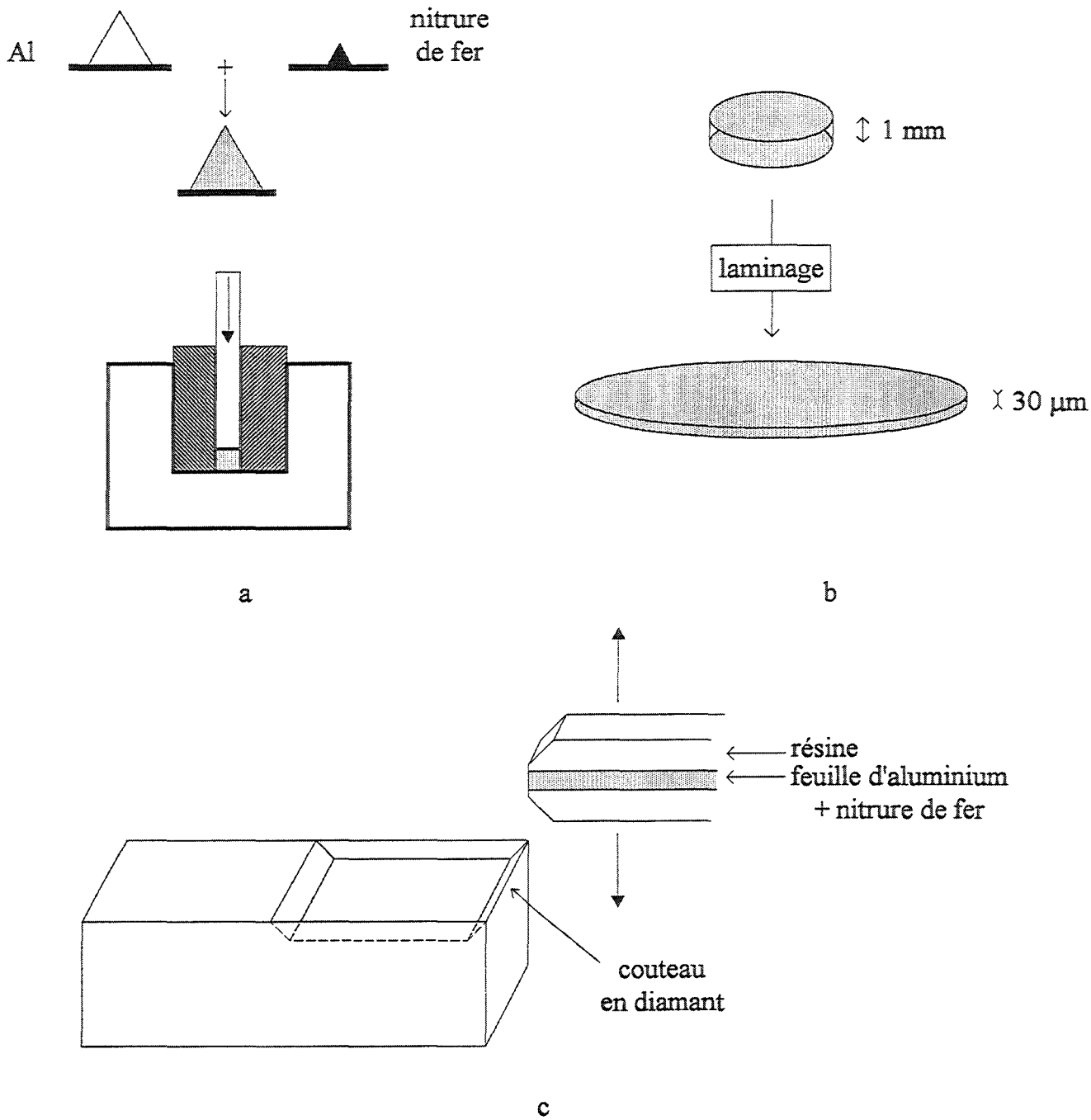


Figure V.1 : Préparation de l'échantillon.
a) Dispositif de compression de la poudre.
b) Laminage.
c) Ultramicrotomie.

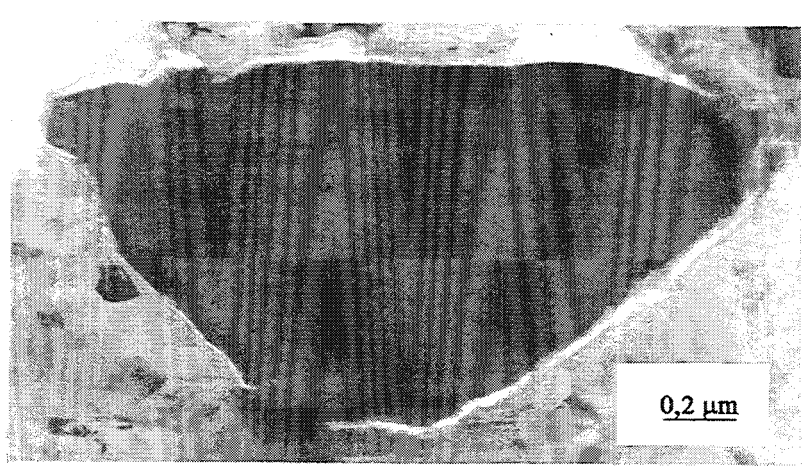


Figure V.2 : Micrographie d'une particule de α'''-Fe_8N.

Les poudres étant thermiquement instables, il faut éviter tout échauffement lors de l'amincissement. Pour cette raison, l'amincissement ionique ne pourra être utilisé (même si il est réalisé sur un échantillon maintenu à la température de l'azote liquide).

Pour surmonter ces deux difficultés expérimentales, une technique spécifique de préparation d'échantillon a été mise au point [2].

Afin de résoudre le problème lié au magnétisme de l'échantillon, une solution proposée par R. Portier [3] a été appliquée. La poudre à observer est mélangée en faible quantité à de la poudre d'aluminium de granulométrie 20 µm (Johnson Matthey). L'ensemble est ensuite comprimé dans un dispositif sous une contrainte d'environ 1 Gpa pendant 1 minute (Figure V.1a). Une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur contenant la poudre à étudier est ainsi obtenue.

Cette pastille est ensuite laminée entre deux feuilles de fer jusqu'à une épaisseur d'environ 30 µm (Figure V.1b).

Pour éviter tout échauffement lors de l'amincissement, la technique de l'ultramicrotomie a été choisie (Figure V.1c).

La feuille d'aluminium laminée est enrobée dans un mélange de résine (Epikote 812 + Methyl Nadic Anhydre (Agar Scientific)).

Des lames minces d'épaisseur 100 nm sont ensuite coupées avec un couteau à lame diamant puis récupérées sur des grilles de cuivre.

Une micrographie de lame mince ainsi obtenue est présentée sur la figure V.2.

Les poudres obtenues par mécanosynthèse étant nanocristallines, chaque grain de poudre est polycristallin. De plus, les lames ayant une épaisseur de 100 nm, plusieurs grains sont traversés par le faisceau électronique. C'est pourquoi tous les clichés de diffraction obtenus (même avec une taille de sonde électronique de 9 nm) sont des clichés d'anneaux. Pour les mêmes raisons, une caractérisation de ces poudres par microscopie électronique à haute résolution n'a pu être menée.

Seuls le système cristallin et le réseau de Bravais peuvent être déduits de ces clichés d'anneaux. Une analyse cristallographique plus poussée est impossible.

Quatre nitrures de fer, Fe_4N, Fe_5N, Fe_6N et Fe_8N, élaborés par mécanosynthèse ont été étudiés par diffraction électronique. Ces phases ont parallèlement fait l'objet d'études en diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer [1].

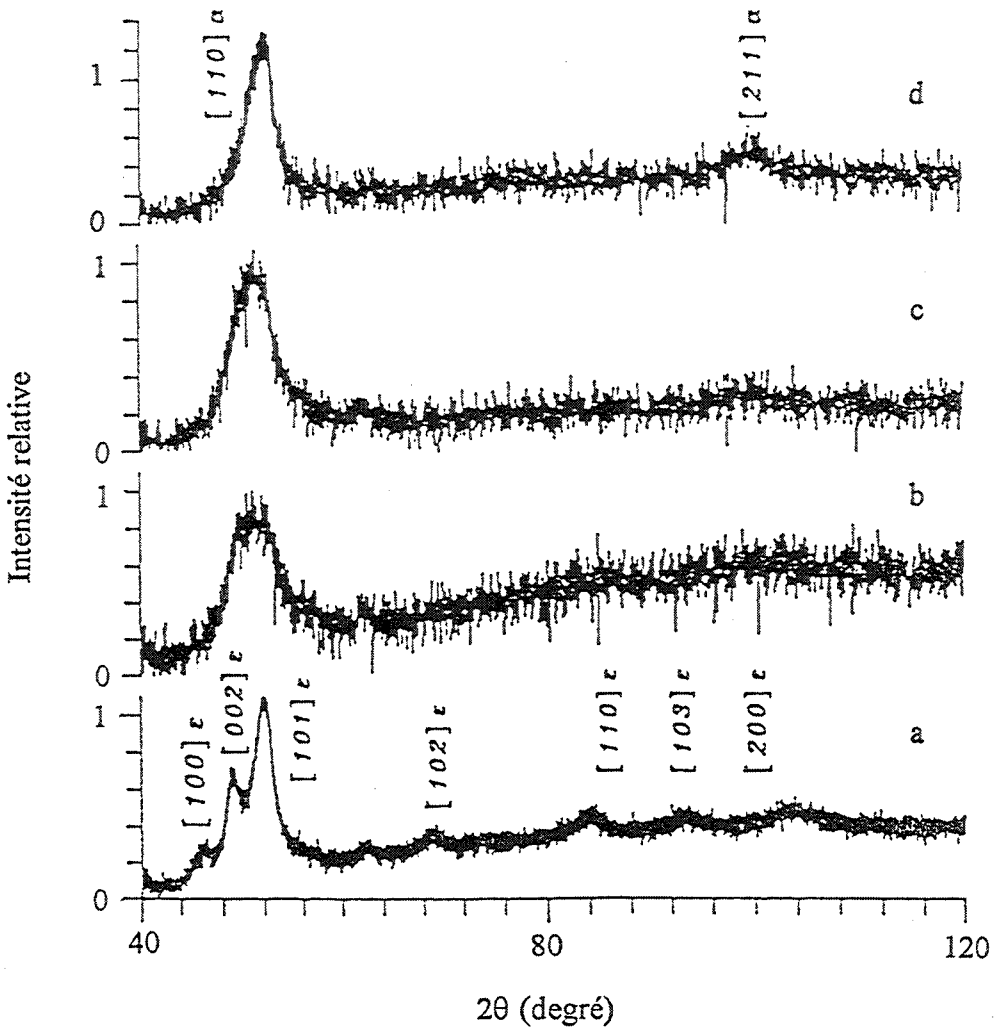


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X [1] des différentes phases étudiées par diffraction électronique.

a) ε-Fe_4N.

b) α-Fe_5N.

c) α-Fe_6N.

d) α'''-Fe_8N.

Les diffractogrammes X obtenus (anticathode de cobalt : $\lambda_{K\alpha_1} = 0,1789$ nm et $\lambda_{K\alpha_2} = 0,1793$ Å) sont présentés sur la figure V.3 [1]. Ces spectres, excepté celui obtenu pour la phase Fe_4N, sont inexploitables. En effet, sur les trois spectres correspondant aux phases Fe_5N, Fe_6N et Fe_8N, seules quelques réflexions très larges sont discernables. La largeur des pics de diffraction est due à la faible taille des cristallites et aux contraintes emmagasinées lors du procédé de synthèse [4]. Aucune information structurale ne peut être déduite à partir de ces diffractogrammes.

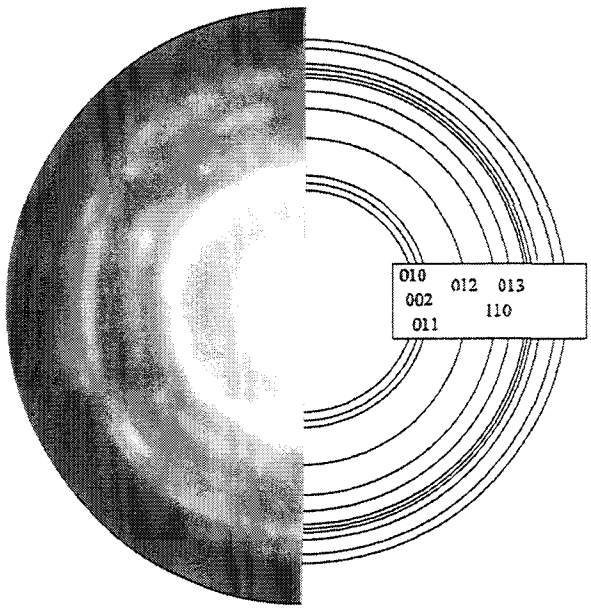
Les clichés de microdiffraction électronique obtenus sont de bonne qualité. Plusieurs anneaux sont visibles sur ces spectres. Les clichés de diffraction ainsi que leurs simulations sont présentés sur la figure V.4.

V.3) Etude de ε-Fe_4N.

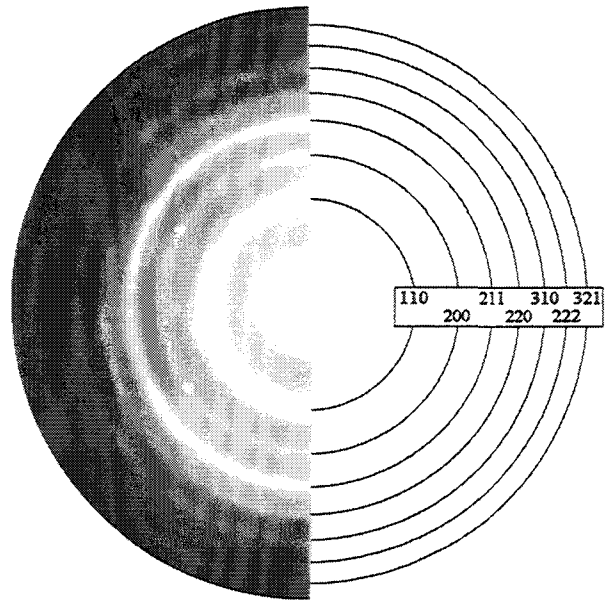
La phase ε-Fe_4N synthétisée par mécanosynthèse est obtenue à partir de poudre de nitrure γ'- Fe_4N nitrurée par nitruration gazeuse. La structure du nitrure γ'- Fe_4N a été étudiée dans le paragraphe IV.4 du chapitre précédent. Les atomes de Fe occupent les centres des faces et les sommets d'un cube, l'atome d'azote est au centre de ce cube. Le paramètre cristallin est a = 0,3795 nm et le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (n°221).

Après avoir broyé la poudre pendant 2 heures, le cliché d'anneaux obtenu (Figure V.4a) est compatible avec une structure hexagonale compacte. Le diffractogramme des rayons X [1] présenté sur la figure V.3a confirme ce résultat.

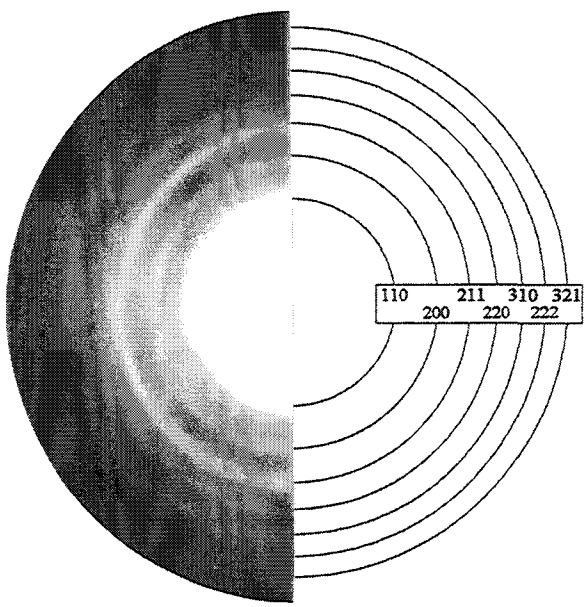
Sur les clichés de diffraction électronique obtenus pour la phase ε- Fe_4N élaborée par nitruration gazeuse (cf. paragraphe IV.6), des réflexions de surstructure dues à la mise en ordre des atomes d'azote dans la structure sont observées. Aucun anneau de surstructure n'est observé pour la phase synthétisée par mécanosynthèse, ceci peut être dû à une intensité trop faible de ces anneaux. Cependant, la spectrométrie Mössbauer révèle que l'emplacement des atomes d'azote dans cette structure est différent de celui obtenu pour la phase ε- Fe_4N élaborée par nitruration gazeuse [5, 6, 7].



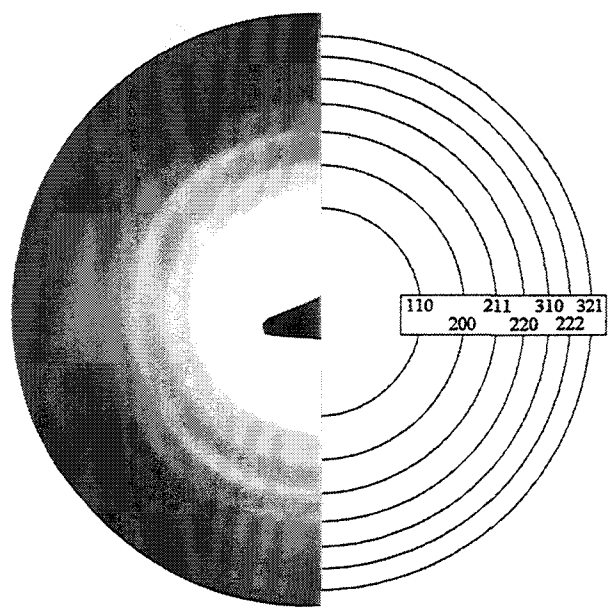
a



b



c



d

Figure V.4 : Clichés de microdiffraction électronique des phases étudiées.

a) ε-Fe_4N.

b) α-Fe_5N.

c) α-Fe_6N.

d) α'''-Fe_8N.

Les anneaux de diffraction ne sont pas continus, ce qui peut être dû soit à une texture de la poudre soit à une taille de grains relativement importante. Les anneaux étant pour la plupart composés de portions d'anneaux, c'est la première hypothèse qui semble être la bonne. De plus, Souza de Figueiredo [1] observe par microscopie électronique en balayage que les grains de poudre Fe_4N broyés sont facettés. Il en déduit que la poudre est probablement texturée.

Le changement de phase γ'-$Fe_4N \xrightarrow{\text{mécanosynthèse}} \varepsilon$-$Fe_4N$ semblerait être dû à la création de fautes d'empilement [7]. Ces fautes n'ont pu être observées par microscopie car les différents cristallites constituant un grain de poudre n'ont pu être discernés.

V.4) Etude de Fe_5N, Fe_6N et Fe_8N.

Les clichés de microdiffraction électronique obtenus pour ces phases ainsi que leur simulation sont présentés figure V.4. Ces clichés sont compatibles avec une structure cubique centrée. La diffraction des rayons X, du fait du petit nombre de pics présents sur les diffractogrammes et de leur largeur, ne permet pas de déterminer directement la structure de ces phases.

Il est à noter que les clichés de diffraction électronique obtenus pour ces phases sont composés d'anneaux continus. De plus, les anneaux ne sont pas fins. Ceci est dû, d'une part aux conditions d'illumination de l'échantillon (le faisceau incident est légèrement convergent) et d'autre part à la faible taille des cristallites. Ces cristallites étant très petits (< 10 nm), les relâchements des conditions de Bragg n'ont plus lieu uniquement dans la direction perpendiculaire à l'échantillon, mais dans toutes les directions de l'espace réciproque.

Des résultats différents ont été obtenus pour la structure de la phase Fe_8N obtenue par mécanosynthèse. En effet, la concentration en azote de cette phase est identique à celle de la phase α''-$Fe_{16}N_2$, obtenue par vieillissement de la martensite. Jack [8] obtient pour cette phase une structure tétragonale centrée de groupe spatial I 4/m 2/m 2/m (n°139).

Rawers et. al. [9, 10], en observant l'asymétrie des pics de diffraction X concluent que la structure de Fe_8N obtenue par mécanosynthèse est tétragonale (de type martensitique).

Koyano et. al. [11] étudient la variation de volume de la maille élémentaire de la phase en fonction de la teneur en azote. Ils concluent que la structure de la phase Fe_8N est cubique centrée.

Souza de Figueiredo [1] montre, par spectrométrie Mössbauer, que les atomes d'azote se répartissent de façon aléatoire sur les sites octaédriques de la structure cubique centrée, ce qui est incompatible avec une structure de type martensitique où seuls les sites 0z sont occupés (cf. paragraphe III.7). Lors de la mécanosynthèse, la poudre subit des chocs de façon isotrope, ce qui n'est pas favorable à l'établissement d'une mise en ordre des atomes d'azote.

V.5) Conclusion.

Les spectres de diffraction des rayons X ne permettent pas la détermination de la structure cristallographique des nitrures de fer élaborés par mécanosynthèse.

En raison de la faible taille des cristallites, seuls le système cristallin et le réseau de Bravais de ces phases ont pu être identifiés par microdiffraction électronique. Pour ce faire, une méthode de préparation d'échantillons sous forme de poudre magnétique instable thermiquement a été mise au point.

Références du chapitre V.

[1] R. Souza de Figueiredo, thèse présentée à l'Université des Sciences et technologies de Lille, Juillet 1995.

[2] J. P. Morniroli, O. Richard, R. S. de Figueiredo, Y. Montardi and J. Foct, 34èmes journées du cercle d'études des métaux, Saint-Etienne, 4-5 Mai 1995.

[3] R. Portier, Communication personnelle.

[4] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, (1974).

[5] J. Foct, C. R. Acad. Sc. Paris C, 276, (1973), p. 21.

[6] P. Rochegude and J. Foct, phys. stat. sol. (a), (1986), 98, p. 51.

[7] J. Foct, R. S. de Figueiredo, Nanostructured Materials, (1994), 4 (6), p. 685.

[8] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc. A, (1951), 208, p. 216.

[9] J. C. Rawers, R. C. Doan, G. Slavens, D. Govier and J. Siple, Journal of materials synthesis and processing, (1993), 1 (2), p.75.

[10] J. C. Rawers and R. C. Doan, Metall. and Mater. Trans., (1994), 25A, p.381.

[11] T. Koyano, C. H. Lee, T. Kukunaga and U. Mizutani, Materials Science Forum, (1992), 88-90, p.809.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les groupes spatiaux de cinq phases du diagramme fer-azote, γ-Fe-N, γ'-Fe_4N, ε-Fe_3N, ε-Fe_4N et ζ-Fe_2N ont été déterminés par microdiffraction électronique et diffraction électronique en faisceau convergent.

Dans un premier temps, le symbole partiel d'extinction est déduit à partir des informations présentes sur des clichés de microdiffration d'axes de zone caractéristiques. Seuls quelques groupes spatiaux sont compatibles avec ce symbole partiel d'extinction. Le groupe spatial est ensuite déduit, via la détermination de la classe de symétrie du cristal, par diffraction électronique en faisceau convergent.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux précédemment déterminés par diffraction des rayons X, excepté pour la phase ε-Fe_4N. Une structure est proposée pour cette phase. La détermination de la classe de symétrie de cette phase a nécessité des conditions expérimentales rigoureuses (utilisation d'un porte-objet à la température de l'azote liquide et taille de sonde électronique de 9 nm).

En raison du nombre important de réflexions cinématiquement interdites dues aux positions particulières des atomes dans la structure de la phase ζ-Fe_2N, le symbole partiel d'extinction n'a pu être déduit par comparaison des clichés expérimentaux avec les clichés simulés. Il est déterminé en comparant les indices des réflexions présentes dans les zones de Laue 0 des clichés de diffraction avec ceux répertoriés dans les Tables Internationales de Cristallographie.

Malgré de nombreuses difficultés expérimentales liées à la texture, au magnétisme, à la faible taille des cristallites, à l'absence de réflexion des zones de Laue d'ordre supérieur sur les clichés orientés et à la présence de réflexions de surstructure dues à la mise en ordre des atomes d'azote dans la structure, les groupes spatiaux des nitrures examinés ont été déterminés sans ambiguïté.

La structure cristalline de poudres de nitrure de fer élaborées par mécanosynthèse a été étudiée. Les poudres étant nanocristallines, les clichés de diffraction sont constitués d'anneaux et ceci quelle que soit la taille de la sonde électronique utilisée. A partir de ces clichés, seul le réseau de Bravais peut être déterminé.

La difficulté majeure rencontrée lors de cette étude a été la préparation des échantillons. Une méthode permettant de préparer des échantillons de poudre magnétique thermiquement instable a été mise au point. Les clichés de microdiffraction obtenus à partir de ces échantillons sont de bonne qualité par rapport aux diffractogrammes des rayons X sur lesquels seuls quelques pics larges de diffraction sont observés

Les résultats obtenus pour ces phases sont également en accord avec la bibliographie, sauf pour la phase α'''-Fe_8N. Les clichés de microdiffraction électronique obtenus pour cette phase sont compatibles avec un réseau de Bravais cubique centré.

ANNEXES

ANNEXE A

Simulations des clichés de microdiffraction permettant la détermination du symbole partiel d'extinction [1].

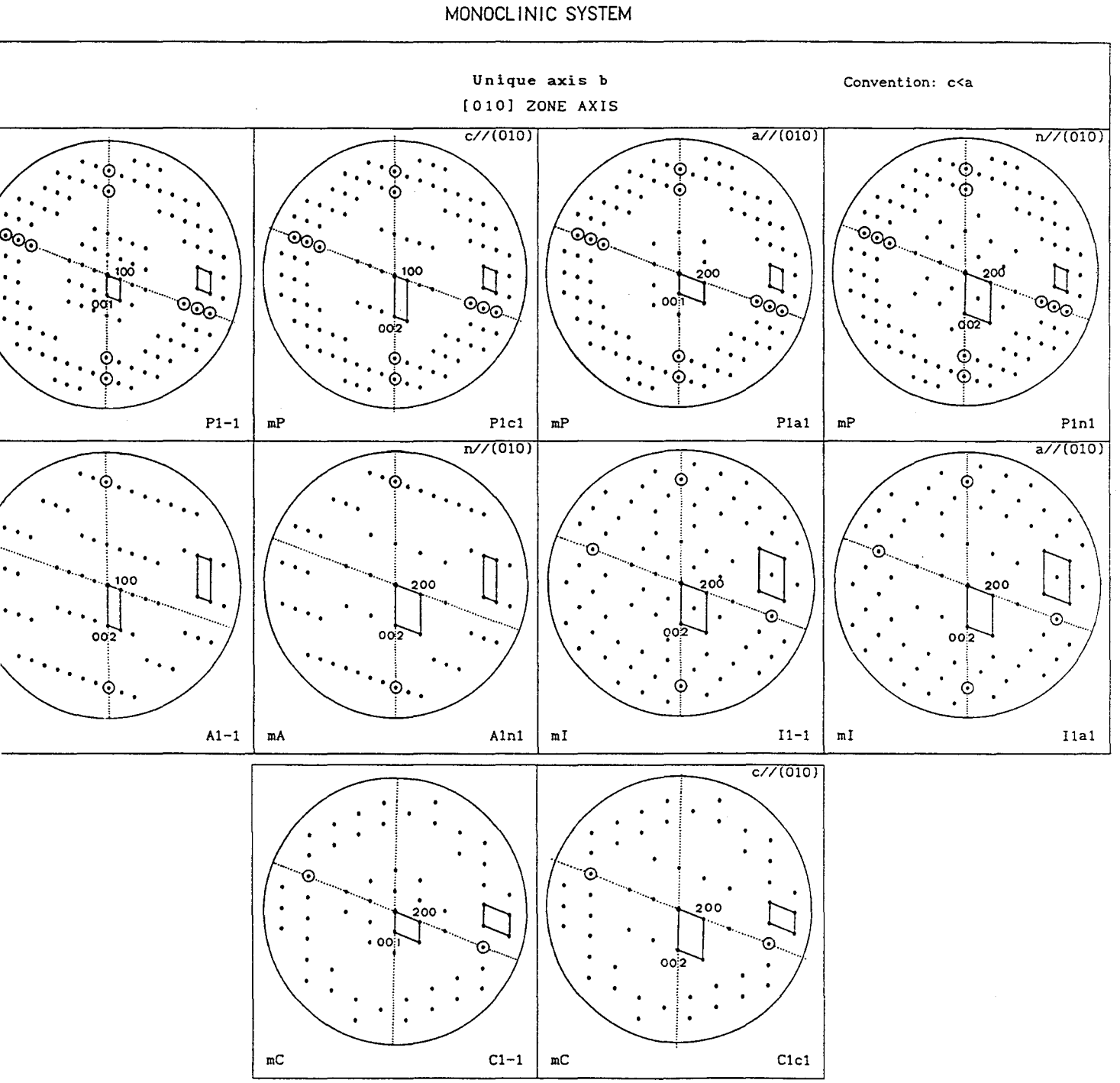


Figure A.1 : Système cristallin monoclinique.

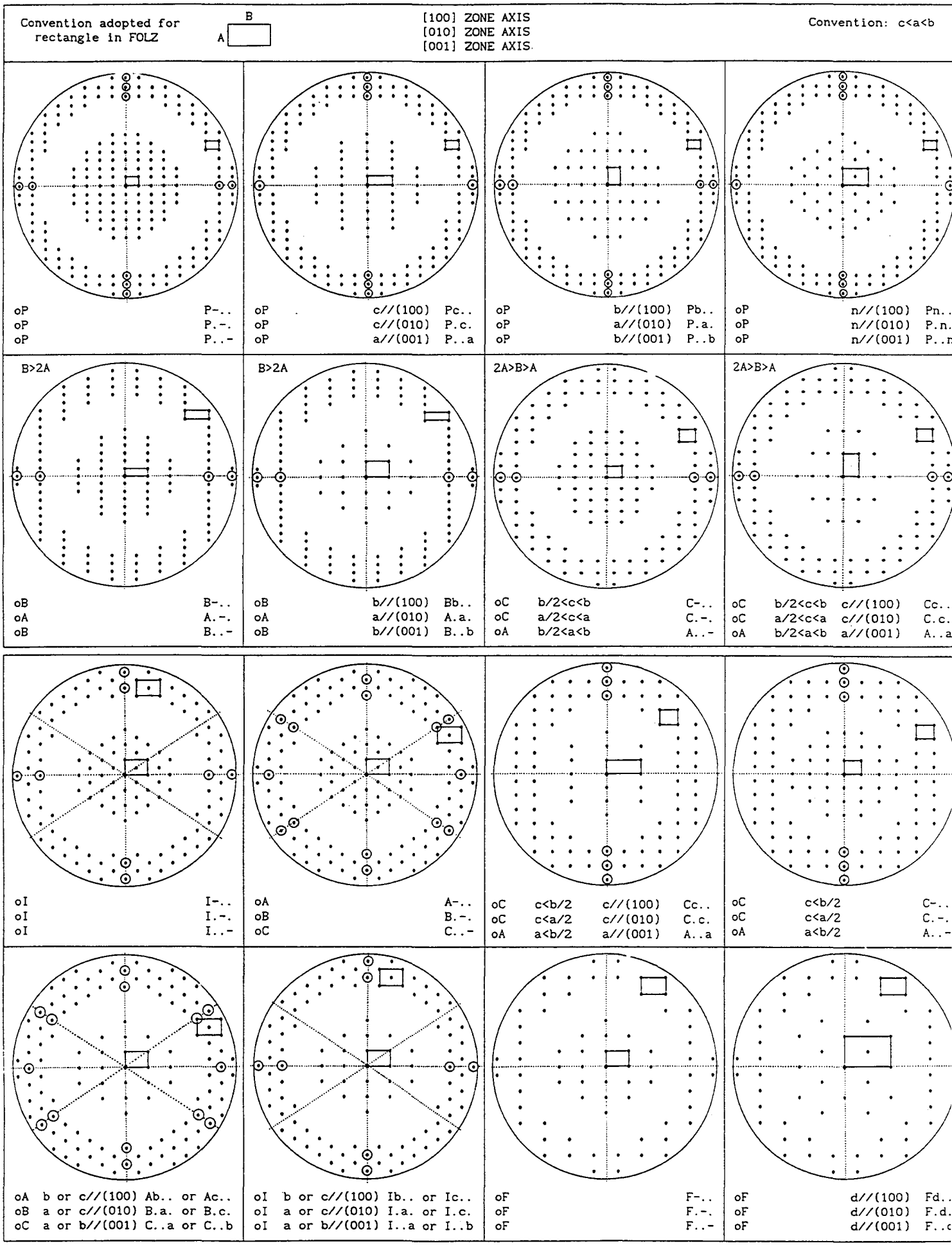


Figure A.2 : Système cristallin orthorhombique.

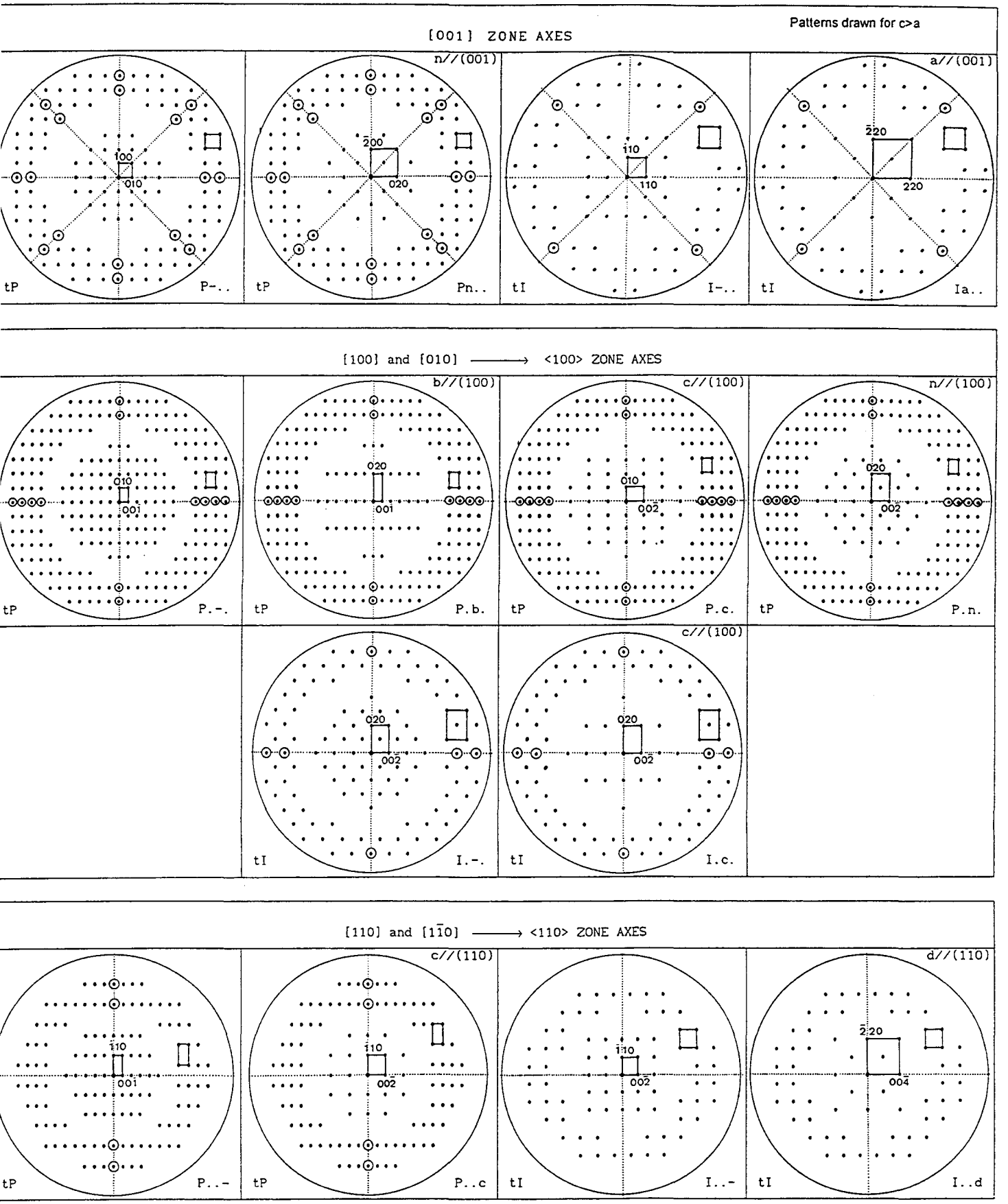
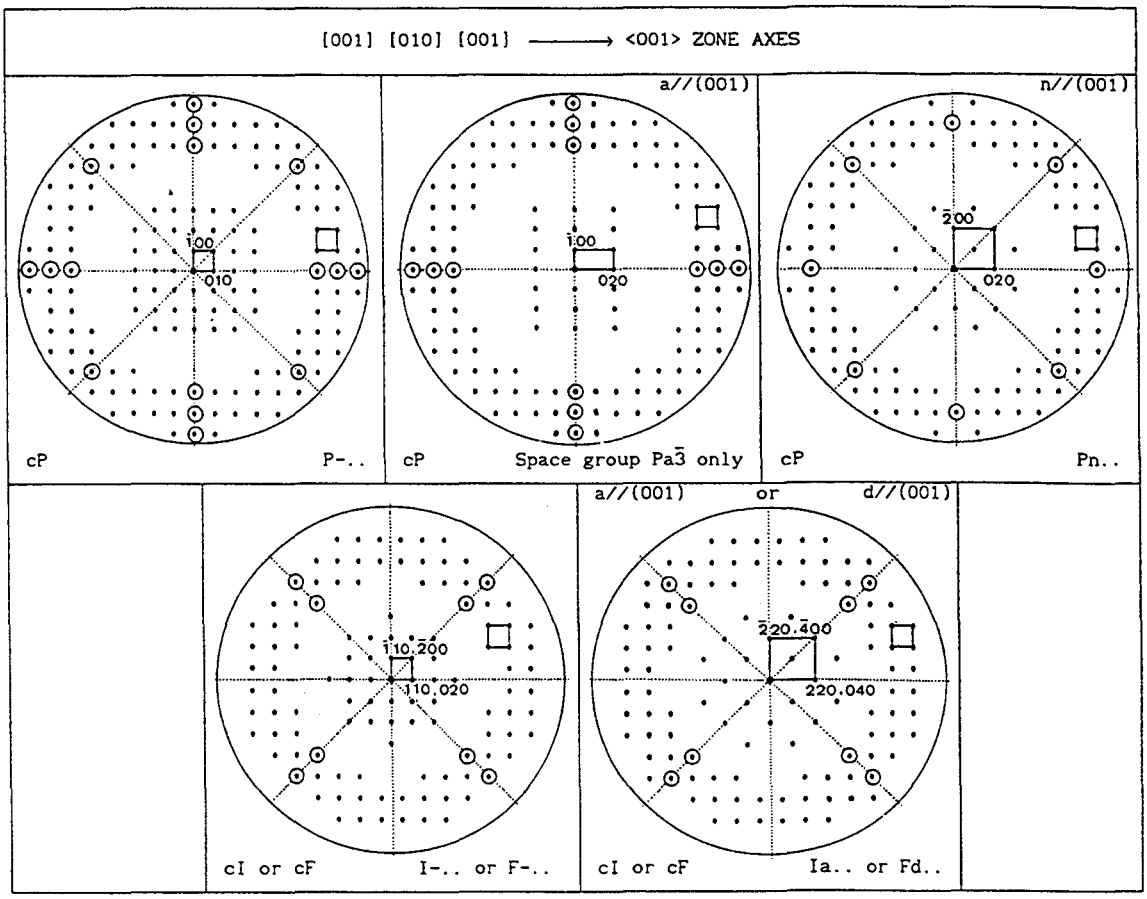


Figure A.3 : Système cristallin quadratique.



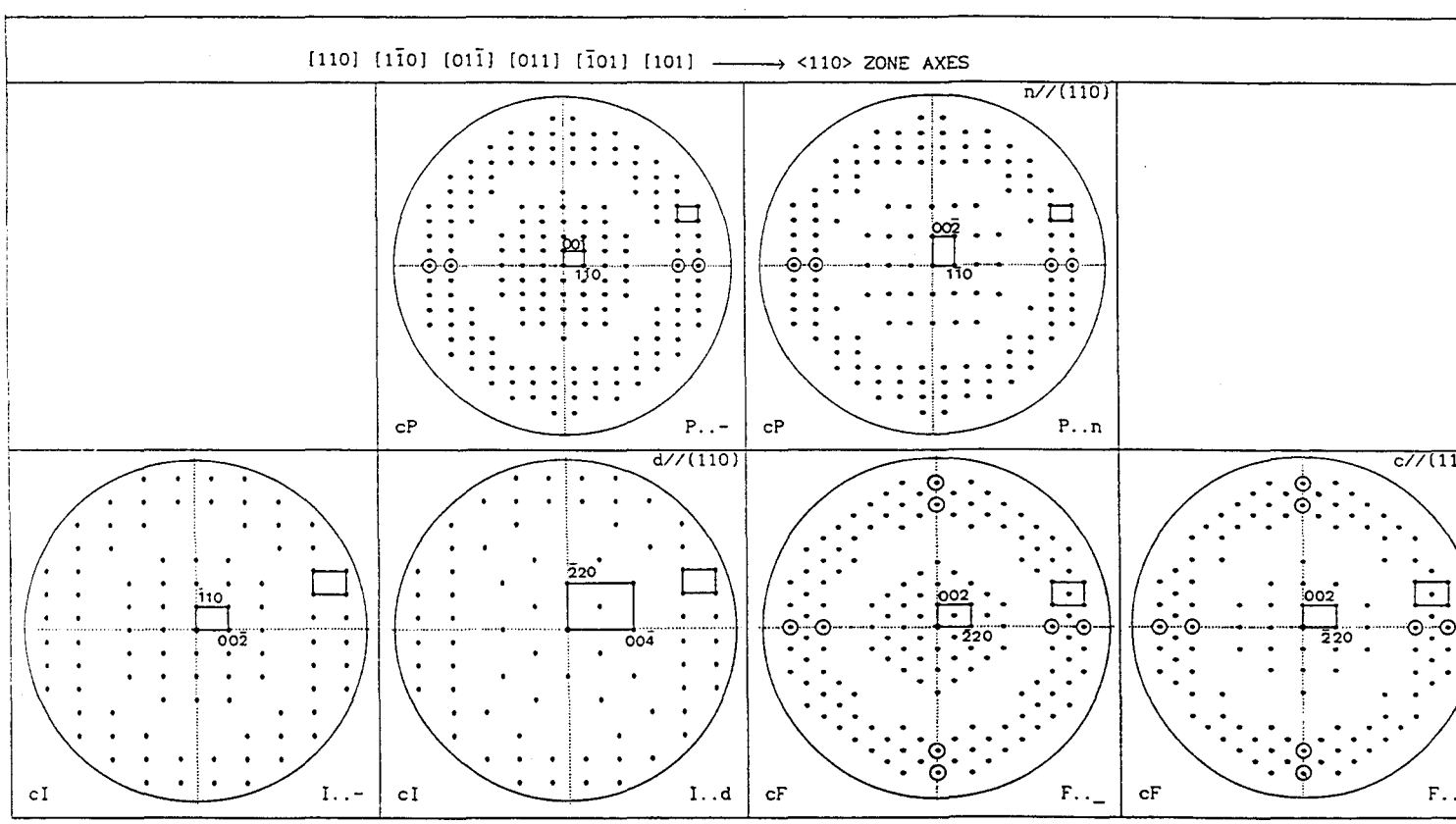


Figure A.4 : Système cristallin cubique.

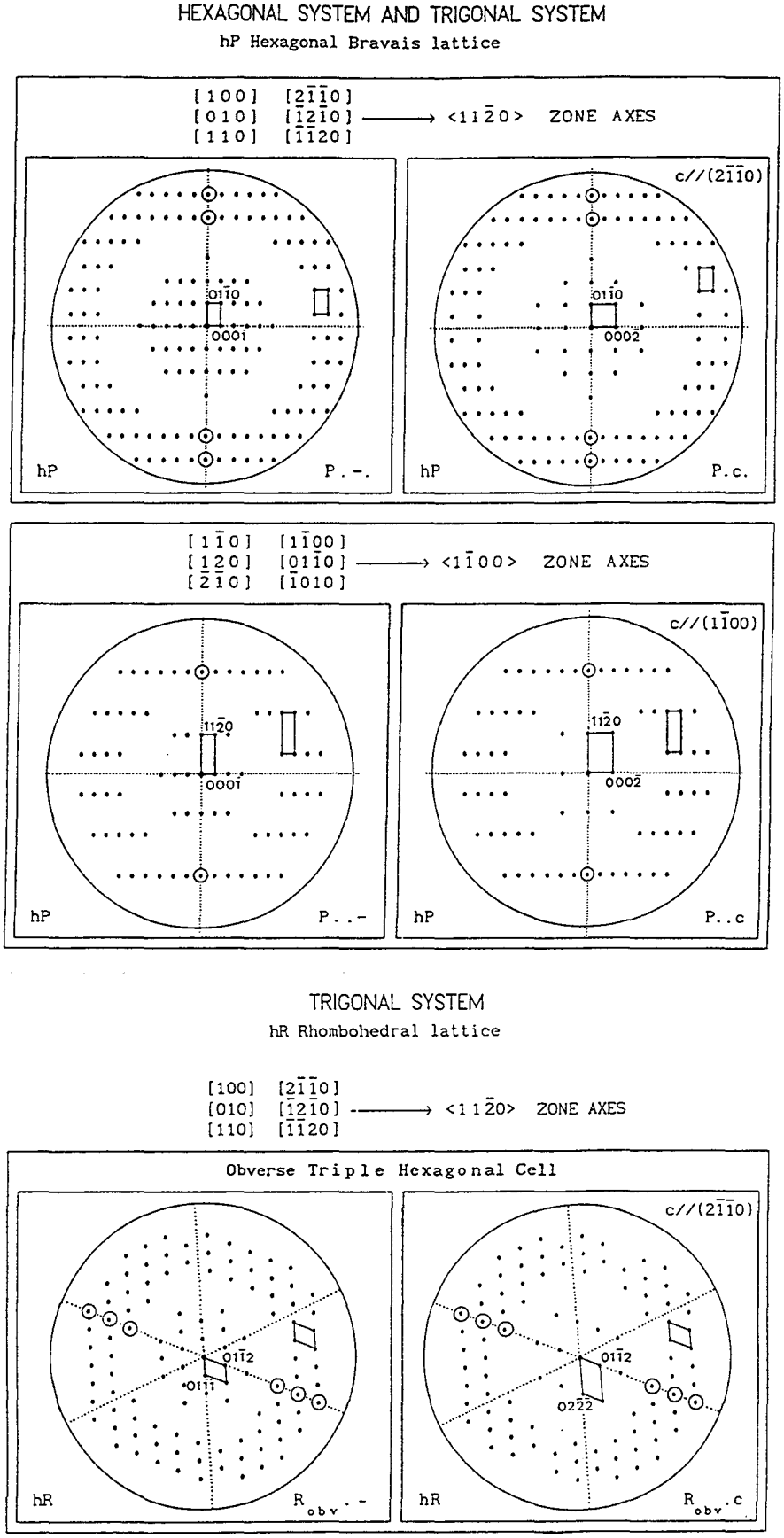


Figure A.5 : Système cristallin hexagonal et trigonal.

[1] J. P. Morniroli and J.W. Steeds, Ultramicroscopy, (1992), 45, p. 219.

ANNEXE B

Tableaux de Tanaka.

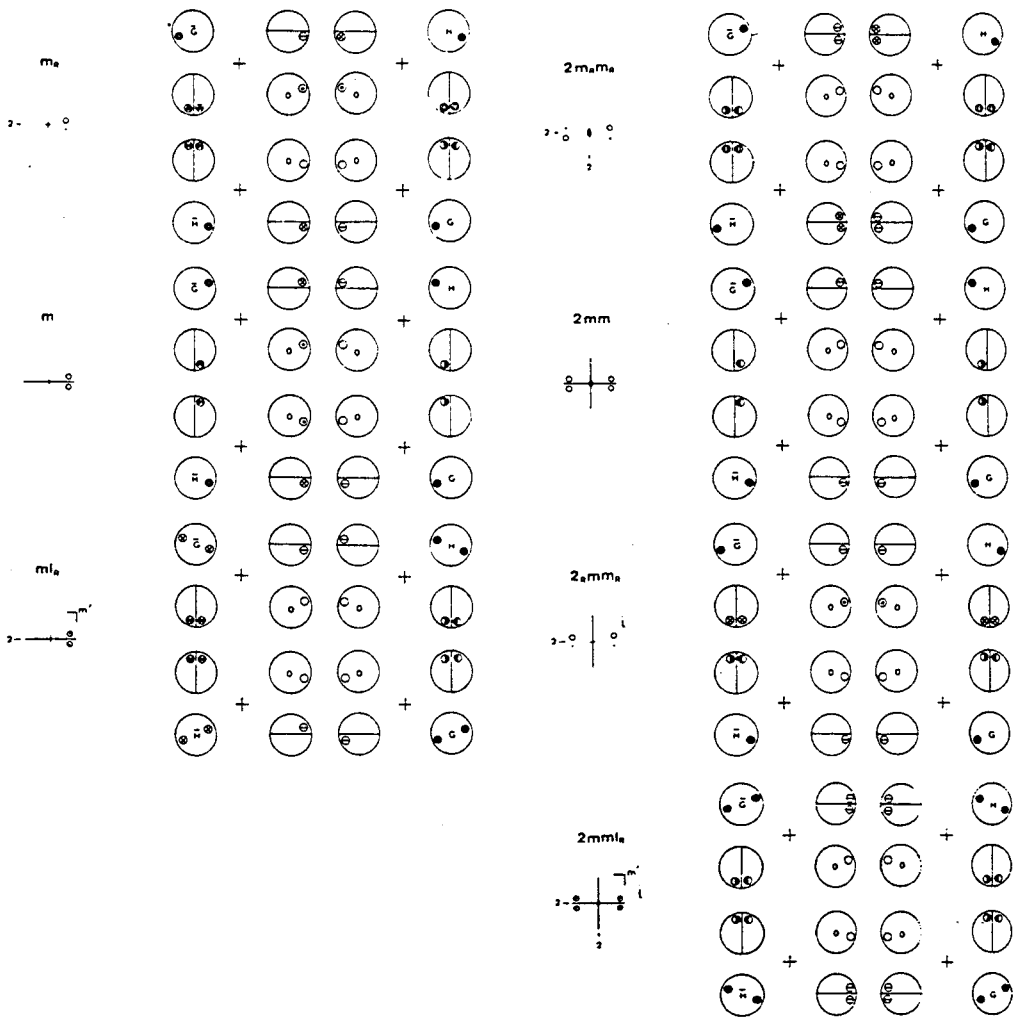


Figure B.1 : Symétries des clichés "multifaisceaux" ayant une symétrie réduite 2mm [1, 2].

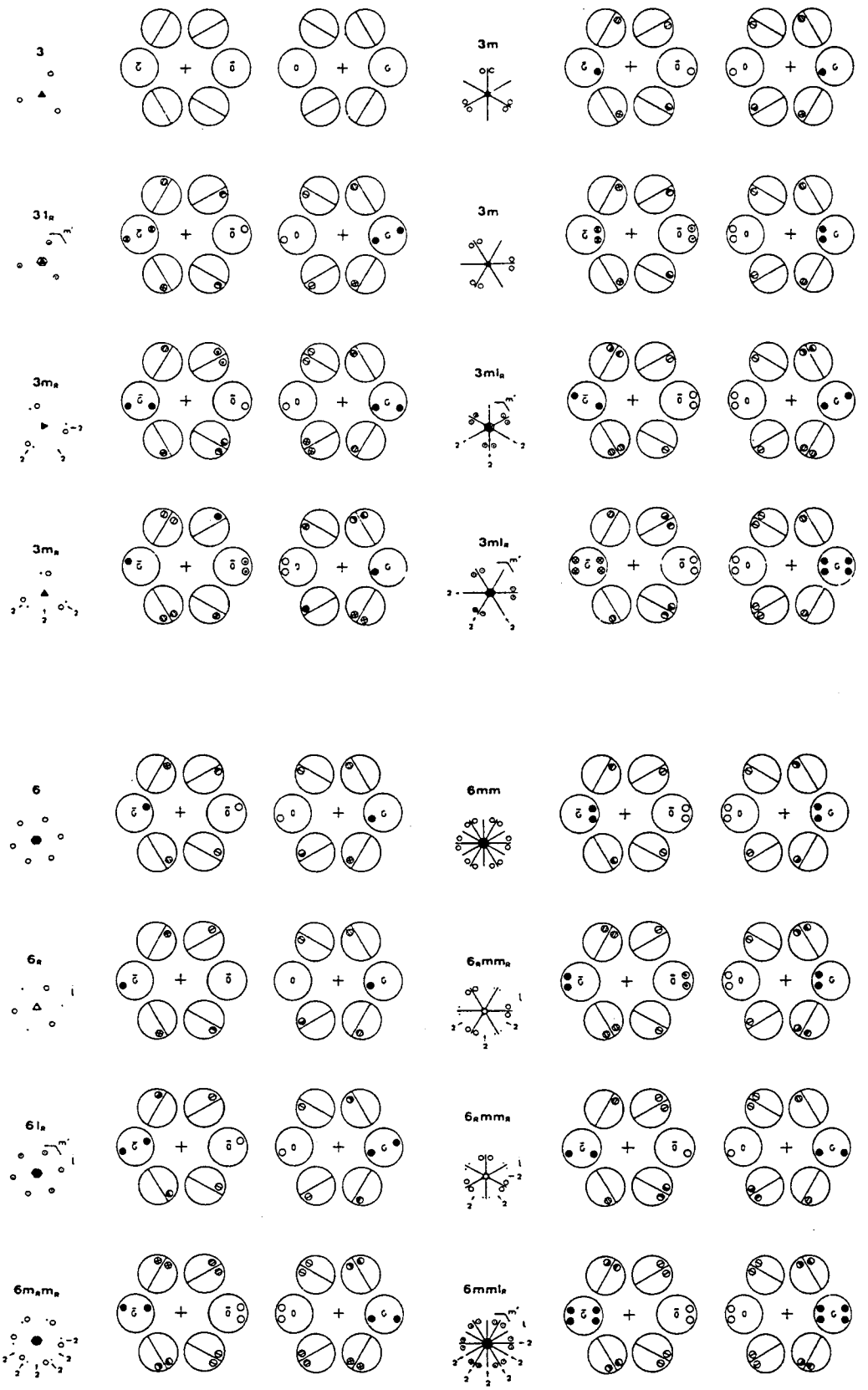


Figure B.2 : Symétries des clichés "multifaisceaux" ayant une symétrie réduite 6mm [1, 2].

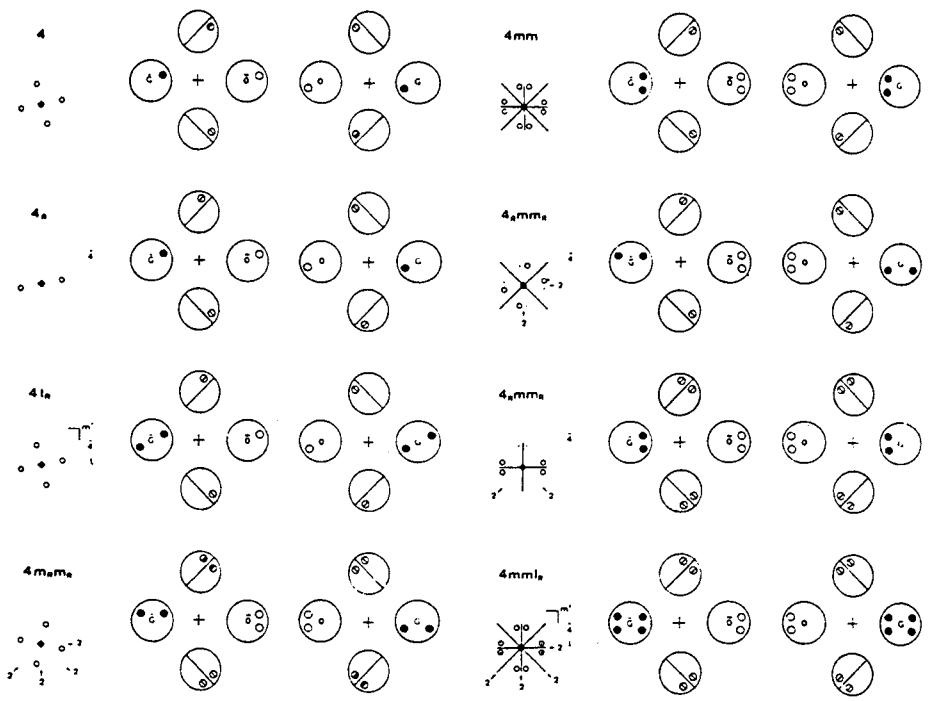


Figure B.3 : Symétries des clichés "multifaisceaux" ayant une symétrie réduite 4mm [1, 2].

Références de l'annexe B.

[1] M. Tanaka, M. Terauchi, Convergent beam electron diffraction, JEOL, (1985).

[2] M. Tanaka, R. Saito and H. Sekii, Acta Cryst., (1983), A39, p. 357.

Résumé

Des études structurales par microdiffraction et diffraction électronique en faisceau convergent sont effectuées sur deux types d'échantillon de nitrure de fer :

- Le groupe spatial de cinq phases du diagramme fer-azote, γ-Fe-N, γ'-Fe_4N, ε-Fe_3N, ε-Fe_4N et ζ-Fe_2N, synthétisées par nitruration gazeuse, est déterminé sans ambiguïté.

Dans un premier temps, le système cristallin, le réseau de Bravais, les plans de glisssement et les axes hélicoïdaux sont déduits en comparant les clichés de microdiffraction électronique obtenus avec des clichés théoriques et des tables. Seuls quelques groupes spatiaux sont compatibles avec ces informations. Par la suite, le groupe spatial est déterminé par diffraction électronique en faisceau convergent.

Les résultats obtenus pour ces phases sont en accord avec les résultats de la bibliographie déduits par diffraction des rayons X, excepté pour la phase ε-Fe_4N. Une structure est proposée pour cette phase. Le groupe spatial de la phase ζ-Fe_2N n'a pu être obtenu par comparaison des clichés de diffraction avec les simulations, ceci en raison du nombre important d'extinctions dues à la position particulière des atomes de fer et d'azote dans la structure. Une autre procédure a permis de le déduire.

- Quatre nitrures de fer, synthétisés par cobroyage de poudres de nitrure de fer et de fer, sont étudiés par microdiffraction électronique. Les poudres ainsi obtenues sont nanocristallines et les clichés de diffraction sont des clichés d'anneaux. Seul le réseau de Bravais peut être déduit de ces clichés.

UNIVERSITE DES SC. et Techn. LILLE
BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE