



HAL
open science

Réfectométrie X et diffusion aux petits angles

Bruno Pardo, Françoise Bridou, M. Maaza

► **To cite this version:**

Bruno Pardo, Françoise Bridou, M. Maaza. Réfectométrie X et diffusion aux petits angles. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-351-C4-366. 10.1051/jp4:1996432 . jpa-00254315

HAL Id: jpa-00254315

<https://hal.science/jpa-00254315>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Réflectométrie X et diffusion aux petits angles

B. Pardo, F. Bridou et M. Maaza

Institut d'Optique, L.A 14 du CNRS, Centre Universitaire, BP. 147, 91403 Orsay cedex, France

Résumé : On étudie par une méthode de Monte Carlo la diffusion d'un ensemble de sphères disposées au hasard dans un dioptré. Ceci dans le but de justifier ou de rejeter les hypothèses que l'on pourrait faire pour interpréter les résultats expérimentaux concernant la réflexion spéculaire de cermets. Les cermets sont des matériaux composites constitués de petits amas métalliques noyés dans une matrice vitreuse. L'extrapolation des résultats numériques obtenus laisse penser que les couches de cermets se comportent, au moins en première approximation, comme de simples empilements.

Abstract : Using a Monte Carlo method, a numerical computing of the scattering by a set of spheres is made. The spheres are randomly distributed in a half space. The aim of the study is to justify or to reject the assumptions which could be supposed to interpret the experimental results of specular reflectivity of cermets. Cermets are metallic clusters embedded in ceramic matrix. The extrapolation of numerical results allows us to think that layers of cermet behave like homogeneous stacks in first approximation.

1-INTRODUCTION.

Les cermets sont constitués de petites sphères métalliques noyées dans une matrice vitreuse. Ces matériaux composites ont des propriétés thermiques et électriques remarquables. On les utilise tant dans l'énergie solaire [1-4] que dans la furtivité radar. On a des caractéristiques comme le diamètre ou la densité des granules qui peuvent être très bien déterminées par la microscopie électronique. Pour cette raison ces matériaux nous ont paru appropriés pour l'étude expérimentale de la diffusion des rayons X par des défauts de volume et de surface, les petites sphères pouvant être utilisées comme des imperfections de tailles et de densité connues. Dans le but de poser les problèmes soulevés par l'interprétation des résultats expérimentaux nous commencerons par décrire rapidement les détails marquants de la réflexion d'une couche mince. Nous exposerons brièvement les solutions théoriques qui peuvent être proposées. Nous montrerons pour finir que des résultats de simulation de la diffusion par une méthode de Monte Carlo devraient nous permettre de trancher, au moins en partie, entre les différentes solutions qui ont pu être suggérées.

2- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉFLEXION SPÉCULAIRE PAR DES CERMETS.

Nous avons étudié la réflexion spéculaire des rayons x par des couches de cermets déposées sur du float glass. Le rayonnement utilisé est celui de la raie caractéristique $K\alpha$ du cuivre, sa longueur d'onde est de 1.54 \AA . Les couches ont été préparées par pulvérisation cathodique.

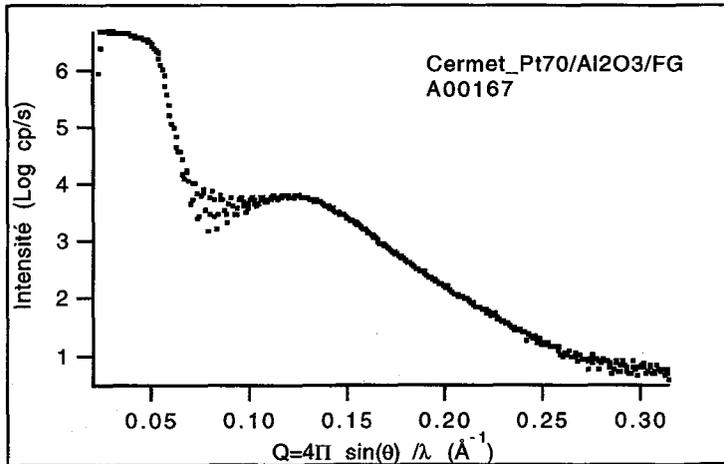


Figure 1 - Intensité expérimentale diffusée spéculairement par un cermet.
Experimental specular intensity scattered by a cermet.

La figure 1 représente un résultat tout à fait typique. Il s'agit ici d'une couche d'un cermet de platine noyé dans de l'alumine. Son épaisseur est de 1000 \AA . L'étude du cermet par la microscopie électronique a montré que le rayon des petites sphères mesuré est de l'ordre de 15 \AA et la distance entre deux petites sphères voisines de l'ordre de 43 \AA . La courbe est représentative du logarithme de la réflectivité en fonction de la composante normale du transfert d'impulsion défini par $Q = 4 \cdot \pi \cdot \sin \theta / \lambda$, dans cette relation θ étant l'angle d'attaque. Sur cette courbe on observe :

- 1)- le plateau de réflexion totale dû au fait que l'indice du cermet est inférieur à l'unité.
- 2- des franges de Kiessig résultant des interférences des rayons x réfléchis sur les faces inférieure et supérieure de la couche de cermet.
- 3- un accroissement de la réflectivité aux environs de $Q = 0,125 \text{ \AA}^{-1}$.

C'est cet accroissement qui pose problème.

Sans préjuger de leur validité deux interprétations pourrait être proposées a priori.

1. La couche de passage.

Si nous avons affaire à un système de couches empilées un tel accroissement serait expliqué par la présence soit d'une couche d'épaisseur $d = 2\pi/Q$, soit d'une couche d'épaisseur $d = \pi/Q$, suivant que les deux déphasages dus aux réflexions sur les

interfaces différent de zéro ou de π . Dans notre exemple l'épaisseur du premier type de couche serait de 52 Å tandis que l'épaisseur du deuxième de couche serait de 26 Å.

2. La diffusion incohérente par les inhomogénéités de volume et de surface.

Nous sommes en présence d'un cermet qui peut être considéré dans notre cas comme un ensemble de sphères de platine réparties au hasard dans une matrice d'alumine. Pensant à la diffusion aux petits angles on pourrait imaginer que l'accroissement est dû à la diffusions incohérentes des rayons x par ces petites sphères. Des expériences ont été réalisées par différents auteurs [5-7] qui ont étudié la diffusion hors de la réflexion spéculaire. Leurs conditions expérimentales sont donc différentes des nôtres.

Pour calculer la diffusion par les sphères il faut considérer le facteur de diffusion Φ d'une sphère. Il est fonction du transfert d'impulsion k et du rayon R de la sphère suivant la loi bien connue [8]

$$\Phi(\mathbf{k}, R) = 3 \frac{\text{Sin}(k.R) - k.R \text{Cos}(k.R)}{(k.R)^3}$$

L'intensité diffusée serait alors proportionnelle au carré de cette fonction. Nous pouvons discuter de la validité de l'hypothèse de la diffusion incohérente. La valeur de $k R$ qui correspond au premier maximum $\Phi(k R)$ est égale à 5.76. Comme nous sommes en réflexion spéculaire k est égal à la composante normale Q du transfert d'impulsion, il en résulte un rayon de la sphère égal à 47 Å. Cette valeur importante n'est pas en accord avec celle mesurée par l'observation directe au microscope électronique. La réflexion spéculaire d'un cermet n'est donc pas explicable par la simple diffusion incohérente par un ensemble de sphères. Cependant cette observation n'exclut pas la diffusion incohérente puisque le grand diamètre apparent pourrait traduire une corrélation entre les sphères.

Le problème que nous désirons résoudre est de savoir si l'accroissement de réflectivité spéculaire est réellement du à la diffusion incohérente par les sphères ou si dans le cas particulier qui nous occupe, il n'est pas permis, dans le calcul de l'intensité diffusée, de négliger les termes d'interférences.

3-APPROCHE THÉORIQUE DE LA DIFFUSION PAR DES SPHERES.

L'amplitude complexe diffusée par le cermet peut s'écrire dans une approximation cinématique[9], (Approximation de Born):

$$A(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, OP) = \alpha \cdot \text{Exp}(i.k_2 \cdot OP) \cdot \text{TFp}(\mathbf{k})$$

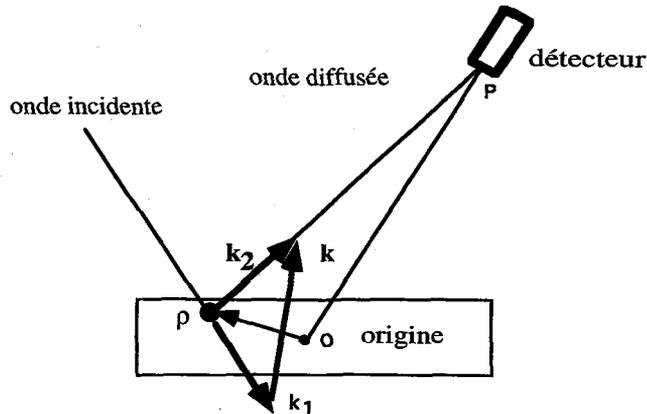


Figure 2 : Géométrie de la diffusion .
Scattering geometry

Ici comme cela est illustré par la figure 2

\mathbf{k}_1 est le vecteur d'onde incident,

\mathbf{k}_2 est le vecteur d'onde diffusé

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ est l'impulsion transférée au rayonnement

OP est la distance qui sépare le détecteur de l'origine prise dans la couche,

TF ρ est la transformée de Fourier de la concentration électronique ρ

α est l'amplitude de diffusion d'un électron.

La concentration électronique du cermet peut s'écrire.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_1 \cdot L(\mathbf{r}) + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \sum_m S * \delta_{\mathbf{r}_m}[\mathbf{r}]$$

ρ_1 et ρ_2 sont les densités électroniques de l'alumine et du métal

L est la fonction qui vaut 1 dans la lame et 0 hors de la lame,

S est la fonction qui vaut 1 dans la sphère centrée à l'origine.

$\delta_{\mathbf{r}}$ est la fonction de Dirac qui grâce au produit de convolution noté "*" permet la translation de vecteur \mathbf{r}

Après la mise en facteur de S , le calcul de la transformée de Fourier conduit à

$$\text{TF}\rho(\mathbf{k}) = \rho_1 \cdot \text{TFL}(\mathbf{k}) + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \text{TFS}(\mathbf{k}) \cdot \sum_m \text{Exp}(i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m)$$

TFL est le facteur de forme de la lame et TFS celui d'une sphère. Admettons que la somme puisse être considérée comme la transformée de Fourier discrète calculée sur la lame, alors cette somme est proportionnelle à TFL. Introduisant μ le nombre de sphères par unité de volume on pourra en conséquence, écrire :

$$\text{TF}\rho(\mathbf{k}) = (\rho_1 + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \mu \cdot \text{TFS}(\mathbf{k})) \cdot \text{TFL}(\mathbf{k})$$

Dans ces conditions, contrairement à l'idée reçue des expériences de diffusion classiques, le cermet ne se comporterait pas comme un objet diffusant mais plutôt comme une couche homogène de densité électronique fictive

$$\rho(\mathbf{k}) = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \mu \cdot \text{TFS}(\mathbf{k}).$$

Cette densité fictive apparaît comme modulée par le facteur de forme de la sphère. Notons que, comme elle dépend du transfert d'impulsion, elle est fonction de l'angle d'attaque.

Dans le cas où il n'est pas possible de considérer la somme comme une transformée de Fourier il faut alors déterminer l'intensité diffusée en calculant

$$I = \text{TF}\rho(\mathbf{k}) \cdot \text{TF}^* \rho(\mathbf{k}).$$

Pour obtenir le résultat on peut chercher à utiliser des méthodes analytiques faisant intervenir des fonctions statistiques telles que la densité moyenne, les fonctions de corrélations qui traduisent la distribution aléatoire des sphères. Dans le même but on peut aussi utiliser des méthodes numériques. La distribution aléatoire des sphères doit être alors obtenue par une méthode Monte Carlo.

4-PRINCIPE DES CALCULS NUMÉRIQUES.

4-1-Transformée de Fourier

Les calculs utilisent une transformée de Fourier rapide à trois dimensions (FFT). Cette méthode numérique exige que l'espace contienne un ensemble discret de $n_x \cdot n_y \cdot n_z$ points. Des nombres tels $n_x = n_y = n_z = 2^6$ obligent à introduire des fichiers de plusieurs méga octets. La méthode est donc rapidement limitée par la taille des mémoires disponibles et le temps de calcul dont on dispose. Pour simuler une distribution donnée de matière on remplit l'espace par des points affectés d'une amplitude de diffusion f adéquate. Par exemple on simule un dioptre en affectant une moitié de l'espace de l'amplitude 1, la valeur exacte de cette amplitude n'ayant pas pour l'instant une importance fondamentale, et l'autre moitié de l'amplitude 0. Autre exemple, pour simuler une sphère de rayon R centrée en x_0, y_0, z_0 on affecte tous les points de coordonnées x, y, z tels que $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 < R^2$ de l'amplitude de diffusion f .

4-2-Simulation d'un cermet.

Dans notre étude le cermet est modélisé par des sphères identiques de rayon R et de centre distribués au hasard dans l'espace. Cette distribution est obtenue à l'aide d'une fonction pseudo-aléatoire initialisée sur l'heure du tirage [10]. Cette dernière précaution est nécessaire si on ne veut pas retrouver sans cesse les mêmes séries pseudo-aléatoires. Les calculs ont été menés sur des ordinateurs personnels, les FFT ont été réalisées à l'aide de programmes de la bibliothèque Fortran tandis que les graphiques 3D ont été obtenus à l'aide du logiciel Mathematica [11].

5- RÉSULTATS DE QUELQUES SIMULATIONS.

5-1-Diffusion par une sphère isolée.

Nous calculons numériquement l'intensité diffusée par une sphère de rayon $R=15\text{Å}$, cette valeur égale à celle obtenue à l'aide du microscope. La figure 3 représente en verticale le logarithme de cette intensité et en horizontale les composantes k_x et k_z de l'impulsion communiquée par la sphère à l'onde plane incidente. k_y la troisième composante est prise égale à zéro.

Notons que l'échelle logarithmique atténue considérablement les variations de l'intensité. Les amplitudes de diffusion sont systématiquement choisies de telle sorte que l'intensité correspondant au transfert d'impulsion nul ($k_x = k_y = k_z = 0$) soit toujours la même.

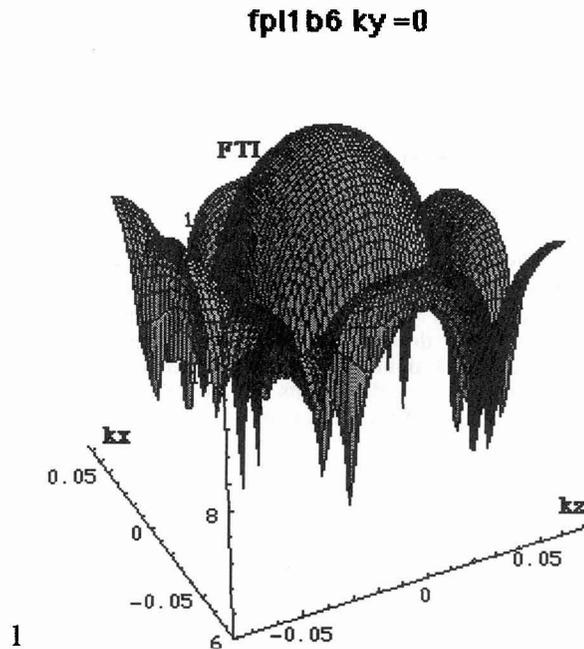


Figure 3 : Intensité diffusée par une sphère isolée.
Intensity scattered by one sphere

5-2-Dioptre plan homogène

Pour montrer que la transformée de Fourier numérique permet bien de retrouver les résultats connus de l'optique nous étudions maintenant la réflexion par un dioptre plan homogène, sans défauts.

Pour simuler ce dioptre parfait on remplit la moitié inférieure de l'espace de points dont l'amplitude est égale à 1 et la moitié supérieure de points dont l'amplitude est égale à 0

La figure 4 représente le logarithme de l'intensité diffusée en fonction des composantes k_x et k_z du transfert d'impulsion. k_y est prise égale à 0.

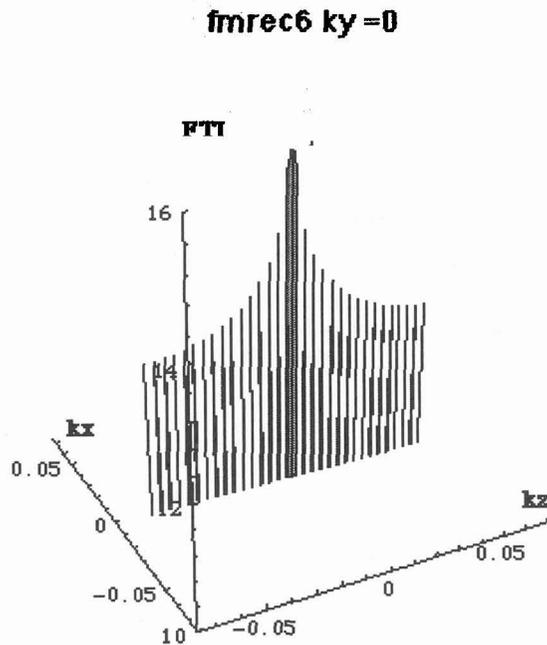


Figure 4 : Intensité diffusée par un dioptre parfait.
Intensity scattered by a perfect refracting surface.

Comme le montre la figure 5, k_x et k_y doivent être considérées comme les composantes tangentielles du transfert d'impulsion. La fente qui figure sur le schéma traduit le fait que l'on impose k_y nulle.

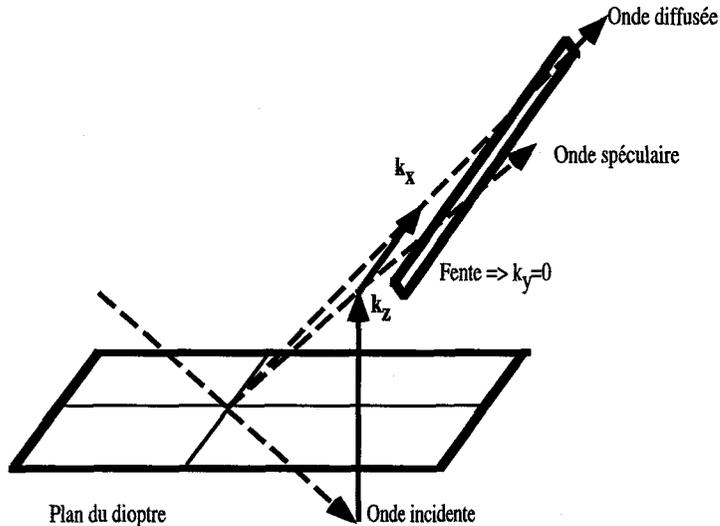


Figure 5 : Géométrie de la diffusion par un dioptre.
Geometry of scattering by a refracting surface.

Les conditions $k_y = 0$ et $k_x = 0$ doivent être interprétées comme traduisant la réflexion spéculaire. La composante normale k_z peut être en première approximation considérée comme simplement liée à l'angle d'attaque θ par la relation.

$$k_z = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

L'aspect discontinu du graphique de la figure 4 est inhérent au caractère discret de la FFT utilisée pour le calcul des intensités. On observe bien comme il se doit que la diffusion n'est pas nulle que si les lois de Snell Descartes $k_x = k_y = 0$ relatives à la réflexion spéculaire sont respectées.

5-3--Dioptré plan hétérogène.

Pour mettre en évidence les effets d'une distribution hétérogène nous avons simulé un dioptré imparfait de la manière suivante: la moitié des points, tirés aux hasard, ont une amplitude de diffusion nulle tandis que l'autre moitié a une amplitude égale à 2 de telle sorte que ce dioptré soit comparable au dioptré parfaitement homogène étudié précédemment.

La figure 6 représente la diffusion par ce dioptré. On notera que la diffusion spéculaire émerge nettement de la diffusion due à l'hétérogénéité aléatoire. On peut donc admettre que cette dernière diffusion se comporte comme du bruit et que si on la compare à la réflexion spéculaire elle sera d'autant moins importante, que le nombre de points utilisés dans le calcul sera plus grand. En d'autres termes cette diffusion serait trouvée tout à fait négligeable si on pouvait faire les calculs avec un très grand nombre de points.

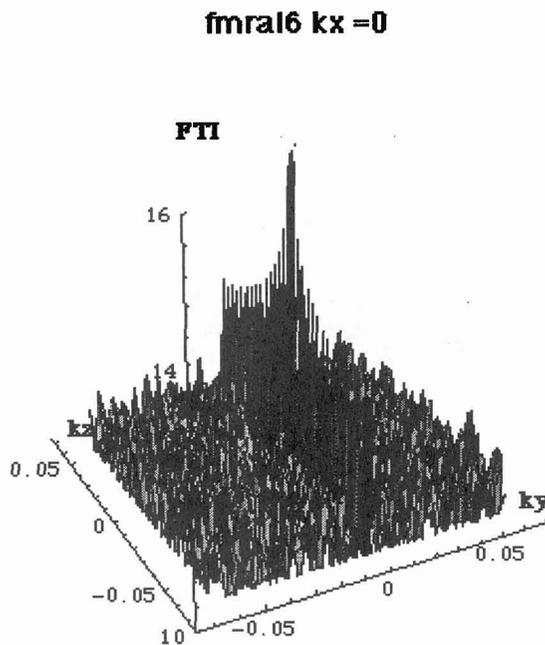


Figure 6 : Intensité diffusée par un dioptré hétérogène.
Intensity scattered by an heterogeneous refracting surface.

5-4--Diffusion par un cermet.

Nous commençons par un calcul où le cermet est simulé par 64 sphères distribuées au hasard dans le volume du dioptre (figure 7). Dans ce calcul les points extérieurs aux sphères ont des amplitudes de diffusion nulles (la matrice est supposée être le vide). Le cermet se comporte un peu comme une sphère ce qui pourrait accréditer l'idée de la diffusion incohérente. Mais ici le nombre de sphères est faible. Le volume du cermet est de $62.5 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ Ce qui laisse à chaque sphère un volume égal à environ 10^6 \AA^3 soit un volume 70 fois plus grand que le sien propre. Nous sommes dans le cas où l'hypothèse de diffusion incohérente peut être acceptée.

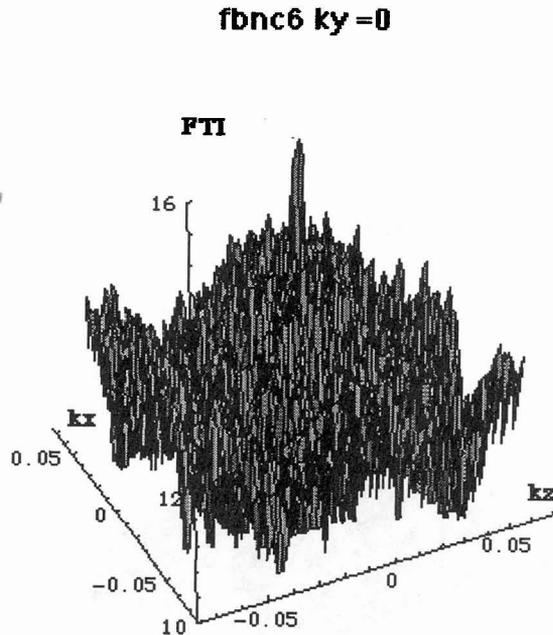


Figure 7 : Intensité diffusée par 64 sphères.
Intensity scattered by 64 spheres.

Par contre lorsqu'on simule le cermet avec 2048 sphères (figure 8), on constate que l'idée de la diffusion incohérente devient contestable. La ressemblance avec la diffusion par une sphère disparaît, la réflexion spéculaire émerge nettement de la diffusion bruiteuse, elle paraît bien comme modulée par le facteur de forme de la sphère. Notons que le volume offert à chaque sphère dans ce nouveau cas n'est plus que de 2 fois son volume propre, et on se rapproche de la coalescence.

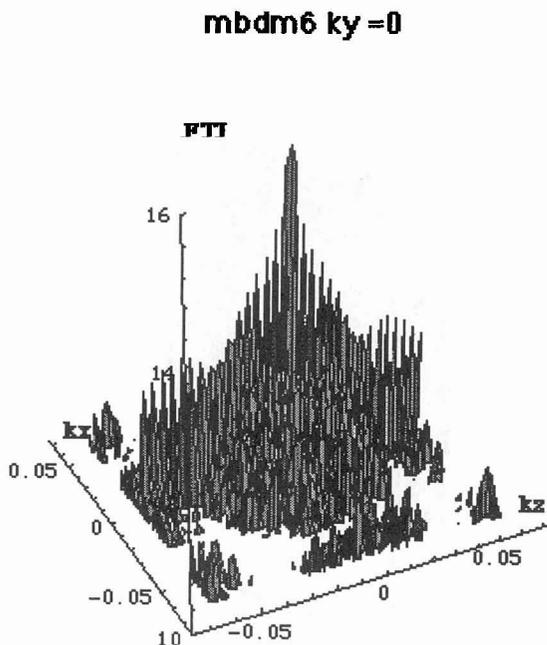


Figure 8 : Intensité diffusée par 2048 sphères.
Intensity scattered by 2048 spheres.

5-5--Diffusion par un plan de sphères

Un cas d'école intéressant est celui d'un plan de sphère. En effet le coefficient de réflexion d' un plan de point ne dépend pas de l'angle d'incidence comme le montre la figure 9.

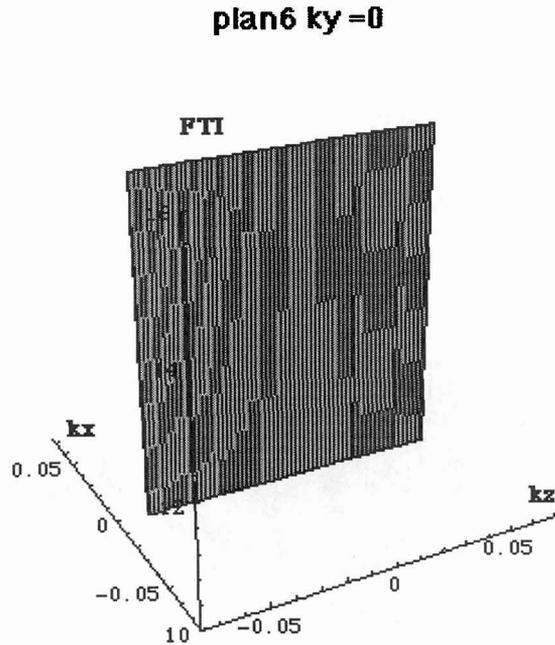


Figure 9 : Intensité diffusée par un plan parfait.
Intensity scattered by a perfect plane.

Cela nous permettra de voir plus aisément l'effet produit quand les points sont remplacés par des sphères.

La figure 10 montre l'intensité diffusée par 64 sphères réparties au hasard dans un plan.

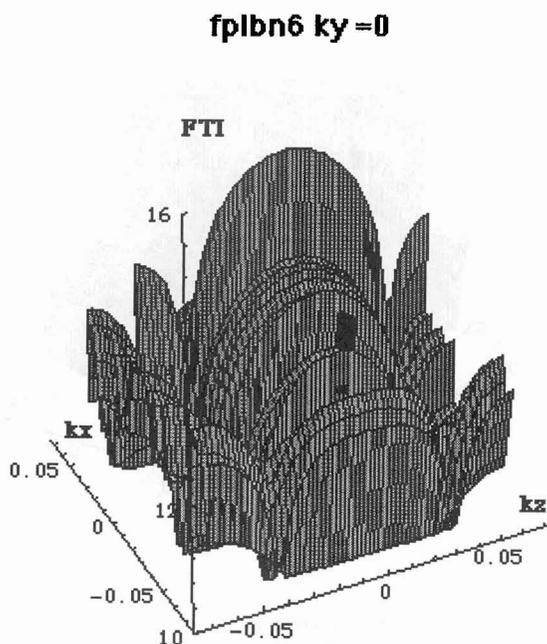


Figure 10 Intensité diffusée par 64 sphères dans un plan.
Intensity scattered by 64 spheres in a plane.

La surface offerte à chaque sphère est égale à 4000 \AA^2 soit 5 à 6 fois la section propre d'une sphère. On peut observer qu'avec cette densité superficielle la réflexion spéculaire émerge nettement de la diffusion, et qu'elle paraît bien modulée par le facteur de forme de la sphère. On peut noter un aspect en tranche. Il est dû au fait que dans le cas particulier qui nous intéresse, la transformée de Fourier de la distribution de points ne dépend ni de k_z car z est nul, ni k_y car k_y ne varie pas et reste nul. Ces tranches sont tout à fait frappantes sur la figure 11 représentant la diffusion par un ensemble de point répartis au hasard dans un plan.

$\text{plaa16 } k_y = 0$

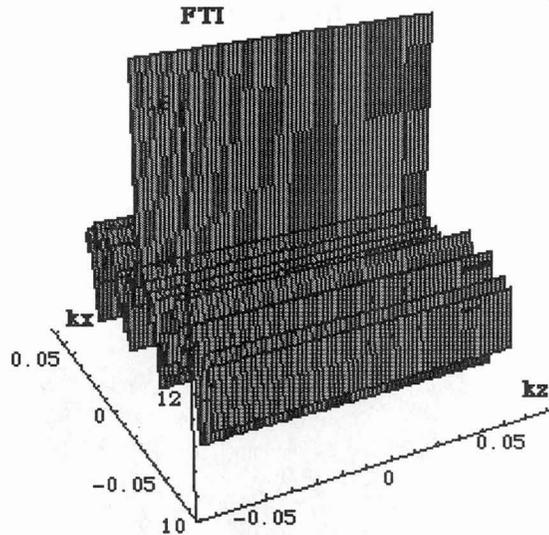


Figure 11 : Intensité diffusée par un plan de points aléatoires.
Intensity scattered by points randomly distributed in a plane.

6-CONCLUSION.

La méthode numérique que nous avons utilisée nous a permis de montrer que des hypothèses comme celle de la diffusion incohérente sont parfois contestables. En fait la diffusion incohérente n'a de sens que lorsque les objets qui diffusent sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que le détecteur, à cause de sa trop grande dimension, ne puisse pas mettre en évidence les interférences auxquelles donnent lieu la diffusion par deux centres voisins.

L'extrapolation de nos résultats aux calculs impliquant un nombre infini de points laisse penser qu'une somme telle que

$$S = \sum_m \text{Exp}(i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m)$$

se comporte comme une transformée de Fourier et qu'ainsi une couche de cermet réfléchit les rayons x comme un empilement présentant de fortes rugosités, ces dernières se traduisant simplement par des couches de passages (Fig 12).

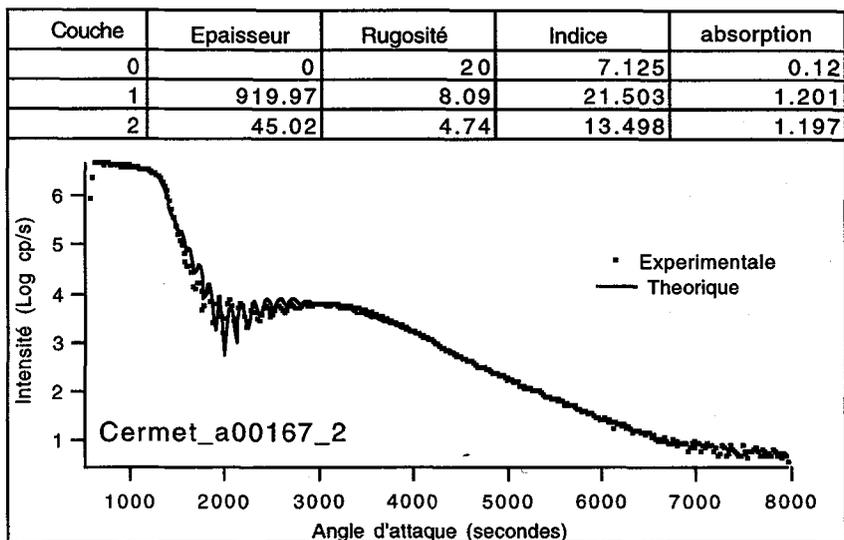


Figure 12 Ajustement de la courbe expérimentale à l'aide d'une couche de passage.
 Les paramètres de l'empilement sont consignés dans le tableau.
 Fit of the experimental curve by a transition layer.
 The parameters of the stack are given in the table.

Notons toutefois que le fait que la densité électronique apparente dépende du transfert d'impulsion aura pour conséquence que l'indice apparent qui en résulte dépendra lui aussi du transfert d'impulsion c'est à dire de l'angle d'attaque.

Cette méthode de Monte Carlo est assez facile à mettre en oeuvre, elle permet de s'assurer de la validité des hypothèses que l'on est tenté de faire pour simplifier la solution analytique des problème de diffusion auxquels on est confronté.

Toutefois cette technique de calcul numérique risque de devenir trop lourde pour des études de routine exigeant un trop grand nombre de points. Elle imposerait alors l'usage d'ordinateurs de grande puissance sans rapport avec la modestie des résultats que l'on escompte obtenir. Cependant cette dernière remarque ne doit pas nous interdire de mener des études systématiques, de portée générale qui permettraient de contrôler la validité des hypothèses simplificatrices que l'on est obligé de faire pour rendre possible la solution analytique des problème de diffusion.

Références.

- [1] Cohen R.W, Cody G.D, Coutts M.D. Abeles B., phys rev B **8** (1973) 3689-3701.
- [2] Abeles.B, Pinch H.L., Gittleman J.L., Phys. Rev. Lett. **35** (1975), 247-250
- [3] Sella C. , Tram Khanh Vien, Lafait J., Berthier S., thin sol. film , **90** (1982) 425-431.
- [4] Sella C. , Kaba A. , Berthier S. , Lafait.J., Solar energy Mater, **16** (1987) 143,-154.
- [5] Levine J.R., Cohen J.B., Chung Y.W., Georgopoulos P., J. Appl. Cryst., **22** (1989) pp 528-532.
- [6] Chauvineau J.P., Chambet Y., Marlière C., SPIE 2253 (1994), pp 260-267.
- [7] Thiaudière D., Naudon A., Congrès Rayons x et matière, Strasbourg , Nov 95.
- [8] Guinier A., Fournet G. (New York. JOHN WILEY & SONS, Inc., London. CHAPMAN & HALL, ltd. 1955) 19-20.

- [9] Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R.B, Pashley D. W., Electron Microscopy of thin crystals. (London BUTTERWORTHS 1965) pp 85-92.
- [10] Metcalf M., Reid J., Fortran 90 Explained. (Oxford University Press 1990) pp 175-176
- [11] Wolfram S., Mathematica a system for doing mathematics by computer. (Addison-Wesley Publishing Company 1991) pp 164.