École Doctorale **É**nergie **M**écanique **Ma**tériaux

THESE

Présentée à



L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE DE METZ

Par

Guillaume BRUNETTI

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'université Paul Verlaine de Metz

SPECIALITE : Sciences des Matériaux
OPTION : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Mesure de déformation par CBED : développement et application d'une approche multi-clichés

Soutenue le 18 décembre 2009 à Metz, devant le Jury composé de :

M. Jean-Paul MORNIROLI	Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille	Rapporteur
M. Jean-Luc ROUVIERE	Directeur de Recherches, CEA-Grenoble	Rapporteur
M. Vincent JI	Professeur, Université Paris Sud 11	Examinateur
M. Laurent LEGRAS	Docteur, EDF R&D	Examinateur
M. Adam MORAWIEC	Docteur, Polish Academy of Sciences - Cracovie	Examinateur
M. Albert TIDU	Professeur, LETAM, ENIM	Directeur de thèse
M. Emmanuel BOUZY	Maître de conférences, LETAM, UPVM	Co-directeur de thèse
M. Jean-Jacques FUNDENBERGER	Maître de conférences, LETAM, UPVM	Co-directeur de thèse

Laboratoire d'**E**tude des **T**extures et **A**pplications aux **M**atériaux – CNRS FRE 3143
Ile du Saulcy – 57045 METZ Cedex 01

À Xisca,

À mes parents,

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire d'Étude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM) de Metz. Je tiens tout d'abord à en remercier les deux directeurs qui s'y sont succédés, Mr. Francis Wagner et Mr. Alain Hazotte, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie également messieurs Jean-Paul Morniroli de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Jean-Luc Rouvière du CEA de Grenoble pour avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier messieurs Vincent Ji et Laurent Legras pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes plus profonds remerciements vont à Albert Tidu, Emmanuel Bouzy et Jean-Jacques Fundenberger qui m'ont guidé tout au long de cette thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je tiens donc à leur exprimer ma reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour le temps passé à encadrer mes travaux.

Je souhaiterais maintenant exprimer toute ma reconnaissance à Adam Morawiec, qui m'a accueilli à deux reprises à la Polish Academy of Sciences (Cracovie). Je le remercie pour sa gentillesse et les discussions concernant TEM*Strain* qui n'est pas une "*Magic Box*" comme il le dit souvent.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes avec lesquelles j'ai collaboré lors de ma thèse. En particulier Amico Settefrati et Sabine Denis de L'Institut Jean Lamour qui ont traité la partie simulation par éléments finis des superalliages monocristallins à base nickel. Je remercie aussi Morgane Sennelier ainsi que Paul Lipinski de L'École Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM) et Nicolas Bonnet de l'École Supérieure d'Arts et Métiers de Metz (ENSAM) pour leur aide lors de l'étude des déformations dans l'aluminium.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'équipe du LETAM qui m'a très bien accueilli dans ses locaux et avec qui j'ai passé trois années qui me laisseront beaucoup de bons souvenirs. Je n'oublie pas les collègues doctorants sans qui les pauses café n'auraient pas étaient aussi bonnes.

Finalement, je remercie mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont permis, par leur soutien, de devenir docteur. Merci à vous deux.

Mes derniers remerciements, mais pas les moindres, vont à celle qui a eu la patience et le courage de me supporter pendant ces trois années et surtout lors des derniers mois. *T'estim molt mi Pulgui*.

Liste des acronymes et des symboles employés

Acronymes

AFM : Atomic Force Microscopy
CBED : Convergent Beam Electron diffraction
CBIM : Convergent Beam Imaging
CCS : Crystal Coordinate System
CL : Camera Length = longueur de chambre
CTE : Coefficient Thermal Expansion
DFH : Dark Field Holography
DRX : Diffraction des Rayons X
EBSD : Electron Back Scattered Diffraction
EP : Euclid's Phantasies
ETR : Ecart Type Relatif
FEG : Field Emission Gun
FOLZ : First Order Laue Zone
HOLZ : High Order Laue Zone
HT : Haute Tension
ID : Intersection Distance
KLEBS : K-Lines Equation Based Scheme
LACBED : Large Angle Convergent Beam Electron diffraction
LP(s) : Lattice Parameter(s)
MCS : Microscope Coordinate System
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MET : Microscope Electronique en Transmission
NBD : Nano Beam Diffraction
PSts : Plane Stress case
SOLZ : Second Order Laue Zone
TM : Triangle Method
TS : TEMStrain
u.a. : Unité arbitraire
ZOLZ : Zero Order Laue Zone

Symboles alphabet latin

a, b, c : Paramètres cristallins
$\bar{a}$: valeur moyenne du paramètre cristallin *a*
a_{vrai} : valeur vraie du paramètre cristallin *a*
a_{exp} : valeur expérimentale du paramètre cristallin
$a^0_{\gamma,} a^0_{\gamma'}$:Paramètres cristallins non contraints des phases γ et γ'
$a^{exp}_{\gamma,} a^{exp}_{\gamma'}$: Paramètres cristallins expérimentaux des phases γ et γ'
alpha, beta : angles d'inclinaison
b : Vecteur de Burgers
d_{hkl} : Distance interatomique pour la famille de plans (h, k, l)
E_r : Erreur aléatoire
E_s : Erreur systématique
E_{nom} : Haute tension nominale
E_{act} : Haute tension actuelle
E_{eff} : Haute tension effective
f : Facteur de diffusion
g : Vecteur du réseau réciproque
(h, k, l) : Famille de plans atomiques
I_g : Intensité diffractée associée à la réflexion **g**
$\mathbf{k_0}$: vecteur d'onde des électrons dans le vide
s : Paramètre de déviation, écart à Bragg
L : Longueur considérée
L(T) : Valeur du paramètre de maille à la température T
ΔL : Variation de longueur
t : épaisseur
T_{amb}: Température ambiante (20°C)
T_0 : Température initiale
T : Température considérée
ΔT : Variation de température
v_o: volume de la maille élémentaire

Symboles alphabet grec

α(T) : Fonction polynomiale d'approximation de la courbe représentant l'évolution du coefficient de dilatation
α : Demi-angle de convergence dans une expérience CBED ou coefficient de dilatation thermique
α, β, γ : Angles de la maille cristalline
ε : Déformation du matériau
δ_{ij} : Fonction de Dirac
ξ_g : Distance d'extinction associée à la réflexion **g**
θ_B : Angle de Bragg
λ : Longueur d'onde des électrons
σ_{ij} : Composantes du tenseur des contraintes
ψ(**r**) : Fonction d'onde des électrons
ϕ_1, Φ, ϕ_2 :Angles d'Euler
δ : Désaccord paramétrique non contraint existant entre deux phases

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Introduction aux techniques de détermination des déformations

I.1. Introduction 5

I.2. Les principales techniques de détermination des déformations 6

I.2.1. Microscopie électronique à balayage / EBSD 6

I.2.2. Micro Raman (μRS) 7

I.2.3. Micro Kossel 8

I.2.4. Diffraction des rayons X 9

I.2.5. Microscopie électronique en transmission 10

I.3. Convergent Beam Electron Diffraction : CBED 11

I.3.1. La technique CBED 11

I.3.1.1. Principe 11

I.3.1.2. Intensité diffractée et transmise 18

I.3.2. Détermination des déformations et des contraintes 23

I.3.2.1. Les différentes méthodes 23

I.3.2.2 Logiciels de simulation et de traitement des données 25

I.3.3. Avantages et limites de la technique CBED 26

I.3.3.1. Avantages 26

I.3.3.2. Limites 26

I.4. Conclusion 31

Chapitre II : Conditions expérimentales

II.1. Conditions utilisées en microscopie électronique en transmission 37

II.1.1. Choix des conditions d'acquisition des clichés de diffraction 37

II.1.2. Porte-objet refroidi 39

II.1.2. Coefficients de dilatation 41

II.1.3. Choix de l'axe de zone 42

II.1.4. Épaisseur de l'échantillon 43

II.1.5. Haute tension (HT) 44

II.1.5.1. Effet de la haute tension sur la détermination des LPs 44

II.1.5.2. Variations de la haute tension actuelle au cours des essais 46

II.1.5.3. Détermination de la haute tension actuelle 47

II.1.5.4. Détermination de la haute tension effective 47

II.2. Les logiciels utilisés **47**
II.2.1. Euclid's Phantasies 48
II.2.2. TEM*Strain* 49
II.2.2.1. Détermination de la haute tension actuelle et des LPs 50
II.2.2.2. Simulation dynamique des clichés de diffraction 53
II.2.2.3. Protocole de traitement des données 54
II.3. Matériaux étudiés **55**
II.3.1. Silicium 56
II.3.1.1. Mode de préparation 56
II.3.1.2. Paramètres cristallins et coefficients de dilatation 56
II.3.2. Superalliage monocristallin à base nickel MC2 57
II.3.2.1. Alliage MC2 et traitements thermiques 57
II.3.2.2. Mode de préparation 58
II.3.2.3. Dilatation thermique 59
II.3.3. Aluminium 59
II.3.3.1. Préparation des échantillons 59
II.3.3.2. Coefficients de dilatation et paramètres cristallins à basse température 62
II.3.3.3. Coefficients d'élasticité de l'aluminium à la température de 93 K 63

Chapitre III : Incertitude de la mesure des paramètres cristallins par CBED

III.1. Introduction **67**
III.2. Incertitude liée aux approches KLEBS et ID : Traitement des clichés expérimentaux **70**
III.2.1. Traitement des clichés expérimentaux : détermination du seul paramètre cristallin *a* 70
III.2.2. Sources d'erreurs 74
III.2.2.1. Erreur aléatoire 74
III.2.2.2. Erreur systématique 75
III.2.3. Quantification de l'erreur 75
III.2.3.1. Incertitude de la chaîne de traitement des données 75
III.2.3.2. Estimation de l'influence de la non correction dynamique lors de la détermination des paramètres cristallins 77
III.2.4. Conclusion du paragraphe 78
III.3. Une nouvelle approche statistique multi-clichés pour réduire l'incertitude **79**
III.3.1. Détermination des paramètres cristallins : Une nouvelle approche statistique 79
III.3.1.1. Présentation des résultats 79
III.3.1.2. Discussion 81
III.3.2. Influence de l'approche multi-clichés sur la quantification des erreurs 83
III.3.2.1. Incertitude de la chaîne de traitement des données 83
III.3.2.2. Incertitude liée à la non-correction dynamique des clichés 84
III.4. Conclusion **85**

Chapitre IV : Application de l'approche multi-clichés aux superalliages monocristallins à base nickel

IV.1. Introduction **91**

IV.2. Les superalliages monocristallins à base nickel **91**

IV.3. Détermination expérimentales des paramètres cristallins par CBED **96**

IV.3.1. Choix des zones d'intérêt et conditions d'acquisition 96

IV.3.2. Approche multi-clichés : effet de l'inclinaison de l'échantillon sur les volumes analysés 97

IV.3.3. Résultats expérimentaux 99

IV.4. Calculs par éléments finis **104**

IV.4.1. Présentation de la méthode 104

IV.4.2. Influence du trou dans une lame mince 106

IV.4.3. Lame mince réelle : résultats à basse température (93 K) 107

IV.5. Discussion générale **112**

IV.5.1. Gradient de déformation dans l'épaisseur de la lame mince 112

IV.5.2. Nouvelle approche pour la détermination du désaccord paramétrique 113

IV.5.3. Effet de la relaxation des contraintes 116

IV.6. Conclusion générale **119**

Chapitre V : Contribution à l'étude des hétérogénéités de déformation d'un matériau déformé plastiquement

V.1. Introduction **125**

V.2. Mise en évidence des hétérogénéités à différentes échelles après déformation **126**

V.2.1. Introduction 126

V.2.2. Caractérisation de la déformation par éléments finis 127

V.2.3. Caractérisation expérimentale des hétérogénéités 129

V.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 129

V.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM) 130

V.2.3.3. Microscope électronique en transmission (MET) 132

V.3. Contraintes à l'échelle microscopique par CBED **132**

V.3.1. Étude en microscopie électronique en transmission 132

V.3.2. Détermination des contraintes par CBED 133

V.4. Discussion et conclusion **134**

Conclusion et perspectives **137**

Annexes **141**

Introduction

Une meilleure compréhension des propriétés des matériaux passe par l'étude des états de contrainte ou de déformation dans ceux-ci. De nombreuses techniques ont été développées pour atteindre ce but, les principales reposent sur la diffraction qu'elle soit des rayons X, des neutrons ou bien des électrons. Chaque technique possède une résolution spatiale propre et un champ d'application bien défini. Pour notre étude nous emploierons la diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED : Convergent Beam Electron Diffraction). Cette technique est mise en œuvre dans un Microscope Électronique en Transmission (MET) nous permettant ainsi d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui fait de la technique CBED une méthode d'analyse très locale des déformations. Les clichés de diffraction en faisceau convergent sont composés de lignes de HOLZ et leur localisation est directement liée aux paramètres cristallins du matériau. Il est donc possible de déterminer les déformations présentes dans un matériau en comparant la position des lignes de HOLZ provenant d'un cliché expérimental avec celles provenant d'un cliché simulé cinématiquement. Différentes approches ont été développées pour ce type d'étude comparant les distances entre les points d'intersection des lignes [1, 2] ou bien entre les aires formées par les lignes de HOLZ [3]. La détermination des déformations souffre d'un problème dit d'ambiguïté lors du traitement des clichés CBED, c'est-à-dire que différents jeux de paramètres de maille peuvent correspondre au même cliché de diffraction [4]. Dans cette étude nous nous proposons de développer et d'appliquer une nouvelle approche pour la détermination des déformations par CBED : l'approche KLEBS (K-Line Equation Based Scheme) [5]. Elle diffère des autres approches car elle considère les équations des lignes de HOLZ et non pas les distances d'intersection ou bien les aires formées par les lignes de HOLZ dans les clichés CBED. Le logiciel TEM*Strain* a été construit autour de cette approche en intégrant la possibilité de traiter simultanément plusieurs clichés CBED [6], résolvant ainsi le problème d'ambiguïté des solutions [7].

L'étude des matériaux issus de la microélectronique est le domaine de prédilection de la technique CBED, de nombreuses études en témoignent. Dans cette étude nous nous proposons d'appliquer l'approche KLEBS à des matériaux provenant d'un domaine différent où la technique CBED est moins employée pour la détermination des déformations : le domaine de la métallurgie.

Ce mémoire est structuré en six chapitres dont voici une brève présentation.

Le chapitre d'ouverture est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales dévolues à la détermination des déformations et des contraintes dans les matériaux. Nous avons présenté plus en détail la technique de diffraction électronique en faisceau convergent (CBED) qui sera l'outil principal employé lors de cette thèse. Nous avons complété ce chapitre en présentant les principales approches de détermination des déformations reposant sur la position des lignes de HOLZ. Notamment l'approche KLEBS (K-Line Equation Based Scheme) [5] qui sera employée durant toute notre étude. Ce chapitre nous a aussi permis d'aborder les avantages et les inconvénients associés à la technique CBED.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales employées lors de notre étude. Nous y avons défini les protocoles expérimentaux concernant l'acquisition des clichés de diffraction ainsi que le traitement des données expérimentales. La seconde partie est dédiée aux logiciels que nous avons employés pour la détermination des paramètres cristallins. Les logiciels TEMStrain [6] et Euclid's Phantasies [8] ont été présentés avec leurs spécificités. Enfin, la dernière partie est consacrée aux matériaux analysés lors de cette étude. Elle comprend les techniques de préparation des matériaux ainsi que la présentation de certaines de leurs propriétés dont nous aurons l'usage au cours de notre étude.

Le troisième chapitre est dédié à l'estimation de l'incertitude liée à la mesure des paramètres réticulaires par CBED. Nous avons apporté un regard statistique sur le traitement des données expérimentales et estimé les possibilités de l'approche KLEBS pour le traitement simultané de plusieurs clichés de diffraction. Nous avons aussi estimé l'incertitude associée à la chaîne de traitement des données ainsi que l'influence de la non correction dynamique des clichés de diffraction.

Le quatrième chapitre est consacré à l'application de l'approche multi-clichés à un cas complexe avec l'étude d'un superalliage monocristallin à base nickel. Nous avons couplé la technique CBED aux calculs micromécaniques par éléments finis en vue de proposer une méthode pour déterminer le désaccord paramétrique non contraint existant entre les deux phases constituant les superalliages. L'emploi des éléments finis nous apporte des renseignements sur les effets de la relaxation lors de la préparation de la lame mince.

Le cinquième chapitre est un chapitre exploratoire où nous apportons une contribution à l'étude des hétérogénéités de déformation d'un matériau déformé plastiquement. Dans ce but nous allons étudier un échantillon d'aluminium déformé par traction à 4%.

Le dernier chapitre constitue la conclusion de ces trois années de thèse et reprendra l'ensemble des résultats et interprétations présentées aux chapitres précédents.

[1] K. Lonsdale, Philos. Trans. R. Soc. London, A 240 (1947) 219
[2] J.M. Zuo, Ultramicroscopy 41 (1992) 211-223
[3] S.J. Rozeveld, J.M. Howe, S. Schmauder, Acta Metal. et Mat. 40 (1992) S173-S193
[4] H.J. Maier, R.R. Keller, H. Renner, H. Mughrabi, A. Preston, Phylos. Mag. A, Vol. 74 No. 1 (1996) 23-43
[5] A. Morawiec, Ultramicroscopy 107 (2007) 390-395
[6] A. Morawiec, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 618-622
[7] A. Morawiec, Philos. Mag, Vol. 85 No. 15 (2005) 1611-1623
[8] J.J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J.S. Lecomte, Ultramicroscopy 96 (2003) 127-137

Chapitre 1

Introduction aux techniques de détermination des déformations

I.1. Introduction

L'étude des déformations dans un matériau nécessite la définition précise des différentes échelles d'inspection. A chaque échelle est associé un certain nombre d'éléments de la microstructure comme il est représenté sur la Figure I- 1.

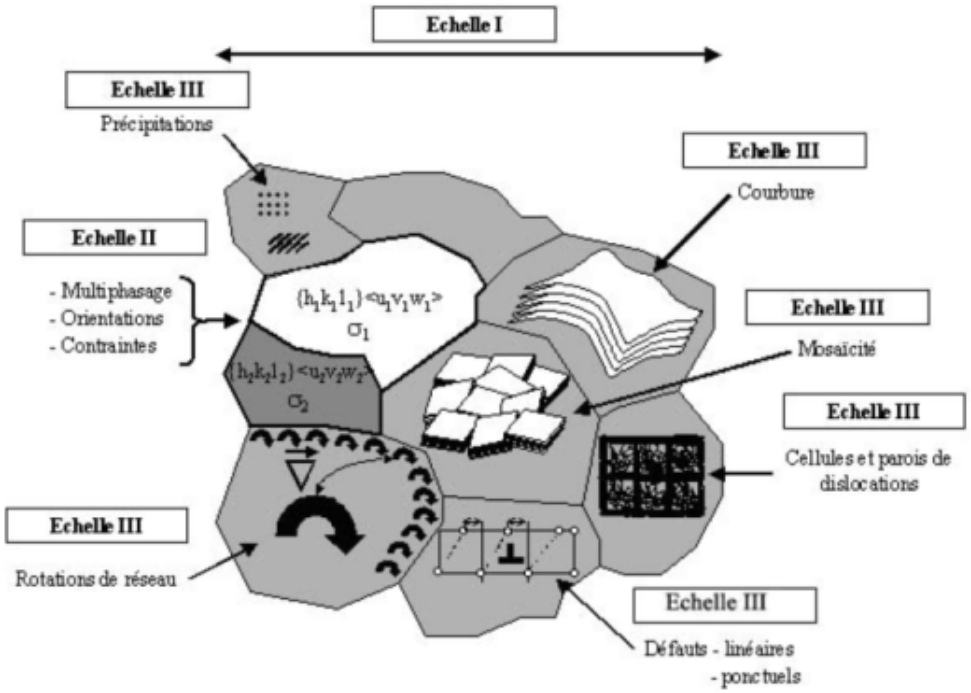


Figure I- 1: Les différentes échelles de déformation [Ji-2003]

La première échelle est l'échelle macroscopique, elle correspond à un volume de l'ordre du mm^3 ou d'une surface de quelques mm^2. A ce niveau la déformation représente la moyenne des déformations sur un grand nombre de grains. La seconde est l'échelle mésoscopique. Elle se situe au niveau des grains qui sont analysés comme des éléments de volume constant. La dernière est l'échelle microscopique, qui va correspondre à des déformations se produisant à l'intérieur des grains. Leur moyenne correspondra à la déformation mésoscopique au niveau du grain étudié.

Il est important de considérer toutes ces échelles lors de l'étude des déformations dans un matériau et de fixer avec précision le niveau de leur précision.

Il n'existe pas de technique ou d'appareillage qui permet de couvrir toutes ces échelles. Ainsi, si l'on désire faire une étude complète il faudra utiliser différentes méthodes puis les corréler entre elles. Pour ce faire, il existe différentes techniques de détermination des déformations (diffraction des rayons X, diffraction rétrodiffusée des électrons, microscopie électronique à transmission, …), chaque technique possède sa propre résolution et sa propre précision. Une liste des principales techniques de détermination des déformations figurent dans le Tableau I- 1. Elles sont classées par ordre décroissant de résolution spatiale.

	EBSD[1]	Diffraction des rayons X	Micro Kossel	Micro Raman	DFH[2]	NBD[3]	CBED[4]	
							non filtré	filtré
Rayonnement	électrons	rayons X	rayons X	photons	électrons	électrons	électrons	électrons
Précision	1. 10^{-4}	1. 10^{-6}	1. 10^{-5}	1. 10^{-5}	2. 10^{-4}	6. 10^{-4}	2. 10^{-4}	1. 10^{-4}
Résolution spatiale	50 nm	20 µm à 1 mm	1x1 µm	0.8x0.8 µm	4 nm	2-3 nm	10 x 10 nm	1 x 1 nm
Appareillage	MEB[5]	Diffractomètre	MEB	Microscope	MET[6]	MET	MET	MET
Résolution en épaisseur	~20 nm	1 à 100 µm	~1 µm	~10 nm	10 à 500 nm	10 à 500 nm	10 à 500 nm	

Tableau I- 1: Spécificités des différentes méthodes pour la détermination des déformations

A partir de ce tableau il est possible d'associer à chaque technique son échelle de travail. Les échelles les plus locales peuvent être atteintes seulement par la microscopie électronique en transmission (filtrée ou non).

C'est le cas du travail présenté dans cette thèse qui se situe à l'échelle microscopique et qui sera réalisé par utilisation de la microscopie électronique en transmission.

Dans la suite de ce document les principales techniques vont être présentées avec un intérêt plus particulier pour la microscopie électronique en transmission qui est la technique ayant été utilisée pour la réalisation de cette thèse.

I.2. Les principales techniques de détermination des déformations

I.2.1. Microscopie électronique à balayage / EBSD

Cette technique détermine les déformations dans un matériau à partir de clichés EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) réalisés dans un microscope électronique à balayage. La technique EBSD est un outil important pour la détermination des orientations de cristaux.

Les angles de Bragg peuvent être déterminés à partir des clichés EBSD et mener aux distances interréticulaires du matériau à l'aide de l'équation de Bragg. Mais cette approche possède une précision assez basse [Wilkinson-1996]. C'est pour cela qu'une seconde approche a été développée. La détermination s'effectue en comparant les angles de Bragg d'un cliché expérimental du matériau à analyser avec un autre cliché de ce même matériau, mais non déformé. Cette comparaison s'effectue suivant le mode "cross-correlation". Cette méthode est employée avec succès par K.Z. Troost et al. pour déterminer la distorsion tétragonale de couches épitaxiales. Ces résultats étaient en accord avec ceux réalisés par diffraction des rayons X [Troost-1993]. Cette méthode est sensible aux déformations qui font varier les dimensions de la maille cristalline, mais ne détectent pas l'expansion ou la contraction hydrostatique. Elle est la plus utilisée pour le traitement des données provenant de

[1] EBSD: Electron Back Scattered Diffraction, [2] DFH: Dark Field Holography, [3] NBD: NanoBeam Diffraction, [4] CBED: Convergent Beam Electron Diffraction, [5] MEB: Microscope Électronique à Balayage, [6] MET: Microscope Électronique en Transmission

clichés EBSD [Wilkinson-1996-2006]. Récemment, cette seconde approche a été améliorée par différentes équipes qui y ont ajouté soit une indexation des clichés EBSD à l'aide d'une transformée de Hough 3D [Maurice-2008], soit en linéarisant l'algorithme de minimisation entre les différents clichés à comparer en "cross correlation" ou bien en comparant un cliché expérimental avec son équivalent simulé de manière géométrique [Villert-2009].

Le dispositif expérimental ainsi qu'un cliché obtenu en EBSD sont représentés sur la figure suivante (Figure I- 2).

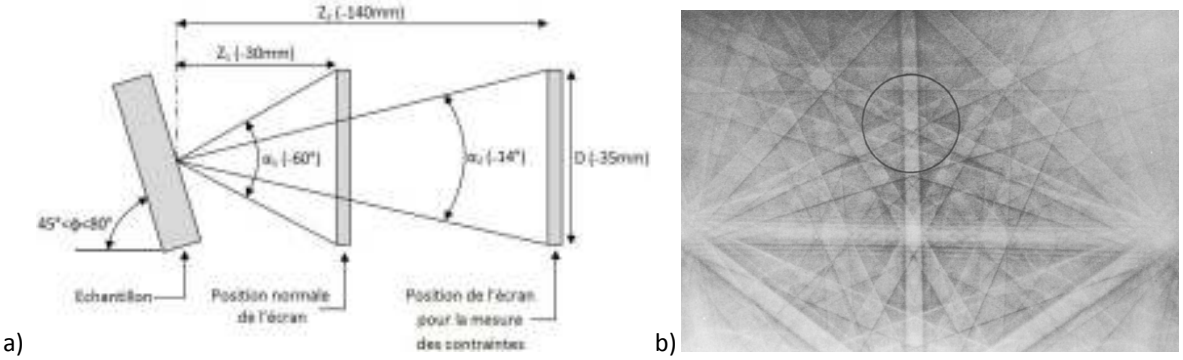


Figure I- 2: Dispositif expérimental pour la réalisation de clichés EBSD (a), Cliché EBSD obtenu sur un échantillon de silicium (b) [Wilkinson-1996]

La détermination des déformations par EBSD présente de nombreux avantages, tels que sa facilité de mise en oeuvre pour la réalisation des clichés (MEB), une sensibilité aux déformations de l'ordre de 0.01% [Villert-2009] et une préparation d'échantillon qui ne nécessite pas d'avoir recours à des lames minces comme pour une étude MET. En raison de la faible pénétration des électrons dans l'épaisseur de l'échantillon (de l'ordre de 20 nanomètres), les données EBSD peuvent être considérées comme non représentatives du matériau dans son ensemble. En effet, les contraintes peuvent être relaxées en surface, mais il peut y avoir un gradient dans le reste de l'épaisseur. Sa résolution latérale (50nm) ne lui confère pas la possibilité d'étudier les déformations à des échelles aussi fines que la microscopie électronique en transmission avec la technique CBED.

I.2.2. Micro Raman (µRS)

La spectroscopie micro Raman est une technique utilisant la spectroscopie vibratoire en relation à la dynamique des atomes constituant la matière quelque soit son état (cristallin, amorphe, liquide) [Colomban-1998].

Cette technique utilise un faisceau lumineux monochromatique provenant d'un laser qui est concentré sur l'échantillon au travers d'un microscope optique, le faisceau diffusé est collecté par ce même microscope et dirigé vers un détecteur CCD. La lumière (photons) entre en interaction avec les vibrations du réseau (phonons) de l'échantillon. La lumière diffusée contient des composantes (pic Raman) qui ont une fréquence égale à celle des vibrations du réseau.

Pour chaque matériau non déformé la fréquence Raman est connue ou peut être établie. En présence de contraintes internes ou d'une déformation, il se produit un changement de cette

fréquence. A partir de la comparaison de ces deux fréquences, on peut estimer les déformations dans le matériau. Mais les calculs de déformations ou de contraintes à partir des fréquences Raman ne sont pas simples. Toutes les composantes du tenseur de déformation non-nulles influencent la position des pics Raman.

Les avantages de cette technique proviennent de sa facilité de mise en œuvre ainsi que des temps d'acquisition et de traitement des données. Par rapport à d'autres méthodes utilisant un microscope électronique, la micro-spectrométrie Raman peut être réalisée à distance (optique longue focale, liaison par fibre optique, …) et la préparation des échantillons n'est pas contraignante.

Par contre, elle possède un désavantage important qui est sa résolution spatiale assez basse à cause de la taille du spot d'analyse qui est de l'ordre de 1 µm. Cette dimension peut se révéler trop importante suivant la taille des zones à observer. Cette technique mesure une valeur pondérée des déformations [De Wolf-2003], et les informations obtenues ne sont représentatives que des dix premiers nanomètres dans l'épaisseur du matériau.

I.2.3. Micro Kossel

C'est en 1934 que Kossel et al. [Kossel-1935] découvrent l'effet physique suivant : lorsqu'un faisceau d'électrons ou de photons X est focalisé sur la surface d'un échantillon, il provoque un rayonnement de fluorescence pouvant être diffracté par le cristal lui-même. La source, ainsi créée, est divergente et diffractera sur les plans cristallographiques du matériau, donnant naissance aux cônes de Kossel (Figure I- 3).

a) b)

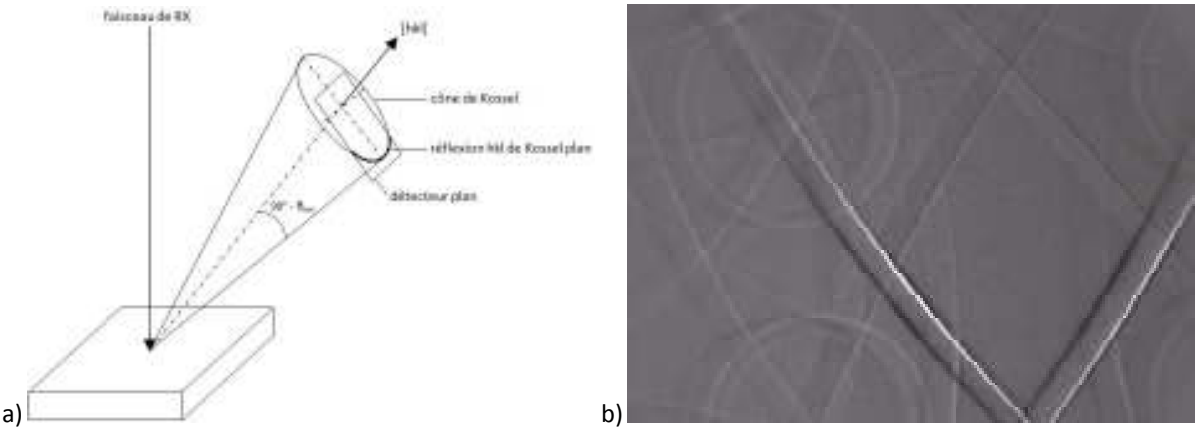


Figure I- 3: Principe de la diffraction Kossel (a) et exemple d'image obtenu sur un polycristal de CuAlBe dans un MEB [Gergaud-2007]

Les cônes ainsi obtenus sont sensibles aux variations des paramètres cristallins. Cette propriété très importante est utilisée dans les différentes méthodes de détermination des paramètres de maille par micro-diffraction Kossel. Les plus utilisées sont la méthode de Tixier & Waché [Tixier-1970] et celle de Lonsdale [Lonsdale-1947]. La première méthode consiste à déterminer l'orientation de l'échantillon, ce qui permettra de remonter à l'aide d'une valeur arbitraire de paramètre de maille (a_0) à toutes les distances d'intersections entre les coniques. Considérant une de ces distances comme distance témoin ; si la différence entre sa valeur expérimentale (d_e) et sa valeur calculée (d_c) est inférieure à

l'erreur expérimentale (E), alors le paramètre choisi (a_0) sera le paramètre vrai. Sinon, on poursuit le calcul par itération jusqu'à obtenir une valeur satisfaisant (d_e-d_c) <E. La seconde méthode repose sur l'observation de l'intersection fortuite exacte de trois coniques n'existant que pour des valeurs particulières de longueur d'onde ou de paramètre. A partir de cette intersection, il est possible de déterminer le paramètre de maille en fonction de la seule longueur d'onde.

Plus récemment, la méthode micro-Kossel a été reprise par différents groupes apportant chacun ses améliorations [Bauch-2000-2004, Pesci-2006-2007]. Pesci et al. ont développé un logiciel pouvant déterminer l'orientation des clichés Kossel mais qui est également capable d'estimer les déformations à partir de la comparaison d'un cliché expérimental avec son équivalent simulé.

Les avantages de la méthode micro-Kossel concernent surtout sa facilité de mise en oeuvre (MEB équipé d'un canon à effet de champ FEG), sa très bonne sensibilité aux déformations (1.10^{-5}), ainsi que la possibilité d'obtenir simultanément les déformations et les orientations à partir d'une seule cartographie.

Cette technique présente cependant plusieurs limitations dues à sa mise en œuvre telle que sa faible résolution spatiale (de l'ordre du micron), la difficulté du repérage précis des lignes Kossel qui sont courbes, et surtout le temps d'acquisition des données (quelques dizaines de minutes par point).

I.2.4. Diffraction des rayons X

La technique de détermination des déformations par diffraction des rayons X (DRX) repose sur l'analyse de la position angulaire des pics de diffraction. L'écart de position entre les pics d'un matériau déformé et celle du matériau non déformé permet via l'équation de Bragg d'estimer les déformations subies par le matériau.

Cette technique peut s'appliquer aux matériaux polycristallins ou monocristallins. Dans chacun de ces cas, des techniques particulières ont été développées : méthode initiale des $\sin^2\psi$ avec une prise en compte de la texture cristallographique pour les polycristaux, méthode d'Ortner pour les monocristaux ou les matériaux à gros grains. Ainsi, Ortner proposa en 1986 deux nouvelles méthodes de détermination des déformations [Ortner-1986-1, Ortner-1986-2]. La première étant une amélioration de celle proposée par Imura [Imura-1962], en introduisant un tenseur métrique liant le tenseur des déformations aux distances interréticulaires mesurées. La seconde utilisera les distorsions angulaires et non plus les distorsions en longueur.

La résolution spatiale est de l'ordre de la centaine de micron. L'avantage principal de cette technique est sa très grande précision (1.10^{-6}) [STREAM].

I.2.4. Microscopie électronique en transmission

Le domaine de la microscopie électronique en transmission propose plusieurs techniques pour la détermination des déformations. Parmi les plus récentes, nous pouvons présenter la nanodiffraction (NanoBeam electron Diffraction : NBD) [Usuda-2003 et 2005, Béché-2009]. Cette méthode repose sur la comparaison de diagrammes de points provenant de l'échantillon à étudier avec celui acquis sur un échantillon non contraint (servant de référence). Une précision de $6x10^{-4}$ a été atteinte par Béché et al. avec l'utilisation d'une taille de sonde de 2.7 nm [Béché-2009]. Cette technique peut être appliquée à des matériaux plus épais permettant ainsi de limiter les effets de relaxation des contraintes dus à la préparation des lames minces. Il est possible de combiner la nanodiffraction avec la microscopie électronique en transmission en mode balayage pour l'obtention de cartographies de déformation.

L'holographie électronique en champ sombre (DFH : Dark Field Holography) est la dernière technique à avoir été développée [Hÿtch-2008]. Elle permet l'obtention directe d'une cartographie de déformation (300x1600 nm^2). Cette technique repose sur l'utilisation de deux échantillons identiques (même matériau, même orientation, même épaisseur), l'un est non contraint (référence) et l'autre est celui dont on veut déterminer le champ de déformation. Deux faisceaux électroniques cohérents sont en condition deux ondes sur ces deux échantillons. Les faisceaux diffractés sont amenés à interférer sur l'écran d'observation par l'intermédiaire d'un prisme électrostatique. L'image de phase, directement corrélée aux champs de déplacement de la famille de plans considérés, est reconstituée à partir des franges de l'hologramme. Il est donc possible d'obtenir une cartographie des déformations bidimensionnelles en utilisant au moins deux familles de plans. Cette technique présente une précision de $2x10^{-4}$ pour une résolution d'environ 5 nm [Hüe-2009].

Voilà pour les techniques les plus récentes. Lors de notre étude nous avons utilisé une technique plus ancienne : la diffraction électronique en faisceau convergent (CBED). Cette technique sera présentée plus en détail au paragraphe suivant.

I.3. Convergent Beam Electron Diffraction : CBED

La diffraction électronique en faisceau convergent (Convergent Beam Electron Diffraction : CBED) est la plus ancienne technique de diffraction utilisée dans un microscope électronique en transmission (MET). Les premiers à définir cette technique ont été Kossel et Möllenstedt en 1939 [Kossel-1939] sept ans après la réalisation du premier MET par Ruska et ses collaborateurs.

I.3.1. La technique CBED

I.3.1.1. Principe

La technique CBED est l'une des six principales techniques utilisant un faisceau convergent dans un MET (Figure I- 4). Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau convergent, ayant un angle d'ouverture de l'ordre de 0.1° à 1°, focalisé sur l'échantillon. L'utilisation d'un faisceau convergent permet l'obtention d'une très bonne résolution spatiale puisque la zone étudiée a la taille du faisceau employé, soit au minimum 2 nm pour un MET équipé d'une cathode LaB_6 et travaillant à 200 kV.

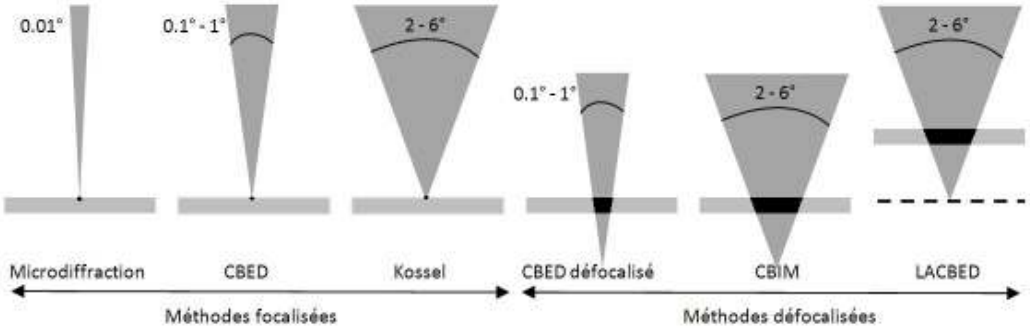


Figure I- 4: Les différentes méthodes de diffraction électronique en faisceau convergent[2] [Morniroli-1998]

Pour mieux comprendre la technique du faisceau convergent, il est nécessaire de faire quelques rappels sur la diffraction électronique.

Lorsqu'un faisceau d'électron est focalisé sur un échantillon, il y aura diffraction par les plans réticulaires (hkl) seulement si les conditions de diffraction sont satisfaites, i.e. les conditions de Bragg définies par l'équation suivante (I.1) et la Figure I- 5.

$$2.d_{hkl}.\sin(\theta) = n.\lambda \qquad \text{(I.1)}$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires (hkl), θ est l'angle entre le faisceau incident et la famille de plans (hkl), n un nombre entier et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

[2] CBIM : Convergent Beam Imaging
LACBED : Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction

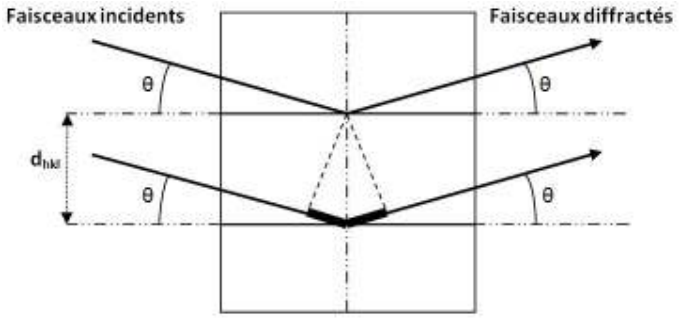


Figure I- 5: Représentation des conditions de Bragg

Une autre représentation des conditions de diffraction peut se faire à l'aide de la sphère d'Ewald (Figure I- 6). Cette sphère est construite de la manière suivante : elle est centrée sur l'origine des vecteurs d'onde et son rayon est égal à 1/λ. Il y aura diffraction si la sphère intercepte un ou plusieurs des nœuds du réseau réciproque. Les conditions de diffraction dépendent donc du réseau réciproque et de son orientation mais aussi des caractéristiques de la sphère d'Ewald qui sont liées au rayonnement incident. Cette représentation permet de prendre en compte le réseau direct ainsi que le réseau réciproque.

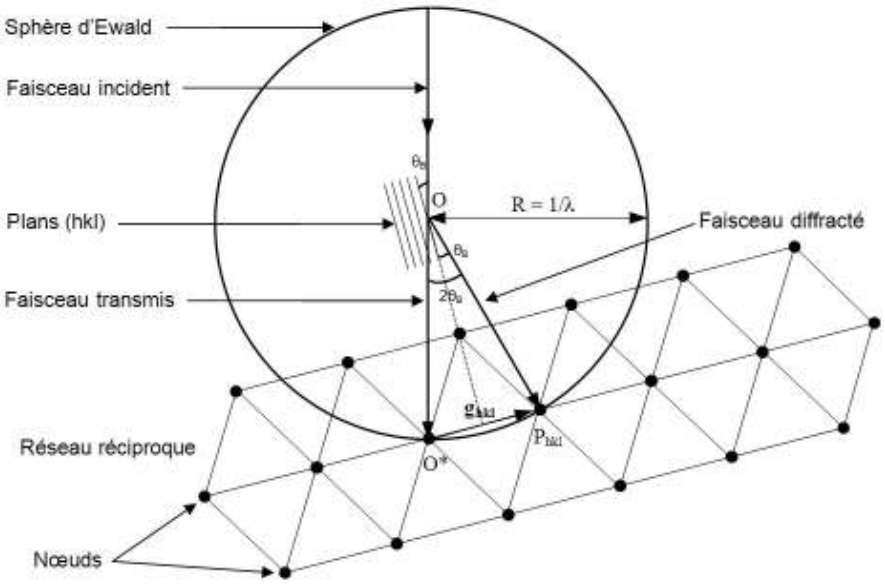


Figure I- 6: Construction de la sphère d'Ewald

Les échantillons pour la microscopie électronique en transmission doivent être "transparents" aux électrons, leur épaisseur varie de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres dans la direction du faisceau incident. A cause de cette faible épaisseur, il se produit un relâchement des conditions de diffraction dans la direction d'amincissement, ce qui génère une modification de la forme des nœuds du réseau réciproque devenant plus allongée dans la direction parallèle à la normale à l'échantillon. Suite à cet allongement, beaucoup de domaines de diffraction intercepteront la sphère d'Ewald. L'écart à la diffraction exacte de Bragg est ***s***, une représentation en est donnée à la Figure I- 7. Ce relâchement des conditions de diffraction facilitera la diffraction de certains plans.

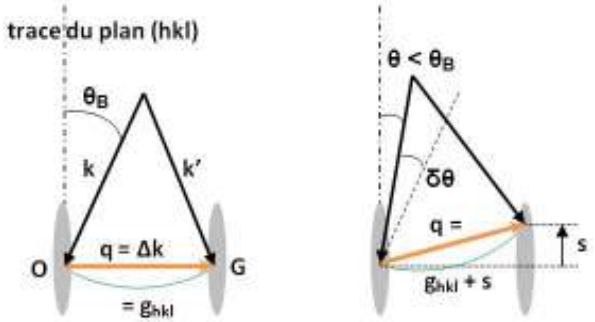


Figure I- 7: Ecart à la loi de Bragg

Ces diverses notions sur la diffraction nous servirons dans la suite de ce texte à mieux comprendre la formation des clichés CBED.

Lors de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon en mode CBED, les interactions faisceau/matière mèneront à la formation d'un cliché de diffraction constitué de disques dont le diamètre dans le plan focal arrière est relié à l'angle de demi-ouverture au sommet α du faisceau et à la distance focale de l'objectif f_0 par la relation suivante :

$$D = 2.\alpha.f_0 \qquad \text{(I.2)}$$

La formation du cliché au niveau du microscope est schématisée sur la Figure I- 8

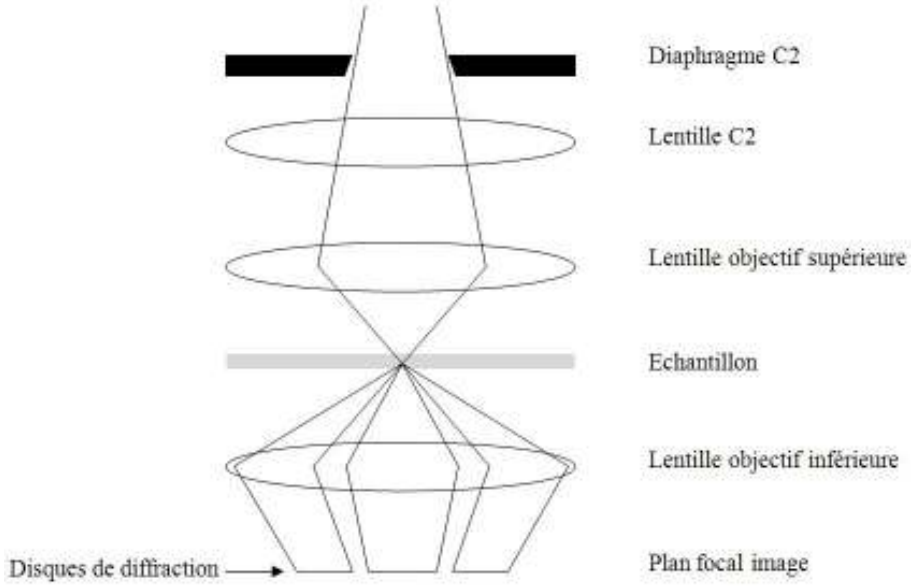


Figure I- 8: Formation d'un cliché de diffraction

Suite au passage du faisceau incident dans la colonne du microscope et sa focalisation au niveau de l'échantillon, un cliché constitué de disques se formera dans le plan focal image. Ce cliché sera composé d'un disque transmis et d'un ou de plusieurs disques diffractés suivant les conditions expérimentales (deux ondes ou N ondes).

Si l'on regarde le disque central avec un grandissement approprié, on remarque la présence de lignes noires de différentes intensités (Figure I- 9). L'étude de ces lignes constitue la base de la

détermination des déformations en microscopie électronique en transmission comme nous allons le voir plus en détail dans la suite de ce paragraphe.

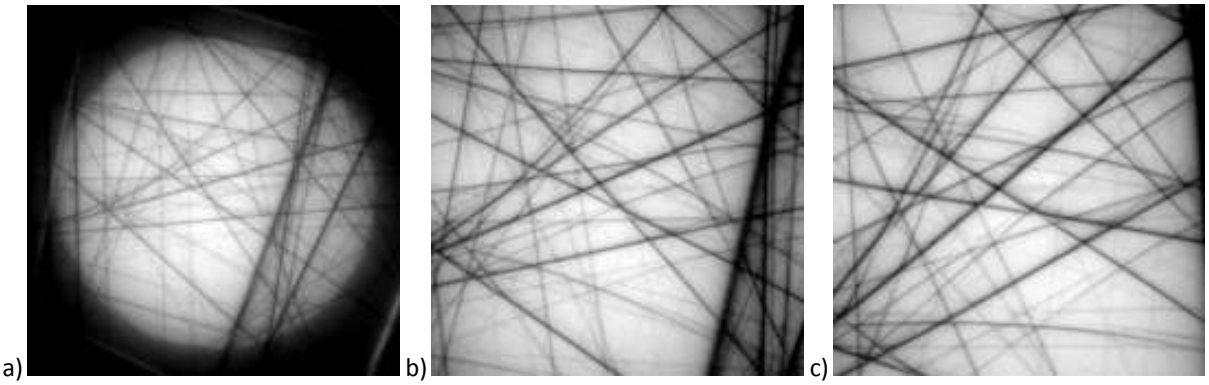


Figure I- 9: Clichés de diffraction CBED du silicium a) CL1700, b) CL3200, c) CL4400

Lors du travail en faisceau convergent, il existera toujours un ensemble de directions de faisceaux élémentaires incidents en position exacte de Bragg pour le plan (hkl), elles formeront une ligne diffractée intense dans le disque diffracté, cette ligne est appelée ligne d'excès (hkl). En raison du principe de conservation de l'intensité totale, une ligne noire apparaitra dans le disque transmis, ligne de défaut (hkl). Ceci est schématisé à la Figure I- 10.

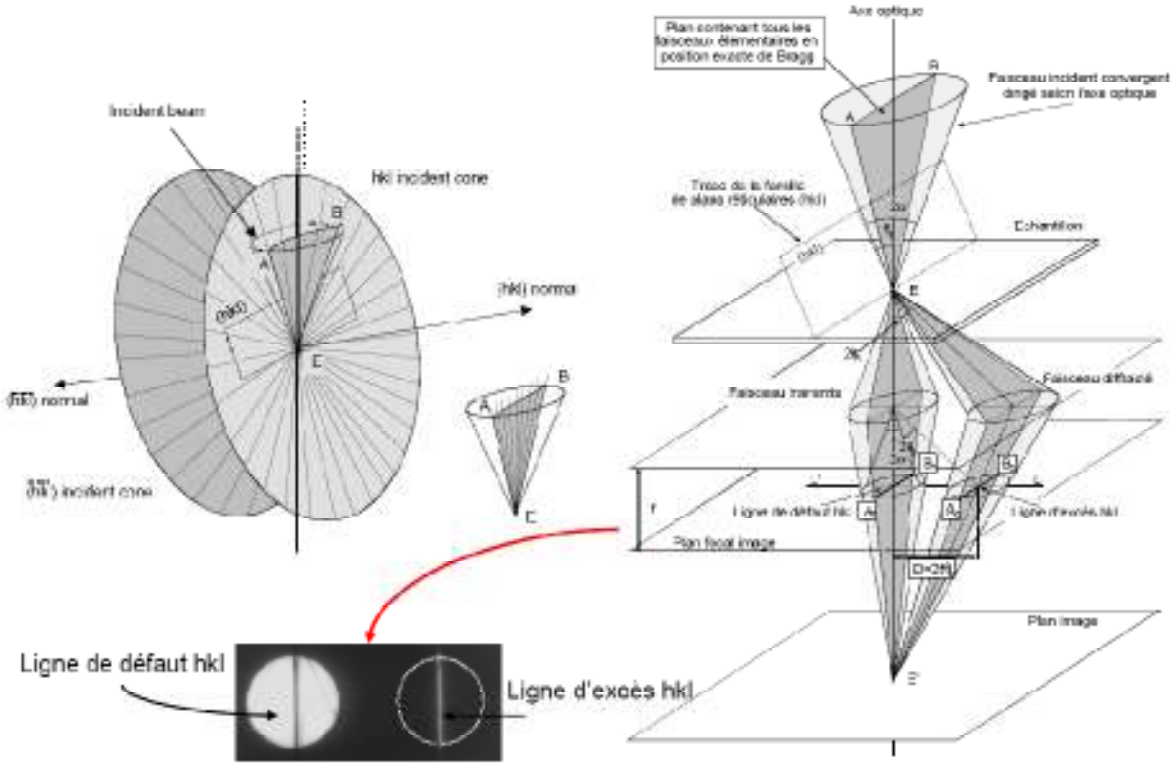


Figure I- 10: Principe du CBED [Morniroli-2007]

Pour comprendre la formation de ces lignes de défaut, il faut s'intéresser aux conditions expérimentales et à leur influence sur le cliché de diffraction.

Dans un MET, la longueur d'onde des électrons est très petite et dépend de la haute tension employée (λ = 0.0037 nm à 100 kV et 0.00251nm à 200 kV). Le rayon de la sphère d'Ewald, donné par

$|\mathbf{k}| = 1/\lambda$, sera plus grand que l'espace entre deux spots ($|\mathbf{k}| = 1/\lambda = 398$ nm^{-1} à 200kV par exemple $(220)_{Si} = 1.8$ nm^{-1}). C'est pour cela qu'un grand nombre de spots du réseau réciproque situés dans la ZOLZ (Zero Order Laue Zone) seront intersectés. Cette ZOLZ correspond à la zone représentée dans un cliché de diffraction obtenu avec un faisceau parallèle (Figure I- 11) ; les plans diffractants étant presque parallèles au faisceau incident, seule une information bidimensionnelle du cristal peut être obtenue.

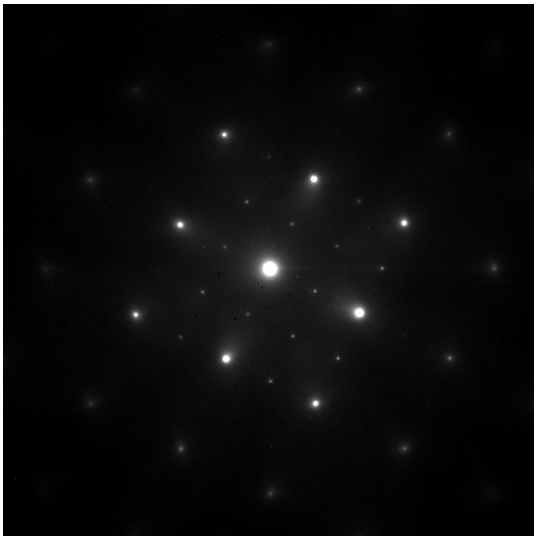


Figure I- 11: Cliché de diffraction en faisceau parallèle réalisé sur un superalliage monocristallin à base nickel MC2

Lorsque l'angle de diffusion est augmenté, les intersections entre la sphère d'Ewald et les ZOLZ diminuent et peuvent même cesser (l'intensité diffractée disparaît) ; pour de plus grands angles, la sphère intercepte des points de la zone supérieure (FOLZ : First Order Laue Zone) comme cela est représenté à la Figure I- 12.a. Ceci donne naissance à une nouvelle série de spots dans le cliché, arrangés en cercle autour de la ZOLZ, et ainsi de suite pour les zones de Laue d'ordre supérieur (Figure I- 12.b).

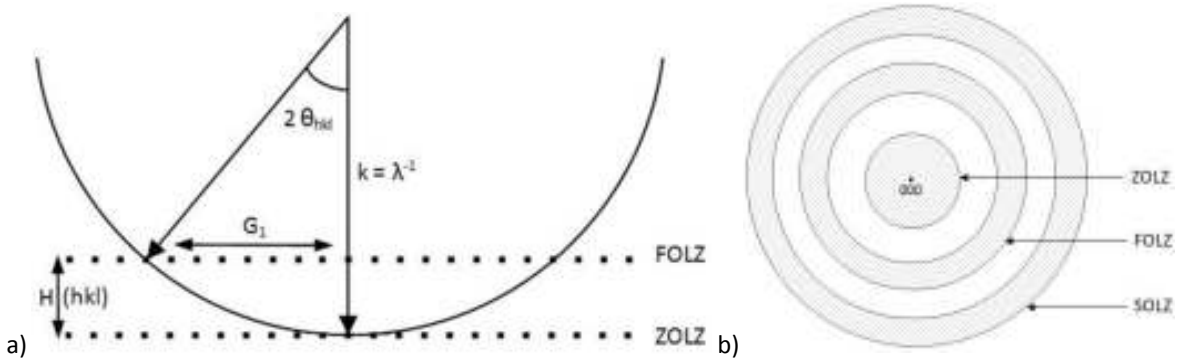


Figure I- 12 : Diffraction des zones de Laue d'ordre supérieur (a), les différentes zones de Laue (b)

Si la convergence du faisceau est encore augmentée (CBED), les cercles des spots dus aux zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ : High Order Laue Zone) vont apparaître.

Il est important de noter que les points du réseau réciproque dans les HOLZ contiennent des informations le long de l'axe parallèle au faisceau incident contrairement aux ZOLZ. Cette

particularité est à l'origine des informations 3D dispensées par les clichés CBED (épaisseur de l'échantillon, groupe spatial, paramètres de maille).

Il est connu que la condition exacte de Bragg est satisfaite seulement sur la surface de la sphère d'Ewald. Ceci explique que dans un disque diffracté, il apparaitra une ligne claire, située à l'intersection exacte du disque de réseau réciproque avec la surface de la sphère. A cause des faibles angles de diffraction ces lignes sont approximativement des lignes droites (Figure I- 13).

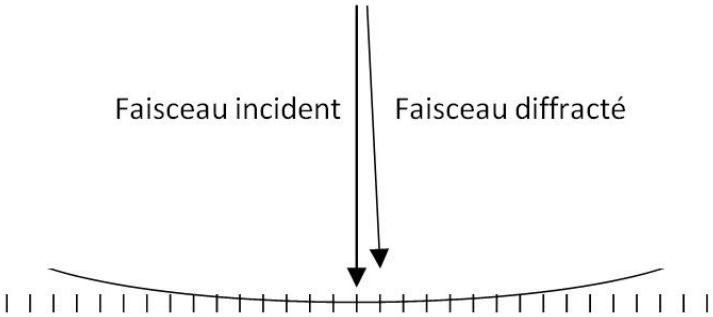


Figure I- 13 : Représentation de la sphère d'Ewald pour la diffraction en condition CBED

Elles sont généralement appelées lignes de HOLZ, car elles sont formées suite à l'excitation des réflexions le long des plans de HOLZ. Elles ne doivent pas être confondues avec les lignes de Kikuchi, ces dernières ayant leur origine dans une diffusion inélastique. Les lignes de HOLZ, apparaissant dans un disque diffracté de Bragg, sont générées élastiquement et sont visibles uniquement avec un faisceau convergent. Comme les lignes de Kikuchi, les lignes de HOLZ arrivent par pair : une ligne claire dans le disque diffracté (ligne d'excès) correspondant à une ligne noire (ligne de défaut) dans le disque central du cliché CBED.

La formation des lignes de HOLZ est clairement représentée à la Figure I- 14 où la ligne d'excès, due à l'intersection de la sphère d'Ewald avec les noeuds du réseau réciproque d'indices de Miller (h_1,k_1,l_1), (h_2,k_2,l_2), (h_3,k_3,l_3) et (h_4,k_4,l_4), est représentée. Les lignes de défaut correspondant à ces quatre réflexions sont présentes dans le faisceau central (transmis) du cliché CBED.

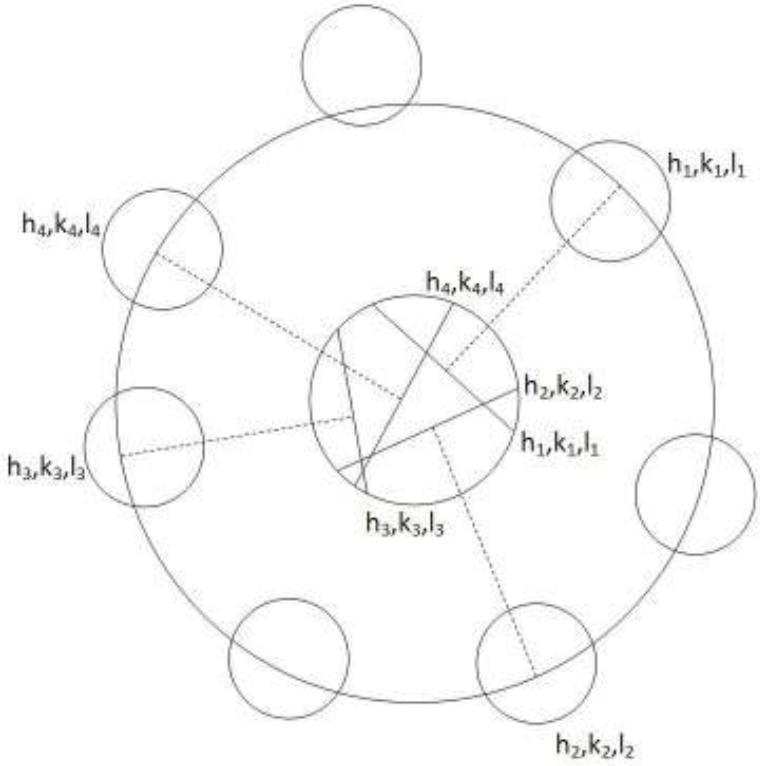


Figure I- 14 : Représentation d'un cliché CBED à faible grandissement montrant le disque transmis et les disques diffractés. Le disque transmis, qui a été agrandi pour des raisons de visibilité, et dans un cliché réel les lignes FOLZ à l'intérieur de chaque disque apparaissent droites

Comme le montre la Figure I- 14, il est évident que dans le disque central se forment toutes les lignes de défaut correspondant à toutes les lignes de HOLZ d'excès. La position de ces lignes dépend des paramètres de réseau du cristal observé. La conséquence de cette propriété est que les variations de paramètres de maille peuvent être détectées grâce aux décalages des lignes de HOLZ présentes dans le disque central. Cette relation entre les lignes de HOLZ et les paramètres de maille est à l'origine de l'utilisation de la technique MET/CBED pour la détermination du tenseur des déformations. Cette analyse peut être réalisée à une échelle nanoscopique grâce à la forte convergence du faisceau.

Les lignes de HOLZ correspondent aux lignes de hauts indices présentes dans le cliché de diffraction. Par abus de langage, nous nommerons l'ensemble des lignes : lignes de HOLZ.

Si l'on s'intéresse au cliché de diffraction, les lignes présentes n'ont pas toutes la même intensité comme cela est représenté à la Figure I- 15.

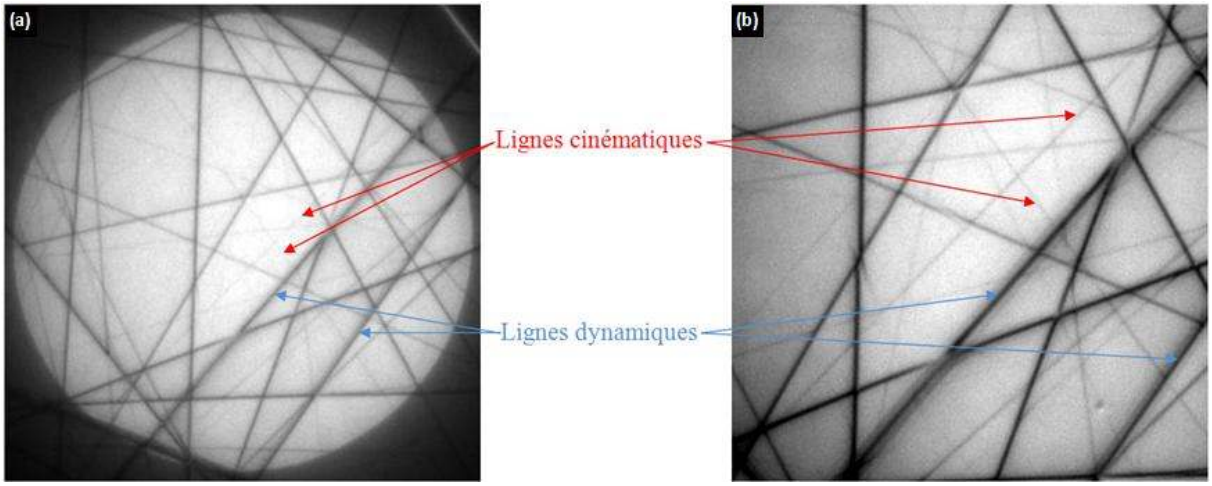


Figure I- 15 : Clichés de diffraction CBED acquis sur du silicium pour des longueurs de chambre (CL) différentes : CL1650 (a) et CL4100 (b)

Les lignes de HOLZ peuvent être classées en deux catégories :

1) Lignes intenses (en bleu Figure I- 15) plus ou moins larges bordées par un système de franges dont l'interfrange dépend de l'épaisseur de l'échantillon, elles correspondent à des plans cristallins (hkl) de faible indice de Miller. Elles sont appelées lignes dynamiques.

2) Lignes diffuses (en rouge Figure I- 15), fines et sans système de franges, elles possèdent des indices de plan (hkl) élevés. Elles sont appelées lignes cinématiques.

La différence d'intensité des lignes de HOLZ est dépendante de plusieurs facteurs. Ils seront présentés au paragraphe suivant.

I.3.1.2. Intensité diffractée et transmise

Comme nous l'avons expliqué dans les rappels, la faible épaisseur des échantillons conduit à un relâchement des conditions de Bragg et les nœuds du réseau réciproque prennent la forme de bâtonnets. Ces derniers sont coupés par la sphère d'Ewald à différentes hauteurs. Cela est à l'origine des différentes intensités rencontrées pour les lignes. Les hauteurs sont définies par ***s*** appelé l'écart à la condition de Bragg (Figure I- 7) et qui relie un nœud du réseau réciproque à la sphère d'Ewald.

L'intensité d'une tâche **g** dépend de son écart à la loi de Bragg $\boldsymbol{s_g}$. Mais les intensités diffractées sont aussi dépendantes d'autres paramètres, qui sont :

- la nature de la famille de plans réticulaires (*hkl*) diffractant
- la valeur du vecteur d'excitation ***s*** (écart à la loi de Bragg)
- l'épaisseur de l'échantillon *t*

De plus, les interactions du faisceau transmis et des faisceaux diffractés, ainsi que les interactions des faisceaux diffractés entre eux influent sur les intensités diffractées.

Ces intensités peuvent être déterminées par le calcul. Deux théories ont été développées :

1) La théorie cinématique
2) La théorie dynamique

Les théories cinématique et dynamique sont applicables pour des clichés réalisés en conditions "deux ondes" mais aussi pour ceux réalisés en "multi-ondes". Pour des raisons de simplicité seule la condition "deux ondes", que l'on rencontre souvent sur les clichés CBED, sera abordée.

I.3.1.2.1. Théorie cinématique

La théorie cinématique est issue de la théorie de la diffraction des rayons X. Les hypothèses principales sont les suivantes :

- la diffusion est élastique
- la diffraction est simple, i.e. il y a au plus un seul événement de diffraction par électron. Un faisceau diffracté n'est donc pas rediffracté ultérieurement au cours de sa traversée de l'échantillon
- l'intensité diffractée est très petite par rapport à celle du faisceau transmis

La figure suivante schématise les conditions de la théorie cinématique (Figure I- 16) :

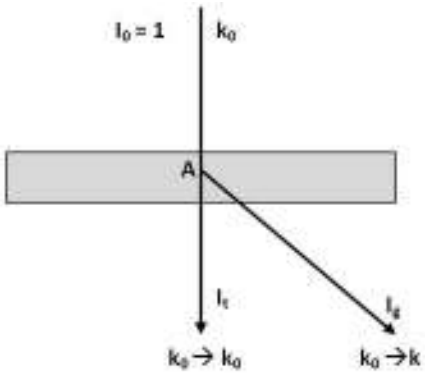


Figure I- 16 : Représentation du comportement cinématique (conditions deux ondes)

L'intensité d'un faisceau diffracté (I_g) est définie comme suit pour un faisceau incident d'intensité I_0=1 :

$$I_g = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \sin^2 \pi t s \qquad \text{(I-3)}$$

Cette équation met en évidence que les variations d'intensité diffractée se produisent en fonction de **s** et de *t*.

La distance d'extinction est définie par la relation :

$$\xi g = \frac{\pi v_0 \cos(\theta_B)}{\lambda |F_g|} \qquad (I.4)$$

où v_0 est le volume de la maille élémentaire et $|F_g|$ le module du facteur de structure.

La théorie cinématique n'est valable que lorsque :

- l'épaisseur *t* est très faible
- la distance d'extinction ξ_g est très grande
- l'écart **s** aux conditions de Bragg est très grand

Concrètement, on peut considérer que la théorie cinématique ne s'applique valablement que lorsque $t < \xi_g/3$ [Morniroli-1998].

Cette théorie s'applique bien à la plupart des lignes provenant de la diffraction des HOLZ.

Les limites de cette approche sont dues à la diffusion multiple. Cette dernière entraine une déviation de la position des lignes de HOLZ par rapport à leur position cinématique, spécialement pour les lignes de HOLZ proches d'axes de zone de haute symétrie [Zuo-1992]. Ceci nous oblige à considérer une autre théorie : la théorie dynamique.

I.3.1.2.2. Théorie dynamique

Cette théorie repose sur la diffraction multiple lors de la traversée de l'échantillon. Le faisceau diffracté peut se comporter comme un faisceau incident et ainsi donner naissance à un autre faisceau diffracté, comme le schématise la Figure I- 17. Le second faisceau diffracté aura la même direction que le faisceau transmis.

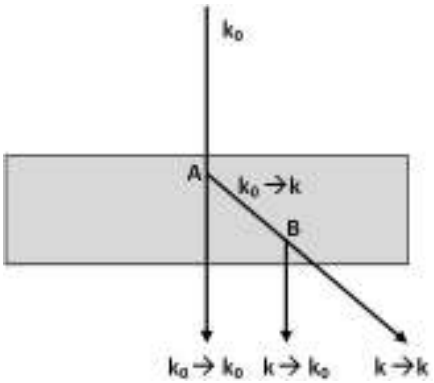


Figure I- 17 : Représentation du comportement dynamique (conditions deux ondes)

L'intensité des lignes, dans la théorie dynamique, est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$I_g = \frac{1}{(\boldsymbol{s}'.\xi_g)^2} \sin^2(\pi . t . \boldsymbol{s}') \qquad (I.5)$$

$\boldsymbol{s}'$ vecteur d'excitation effectif dont le module est donné par :

$$\boldsymbol{s}' = \left(\boldsymbol{s}^2 + 1/{\xi_g}^2\right)^{1/2} \qquad (I.6)$$

La théorie dynamique rend compte de manière précise des phénomènes se produisant au cours de l'interaction en prenant en compte la diffraction multiple (lignes diffuses, déplacement des lignes, …). Elle reflète avec plus de précision le comportement du faisceau d'électrons lors de sa traversée de l'échantillon.

I.3.1.2.3. "Rocking curve"

Comme nous l'avons vu à la Figure I- 15, les lignes de HOLZ n'ont pas la même intensité suivant leur origine cinématique ou dynamique. Ces différences d'intensité peuvent être exprimées en fonction de l'écart à la loi de Bragg par la courbe $I_g = f(s)$, appelée "rocking curve". Cette courbe représente l'influence de $\boldsymbol{s}$ sur l'intensité diffractée I_g à t et ξ_g constants. Les "rocking curves" permettent de mieux comprendre les profils de lignes et les différences qui existent entre l'approche cinématique et dynamique.

I.3.1.2.3.1. "Rocking curve" cinématique

Dans l'équation (I.4) définissant I_g, le terme $1/(s.\xi_g)^2$ représente l'enveloppe de la "rocking curve" et $\sin^2(\pi.t.s)$ ses oscillations. La Figure I- 18 schématise une "rocking curve" cinématique.

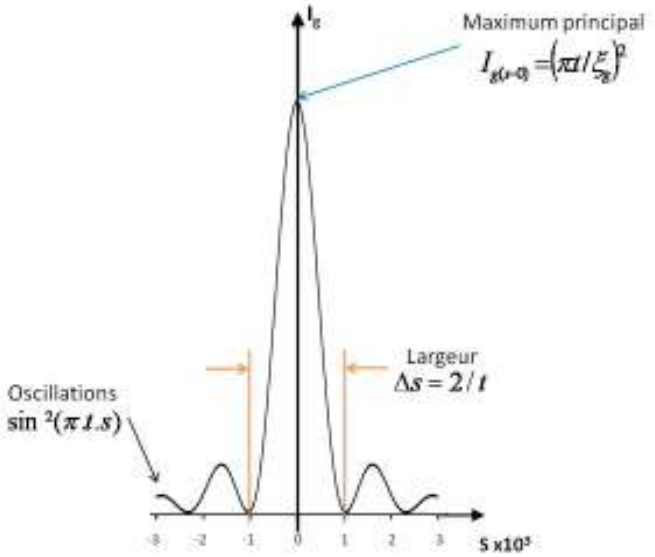


Figure I- 18 : "Rocking curve" en conditions cinématiques "deux ondes"

La courbe $I_g = f(s)$ précédente présente un maximum de forte amplitude en comparaison des maxima secondaires. Elle s'annule pour s=n/t avec t entier.

Les minima secondaires étant faibles, la largeur de la "rocking curve" peut être considérée comme étant : $\Delta s = 2/t$.

L'intensité maximale est obtenue pour $s = 0$

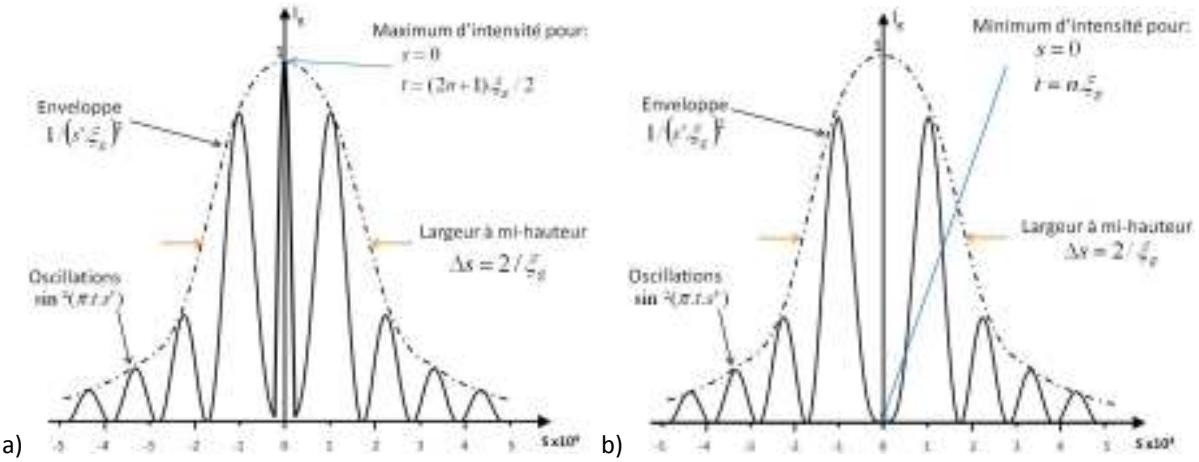
$$I_g = \left(\pi t/\xi_g\right)^2 = \left(t\lambda\left|F_g\right|/v_o \cos\theta_B\right)^2 \qquad \text{(I.7)}$$

Le maximum d'intensité de la "rocking curve" est donc proportionnel au carré du module de facteur de structure $\left|F_g\right|^2$.

Les "rocking curves" cinématiques montrent que l'intensité des lignes cinématiques est centrée autour d'un maximum (Figure I- 18). Ceci rendra leur localisation plus aisée que dans le cas de l'approche dynamique.

I.3.1.2.3.1. "Rocking curve" dynamique

Comme pour le cas cinématique, l'expression: $1/(s'.\xi_g)^2$ représente l'enveloppe de la "rocking curve" et $\sin^2(\pi.t.s')$ les oscillations comprises dans l'enveloppe. La différence par rapport au cas cinématique tient au fait que les amplitudes des différents maxima sont importantes et que l'intensité maximale diffractée n'est pas obligatoirement centré en s=0. Pour que cette intensité maximale soit centrée en s=0, il faut que $t = (2n+1)\xi_g/2$, avec n entier (Figure I- 19.a). Nous obtenons une intensité diffractée nulle en s=0 pour $t = n\xi_g$ (Figure I- 19.b)



a) b)

Figure I- 19 : "Rocking curve" en conditions dynamiques "deux ondes", (a) intensité diffractée maximale en s=0 pour $t=(2n+1).\xi_g/2$, (b) intensité diffractée nulle en s=0 pour $t=n.\xi_g$

Ces variations d'intensité seront gênantes pour localiser de façon précise des lignes de HOLZ affectées dynamiquement. Nous montrerons dans la suite de ce travail que la détermination des paramètres de maille d'un réseau cristallin nécessite de déterminer avec précision la position des lignes de HOLZ. Ces variations d'intensité seront alors un facteur limitatif car il ne sera pas possible de centrer les lignes de HOLZ par rapport à leur intensité maximale puisque cette dernière ne se trouvera pas obligatoirement au centre de la ligne de HOLZ.

I.3.2. Détermination des déformations et des contraintes

I.3.2.1. Les différentes méthodes

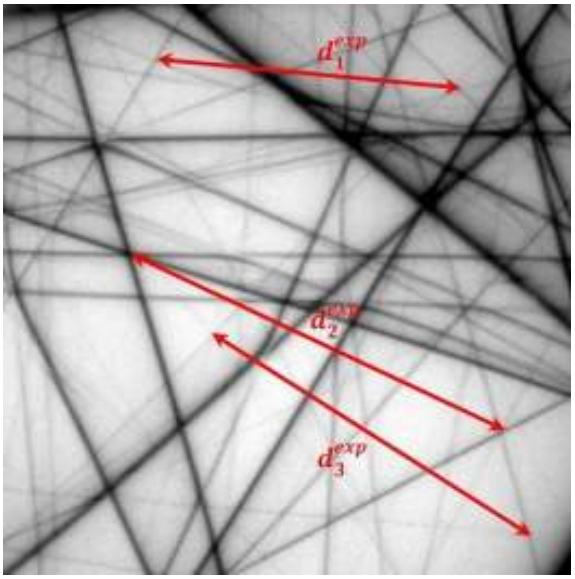
Comme nous l'avons dit précédemment, les clichés de CBED sont sensibles aux variations de paramètre de maille. Ces variations se traduisent par une modification de l'arrangement des lignes de HOLZ. Les lignes de HOLZ de hauts indices sont les plus affectées et permettront de déterminer les paramètres de maille du matériau étudié.

Toutes les méthodes de détermination des déformations à partir de clichés CBED utilisent la comparaison de clichés expérimentaux avec leurs équivalents simulés. La différence entre toutes les méthodes est la manière d'effectuer la comparaison pour déterminer les paramètres cristallins.

Les méthodes présentées dans la suite de ce paragraphe sont les plus usitées. Il existe aussi d'autres méthodes qui ne seront pas abordées dans cette étude [Wittmann-2000, Krämer-2000, Chuvilin-2004, Yamazaki-2006].

I.3.2.1.1. Méthode des distances d'intersection

Cette méthode a été tout d'abord développée par Lonsdale pour une application aux clichés de Kossel obtenus par diffraction des rayons X [Lonsdale-1947]. Ensuite, elle a été adaptée dans le cadre de la méthode CBED [Lonsdale-1947, Zuo-1992]. Cette méthode repose sur le calcul des distances entre les points d'intersection de lignes des HOLZ et leur comparaison entre les clichés expérimentaux et simulés (Figure I- 20).

a) 

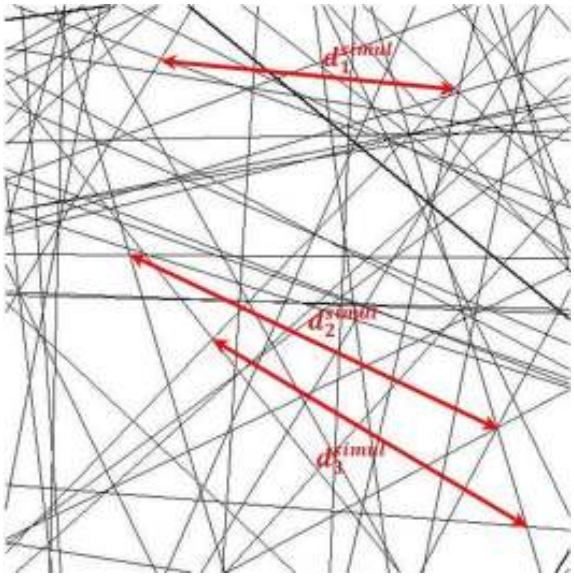
b) 

Figure I- 20 : Clichés Si [1 $\bar{7}$ 14] 18/03/08 t+16 - CL4400 expérimental a) et simulé cinématiquement b)

La comparaison des clichés se fait par une méthode des moindres carrés en minimisant le coefficient χ^2.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p}\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}\left(d_i^{theory} - d_i^{exp}\right)^2 \qquad \text{(I.8)}$$

où N est le total de points d'intersection, p le nombre de paramètres pour la définition du paramètre de meilleur ajustement [Bevington-1989], d_i la distance entre deux intersections de lignes de HOLZ et σ_i^2 la variance.

Une variante de cette méthode consiste à normaliser les distances entre les intersections des lignes de HOLZ [Krämer-1999, Paczkowski-2003]. Ceci permet de s'affranchir des longueurs de chambre utilisées pour la réalisation des différents clichés de diffraction.

I.3.2.1.2. Méthode des aires

Dans cette méthode, la comparaison des clichés simulés/expérimentaux s'effectue à l'aide des aires formées par les lignes de HOLZ, comme cela est représenté sur la Figure I- 21. Les aires sont supposées être plus stables (moins sensibles aux effets dynamiques) que les intersections entre les lignes de HOLZ [Rozeveld-1992].

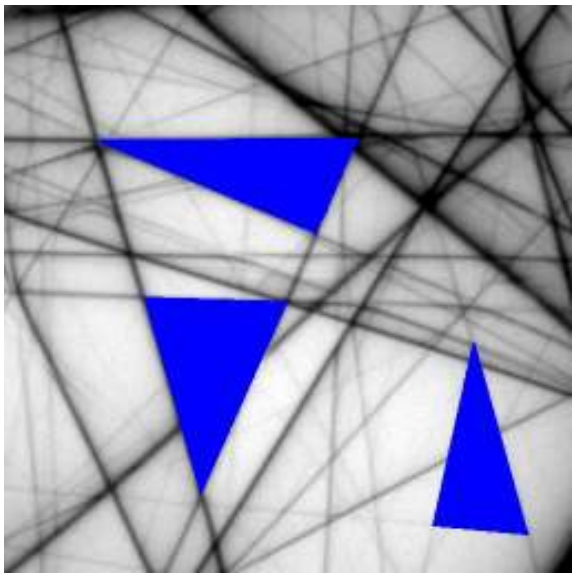
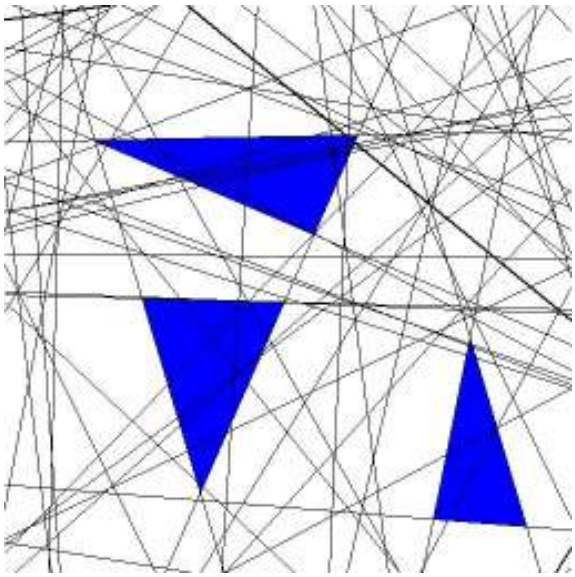
a)  b) 

Figure I- 21 : Clichés Si CL4400 expérimental (a) et simulé cinématiquement (b)

Cette méthode utilise comme principe de détermination le ratio entre les différentes aires des clichés de diffraction [Rozeveld-93, Wittmann-98] pour s'affranchir du problème de la longueur de chambre utilisée lors de la réalisation des clichés.

Elle ne permet de déterminer que trois composantes du tenseur des déformations si on exploite un seul cliché CBED [Rozenveld-1993].

Sur le principe, la méthode des aires utilise les mêmes concepts que celle des distances d'intersection. Il est possible de relier ces deux méthodes car les aires sont directement liées aux points d'intersection par la formule de Heron :

$$A = \sqrt{w\,(w-a)(w-b)(w-c)} \qquad \text{(I.9)}$$

$$w = \frac{1}{2}(a+b+c) \qquad \text{(I.10)}$$

où A est l'aire du triangle, w est le demi périmètre du triangle et a, b, c sont les longueurs des côtés du triangle

I.3.2.1.3. Méthode KLEBS

L'une des méthodes les plus récentes a été développée par Adam Morawiec [Morawiec-2007-1]. Elle repose aussi, comme les précédentes, sur la comparaison de clichés expérimentaux avec leurs équivalents simulés. Mais la comparaison s'effectue au moyen des équations algébriques des lignes K (dans les clichés de diffraction de lignes K [Cowley-1981]) dont les lignes de HOLZ sont un cas particulier. Cette méthode, plus fondamentale que les autres, sera appelée KLEBS (K-Line Equation Based Scheme) dans la suite de notre étude.

Dans le cadre cinématique, basé sur l'équation de Laue, la localisation des lignes de HOLZ peut être définie par l'équation des lignes K définie par :

$$2\boldsymbol{g}.\boldsymbol{k} = \boldsymbol{g}.\boldsymbol{g} \qquad \text{(I.11)}$$

où $\boldsymbol{g}$ est le vecteur du réseau réciproque correspondant à la ligne considérée, $\boldsymbol{k}$ est la vecteur d'onde du faisceau réfléchi satisfaisant $\boldsymbol{k}.\boldsymbol{k} = 1/\lambda^2$ et λ est la longueur d'onde de la radiation.

D'une manière générale, le principe de la méthode KLEBS est de déterminer les paramètres de maille qui vont minimiser :

$$\sum(2\boldsymbol{g}.\boldsymbol{k} - \boldsymbol{g}.\boldsymbol{g})^2 \qquad \text{(I.12)}$$

I.3.2.2 Logiciels de simulation et de traitement des données

Plusieurs logiciels ont été développés pour le traitement des données provenant de la diffraction en faisceau convergent. Il est possible de les répartir en deux groupes distincts ; le premier regroupe les logiciels permettant de simuler les clichés CBED à partir de la théorie cinématique tel que le logiciel « Electron Diffraction » développé par Morniroli [Morniroli-1995] ou bien dynamique avec le logiciel EMS et son adaptation en java JEMS [Stadelmann-1987-2003]. Le second groupe est constitué des logiciels permettant la détermination des paramètres cristallins suivant les différentes techniques : pour la technique des distance d'intersection [Zuo-1992, Deininger-1994, …] et sa variante des ratios [SIS@net, Deininger-1994, Paczkowski-2003], pour la méthode des ratios des aires [Rozeveld-1993, Wittmann-1998, …]. L'un des logiciels le plus récent à avoir été développé est TEM*Strain* [Morawiec-2007-2]. Ce dernier est construit autour de la méthode KLEBS, mais il intègre aussi les méthodes basées sur les distances d'intersection et leur ratio.

L'étude présentée dans cette thèse sera réalisée à l'aide du logiciel TEM*Strain*. Une présentation plus complète de ce logiciel sera faite au §.II.1.2.

I.3.3. Avantages et limites de la technique CBED

I.3.3.1. Avantages

L'intérêt principal de la méthode CBED est l'utilisation d'un faisceau convergent permettant d'obtenir une zone diffractante très locale, i.e. de quelques nanomètres (2 nm au minimum pour une cathode en LaB_6 et 1 nm pour un FEG). La résolution spatiale ainsi obtenue est nettement supérieure aux techniques conventionnelles (Tableau I- 1). Une analyse très locale permet de considérer que la zone diffractante est constante en épaisseur et en orientation ce qui n'est pas le cas pour l'utilisation d'un faisceau parallèle, comme le schématise la Figure I- 22.

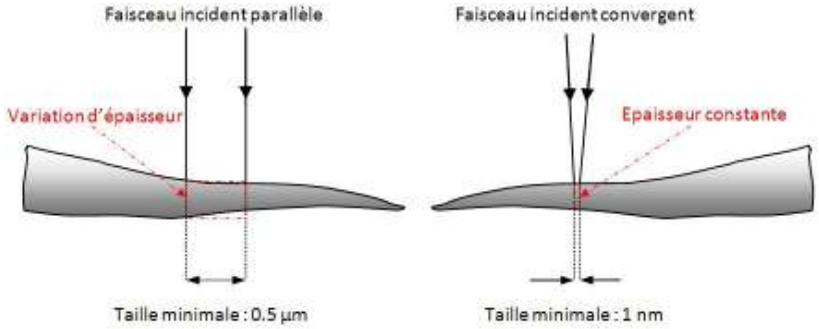


Figure I- 22 : Influence de la forme du faisceau d'électrons sur la zone diffractante

Le second avantage de la diffraction en faisceau convergent est que les lignes de HOLZ présentes dans les clichés de diffraction contiennent des informations tridimensionnelles sur le réseau réciproque. Ces informations permettent de déterminer les paramètres cristallins menant aux déformations locales présentes dans le matériau.

De plus, il est possible de corréler les déformations locales aux éléments de la microstructure et aux orientations cristallographiques. Ceci fait de la technique CBED une méthode indispensable pour l'étude des matériaux ayant des propriétés influencées par la microstructure ou par la texture cristallographique locale.

I.3.3.2. Limites

Certaines limites sont associées à l'utilisation de la méthode CBED. Parmi elles, trois seront présentées dans la suite de ce paragraphe : la relaxation des contraintes due à la préparation de l'échantillon, les effets dynamiques modifiant les clichés de diffraction et le problème d'unicité des résultats lors de la détermination complète ou partielle de tenseur des déformations.

I.3.3.2.1. Relaxation des contraintes

La première limite rencontrée lors d'une étude MET intervient avant même l'utilisation du microscope et est liée à la préparation de l'échantillon. L'amincissement de l'échantillon conduit à une relaxation des contraintes dans la lame du fait de la création de nouvelles surfaces libres [Auret-1979, Treacy-1986, Duan-1992, Duan-1995, Clément-2004, Chuvilin-2005, Houdellier-2006-2008] Cette relaxation induit une déformation inhomogène dans le volume de l'échantillon. Les lignes de HOLZ, sensibles aux variations de déformation, vont être modifiées par ce gradient de déformation. Chou et al. ainsi que Banhart ont mis en évidence un élargissement des lignes de HOLZ du aux relaxations dans les lames minces en utilisant la méthode de diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED) [Chou-1994, Banhart-1994]. Ce phénomène a été confirmé par d'autres équipes de recherche [Balboni-1998, Toda-2000, Houdellier-2006, Spessot-2006].

Différentes équipes se sont attelées à l'estimation de la relaxation des contraintes dans une lame mince. Leurs conclusions sont reportées dans la suite de ce paragraphe. Les recherches menées par Vanhellemont et al. ont conduit à une estimation de la relaxation inférieure à 20% pour des échantillon ayant une épaisseur supérieure à 200 nm [Vanhellemont-1995]. En 2003, Senez et al. estiment que la relaxation des contraintes peut être négligée, pour des échantillons présentant une épaisseur de l'ordre de 200 à 300 nm, si les clichés CBED sont de « bonne qualité » (Figure I- 23 a) [Senez-2003]. Le terme « bonne qualité » qualifie des clichés où les lignes de HOLZ ne présentent aucun élargissement (Figure I- 23 b). Comme cela a été expliqué précédemment, les clichés CBED sont sensibles aux gradients de contrainte présents dans la zone étudiée. S'il existe un gradient le long du trajet des électrons, ce dernier entraine une dégradation du cliché de diffraction qui se traduit par un dédoublement des lignes de HOLZ.

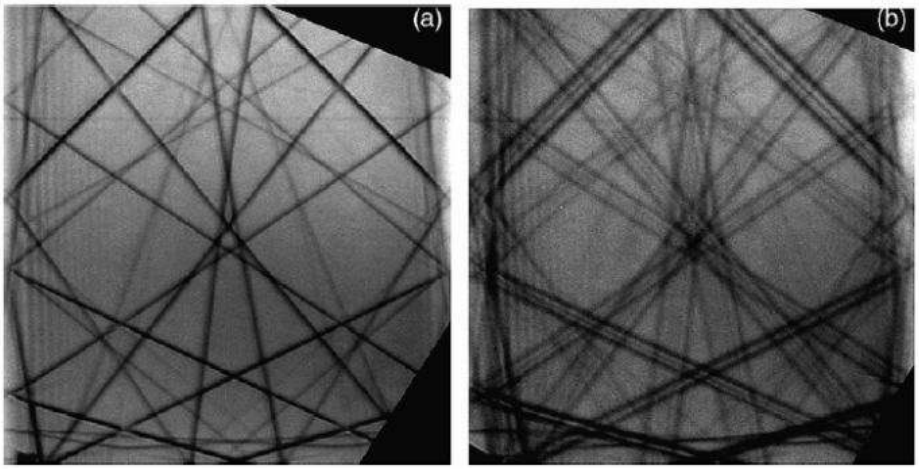


Figure I- 23 : (a) Cliché CBED Silicium <230> réalisé à 200kV sur un substrat non déformé. (b) Cliché acquis dans une zone déformée de l'échantillon avec la même orientation et les mêmes conditions expérimentales. Une courbure non négligeable des plans cristallins le long de la direction du faisceau d'électrons est due au gradient de déformation. [Spessot-2006]

Plus récemment, l'étude menée par Clément et al. a démontré que la relaxation est effective pour des épaisseurs de 300 nm et que cette dernière ne doit pas être négligée pour des analyses quantitatives par CBED [Clément-2004]. La relaxation des contraintes peut être évaluée à partir de calculs par éléments finis [Völkl-1998, Senez-2003, Clément-2004, Houdellier-2006, Spessot-2006].

La relaxation des contraintes peut aussi s'accompagner d'une courbure de l'échantillon due à son mode de préparation. Les intensités des lignes de HOLZ s'en trouveront modifiées. Ainsi une préparation par polissage mécanique (Tripod) permet de limiter la courbure de l'échantillon. Par contre, une préparation chimique (Polissage électrochimique) introduira des effets nettement visibles [Houdellier-2008].

A cause du phénomène de relaxation des contraintes, les données acquises par CBED ne sont pas forcément représentatives de l'état du matériau à l'échelle macroscopique. Mais il est possible d'estimer la valeur de cette relaxation à l'aide de calculs par éléments finis. De plus, de par leur sensibilité au gradient de contrainte, les clichés de diffraction peuvent donner, en fonction de leur qualité, une estimation qualitative de la présence ou non d'un gradient dans l'épaisseur de la lame mince.

I.3.3.2.2. Effets dynamiques

Dans la théorie cinématique, la position des lignes de HOLZ est déterminée à partir des paramètres cristallins du matériau étudié ainsi que des conditions expérimentales (longueur d'onde du faisceau d'électrons, longueur de chambre et orientation du cristal) et suivant la loi de Bragg. Lors de la comparaison des clichés expérimentaux aux clichés simulés cinématiquement, certaines lignes de bas indices sont décalées de leur position prédite par la théorie cinématique [Lin-1989, Zuo-92, Tomokiyo-94]. Ce phénomène provient des effets dynamiques qui influencent la géométrie des lignes de HOLZ.

Les effets dynamiques peuvent avoir d'autres répercussions sur les lignes de HOLZ que leur décalage par rapport à leur position cinématique. Les lignes de HOLZ peuvent voir leur largeur augmenter, devenir diffuses ou bien perdre leur linéarité. D'autre part, lors du croisement de deux lignes, leur intersection peut présenter une forme particulière. Ces différents effets sont présents sur les deux clichés de diffraction de la Figure I- 24.

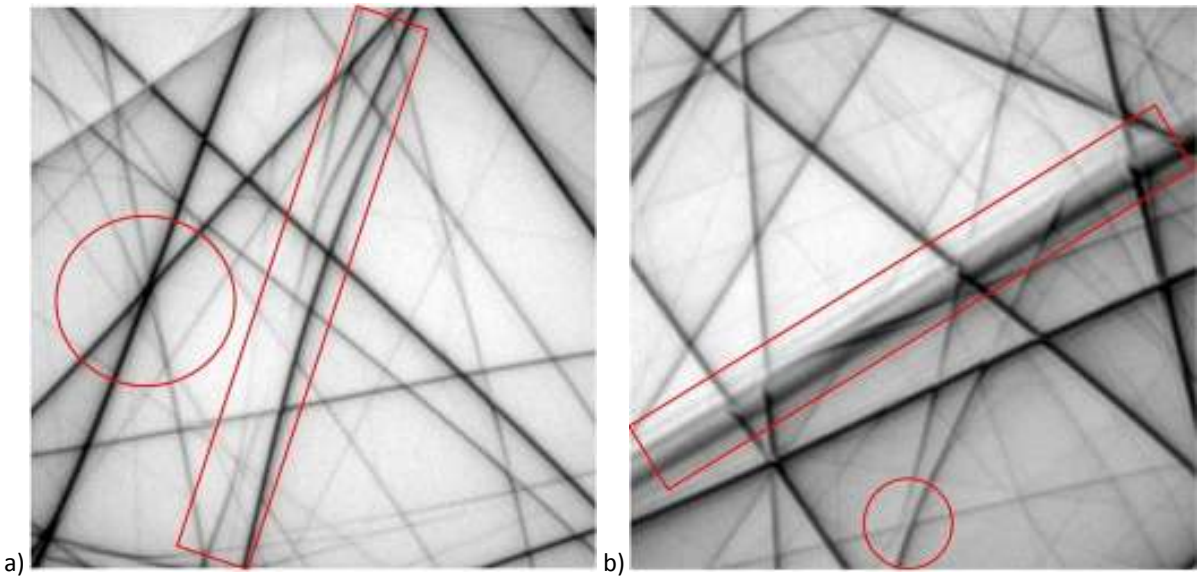


Figure I- 24: Clichés CBED présentant des effets dynamiques : silicium (a) et superalliage CMSX-2 (b)

Ces modifications rendent plus difficile la localisation des lignes de HOLZ et donc la détermination des paramètres cristallins. Diverses solutions ont été proposées pour réduire les effets dynamiques. Tout d'abord, Il est possible de réduire l'influence des effets dynamiques en choisissant des axes de zone qui ne sont pas sensibles aux effets dynamiques et que l'on pourra alors considérer comme étant cinématiques [Zuo-1992, Rozeveld-1993, Krämer-1999]. Un exemple d'axe de zone utilisé pour l'étude du silicium est : [230], [340]. Par ailleurs, ces effets sont prévisibles à l'aide de la théorie dynamique. Il est donc possible d'apporter des corrections aux clichés simulés prenant ainsi en compte les variations induites par les effets dynamiques [Lin-1989, Mansfield-1993].

La réduction des effets dynamiques peut aussi être réalisée en utilisant le voltage effectif pour la simulation de clichés CBED [Zuo-1992, Tomokiyo-1994], le voltage effectif étant déterminé à partir d'un échantillon modèle dont les paramètres de maille sont parfaitement connus. La détermination du voltage effectif sera expliquée en détail au chapitre 2. Concernant la haute tension nominale utilisée pour la réalisation des clichés de diffraction, Uyeda a étudié son influence sur les effets dynamiques [Uyeda-1968]. Il en conclut qu'il est préférable de ne pas travailler avec de trop hautes tensions d'accélération car elles induisent plus d'effets dynamiques dans les clichés expérimentaux.

Les effets dynamiques sont presque toujours présents dans les clichés. Mais il est possible d'en limiter les effets en prenant quelques précautions particulières lors de la réalisation des clichés de diffraction.

I.3.3.2.3. Unicité des résultats

Lors de la détermination du tenseur des déformations, se pose le problème d'ambiguïté des solutions. Ceci a été observé par Rozeveld [Roseveld-1993], puis présenté et expliqué par Maier [Maier-1996]. Ce problème provient du fait qu'un même cliché CBED peut être simulé à partir de plusieurs combinaisons de paramètres de maille différents. L'existence de solutions multiples est une conséquence directe du fait que les clichés CBED reflètent la symétrie de l'axe de zone sous [Maier-

1996]. Certaines distorsions n'impliquent aucune modification de la symétrie du cliché de diffraction, c'est le cas par exemple des distorsions quadratiques dans la direction parallèle au faisceau incident. Considérons le cas d'une maille cubique (cas I du Tableau I- 2), celui d'une maille ayant subie une distorsion quadratique suivant la direction parallèle au faisceau incident [100] (Cas II du Tableau I- 2) et la même maille quadratique mais avec un angle α différent de 90° (Cas III du Tableau I- 2).

	a [nm]	b [nm]	c [nm]	α [°]	β [°]	γ [°]
Cas I	0.3650	0.3650	0.3650	90.00	90.00	90.00
Cas II	0.3600	0.3625	0.3625	90.00	90.00	90.00
Cas III	0.3600	0.3625	0.3625	89.52	90.00	90.00

Tableau I- 2 : Paramètres de maille définissant les cas I, II et III

Ces trois mailles sont différentes mais les simulations cinématiques représentées à la Figure I- 25 sont identiques. Ceci met en évidence le problème d'ambiguïté rencontré lors du traitement des données provenant de clichés CBED.

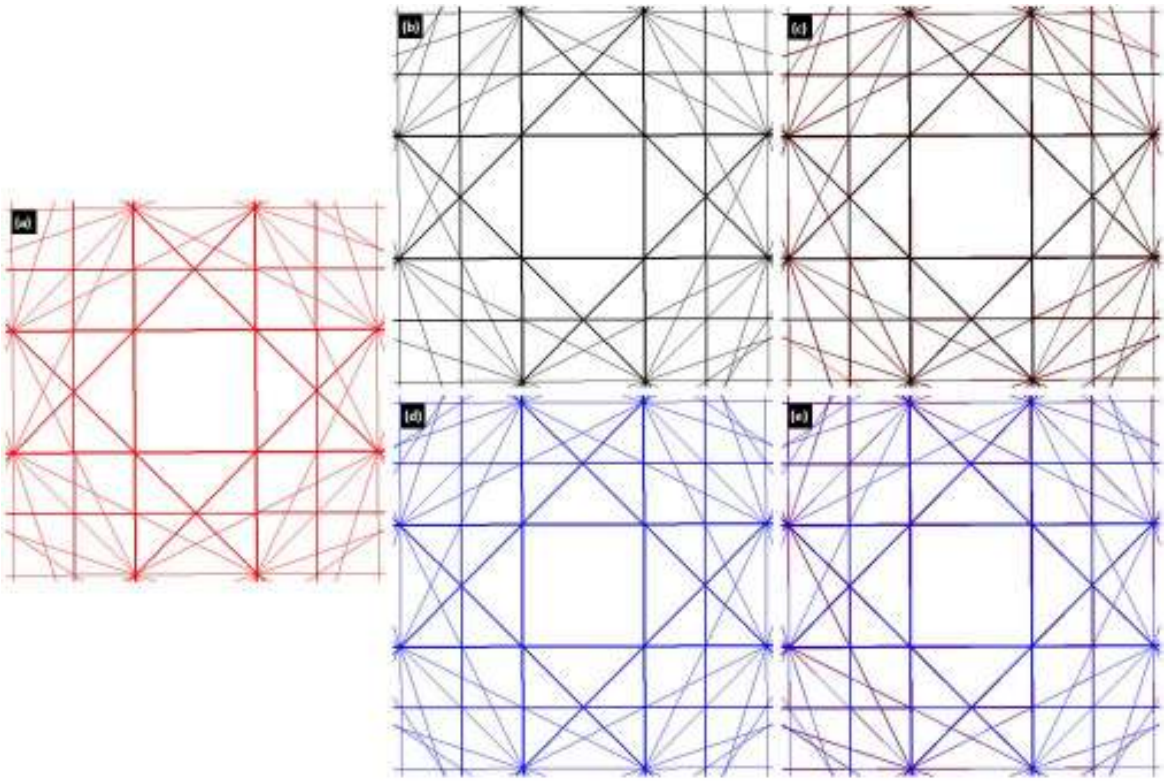


Figure I- 25: Clichés simulés cinématiquement suivant [100] à 200 kV pour le cas I (a), le cas II (b), le cas III (d) et la superposition du cliché cas I avec le cas II (c) et le cas III (e)

Les premières solutions à ce problème ont été proposées par Maier et al. [Maier-1996] selon deux approches différentes. La première consiste à utiliser différents clichés en axe de zone provenant de la même zone (en utilisant des angles d'inclinaison faibles) et de trouver des solutions communes à tous les clichés menant à une valeur unique. La seconde approche consiste à faire des hypothèses sur l'état de déformation de l'échantillon afin de réduire le nombre de variables à ajuster (déformation plane, …). En effet, chaque cliché de diffraction apporte au plus trois composantes du tenseur des déformations [Rozeveld-1993]. Plus récemment, Morawiec propose d'effectuer la détermination des

paramètres de maille en traitant simultanément plusieurs clichés provenant de la même zone mais réalisés à différents angles d'inclinaison [Morawiec-2005]. La contribution apportée par chaque cliché CBED est acceptable car ils proviennent tous de la même zone de l'échantillon et ils représentent des projections différentes de la même entité. Ces clichés doivent être réalisés à des angles de tilt assez éloignés les uns des autres pour obtenir des données plus fiables [Morawiec-2005]. Pour une estimation sans ambiguïté des composantes du tenseur des déformations, Morawiec fixe à trois le nombre minimum de clichés de diffraction qui doit être utilisé [Morawiec-2005 et 2006].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principales techniques expérimentales de détermination des déformations dans le domaine des matériaux ainsi que les échelles auxquelles elles sont associées. Lors de cette présentation, nous avons mis en avant le fait que la microscopie électronique en transmission est la seule technique permettant d'obtenir une résolution spatiale nanométrique. La détermination des paramètres cristallins est réalisée en utilisant la méthode de diffraction électronique en faisceau convergent, c'est pourquoi une description détaillée de cette méthode a été proposée dans ce chapitre. Elle va nous permettre de mieux comprendre l'étude qui sera menée dans la suite de cette thèse.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons les conditions expérimentales employées lors de notre étude ainsi que la chaîne de traitement des données depuis l'acquisition des clichés de diffraction jusqu'à l'obtention des valeurs des paramètres cristallins.

Références

[Auret-1979] F.D. Auret, C.A.B. Ball, H.C. Snyman, Thin Solid Films 61 (1979) 289

[Banhart-1994] F. Banhart, Ultramicroscopy 56 (1994) 233

[Balboni-1998] R. Balboni, S. Frabboni, A. Armigliato, Philos. Mag. A, Vol. 77 No. 1 (1998) 67-83

[Bauch 2000] J. Bauch, J. Brechbühl, H.J. Ullrich, Advances in X-ray Analysis 42 (2000) 471-481

[Bauch 2004] J. Bauch, St. Wege, M. Böhling, H.J. Ullrich, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 623-633

[Béché-2009] A. Béché, J.L. Rouvière, L. Clément, J.M. Hartmann, Applied Physics Letter 95 (2009) 123114

[Bevington-1989] P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", MC Graw-Hill, New York (1969)

[Bol'Shakov-1975] P.P. Bol'Shakov, D.M. Vasi'ev, Y.F. Titivets, Z. Lab. 41 (1975) 1099-1102

[Bunge-1996] H.J. Bunge, H. Klein, Z. Metallkd. 87 (1996) 465-475

[Chou-1994] C.T. Chou, S.C. Anderson, D.J.H. Cockayne, A.Z. Sizorski, M.R. Vaughan, Ultramicroscopy 55 (1994) 2375

[Chuvilin-2005] A. Chuvilin, U. Kaiser, Ultramicroscopy 104 (2005) 73-82

[Clément-2004] L. Clément, R. Pantel, L.F.Tz. Kwakman, Applied Physics Letters Vol. 85 No. 4 (2004) 651

[Colomban-1998] P. Colomban, Spectroscopie Raman des composites renforcés par des fibres à hautes performances (C, SiC…), in: Spectroscopie Raman en chimie et physique des matériaux, Ecole CNRS, 27 sept.-3 oct. 1998, Autrans, 16 p

[Cowley-1981] J.M. Cowley, Diffraction Physics, North-Holland, Amsterdam, 1981

[De Wolf-2003] I. De Wolf, V. Senez, R. Balboni, A. Armigliato, S. Frabboni, A. Cedola, S. Lagomarsino, Microelectronic Engineering 70 (2003) 425-435

[Deininger-1994] C. Deininger, G. Necker, J. Mayer, Ultramicroscopy 54 (1994) 15-30

[Duan-1992] X.F. Duan, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 324-326

[Duan-1995] X.F. Duan, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2247-2249

[Gergaud-2007] P. Gergaud, R. Pesci, S. Berveiller, Colloque SFμ-2007, Grenoble

[Houdellier-2006] F. Houdellier, C. Roucau, L. Clément, J.L. Rouvière, M.J. Casanove, Ultramicroscopy 106 (2006) 951-959

[Houdellier-2008] F. Houdellier, D. Jacob, M.J. Casanove C. Roucau, Ultramicroscopy 108 (2008) 295-301

[Hüe-2009] F. Hüe, M. Hÿtch, F. Houdellier, H. Bender, A. Clavarie, Applied Physics Letter (2009) 95

[Hÿtch-2008] M. Hÿtch, F. Houdellier, F. Hüe, E. Snoeck, Nature 453 (2008) 1086-1089

[Imura-1962] T. Imura, S. Weismann, J.J. Slade, ActaCryst. 15 (1962) 786-793

[Ji-2003] V. Ji, "Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes", Habilitation à Diriger des Recherches, 2003

[Klein-1994] H. Klein, N.J. Park, C.U. Nauer-Gerhardt, Z. Metallkd. 85 (1994) 574-580

[Kossel-1935] W. Kossel, V. Loeck, H. Voges, Z.f. Physik 94 (1935) 139-145

[Krämer-1999] S. Krämer, J. Mayer, Journal of Microscopy 194 Pt. 1 (1999) 2-11

[Krämer-2000] S. Krämer, J. Mayer, C. Witt, A. Weickenmeier, M. Rühle, Ultramicroscopy 81 (2000) 245-262

[Lin-1989] Y.P. Lin, D.M. Bird, R. Vincent, Ultramicroscopy 27 (1989) 233-240

[Lonsdale-1947] K. Lonsdale, Philos. Trans. R. Soc. London, A 240 (1947) 219

[Maier-1996] H.J. Maier, R.R. Keller, H. Renner, H. Mughrabi, A. Preston, Phylos. Mag. A, Vol. 74 No. 1 (1996) 23-43

[Mansfield-1993] J. Mansfield, D. Bird, M. Saunders, Ultramicroscopy 48 (1993) 1-11

[Maurice-2008] C. Maurice, R. Fortunier, Journal of Microscopy 230 (2008) 520-529

[Morawiec-2005] A. Morawiec, Philos. Mag, Vol. 85 No. 15 (2005) 1611-1623

[Morawiec-2006] A. Morawiec, Materials Science Forum, Vols. 524-525 (2006) 115-120

[Morawiec-2007-1] A. Morawiec, Ultramicroscopy 107 (2007) 390-395

[Morawiec-2007-2] A. Morawiec, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 618-622

[Morniroli-1995] J.P. Morniroli, D. Vankrieken, L. Winter, Electron Diffraction (université de Lille) 1995

[Morniroli-1998] J.P. Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle : applications aux défauts cristallins. Monographie de la société française de microscopie, 1998

[Morniroli-2007] J.P. Morniroli, Formation "Diffraction électronique appliquée à la caractérisation des matériaux", ENSCL, Lille 2007

[Ortner-1986-1] B. Ortner, Advances en X-Ray Analysis, 29 (1986) 113-118

[Ortner-1986-2] B. Ortner, Advances en X-Ray Analysis, 29 (1986) 387-394

[Paczkowski-2003] P. Paczkowski, M. Gigla, A. Kostka, H. Morawiec, Materials chemistry and physics 81 (2003) 233-236

[Pesci-2006] R. Pesci, K. Inal, S. Berveiller, E. Patoor, J.S. Lecomte, A. Eberhardt, Residual Stresses VII, Vol. 524-525 (2006) 109-114

[Pesci-2007] R. Pesci, K. Inal, S. Berveiller, E. Patoor, J.S. Lecomte, A. Eberhardt, 18ème Congrès Français de Mécanique – Grenoble août 2007

[Rozeveld-1992] S.J. Rozeveld, J.M. Howe, S. Schmauder, Acta Metal. et Mat. 40 (1992) S173-S193

[Rozeveld-1993] S.J. Rozeveld, J.M. Howe, Ultramicroscopy 50 (1993) 41-56

[Senez-2003] V. Senez, A. Armigliato, I. De Wolf, G. Carnevale, R. Balboni, S. Frabboni, A. Benedetti, J. of Appl. Phys. Vol. 94 No. 9 (2003) 5574-5583

[SIS@net] Soft Imaging System GmbH, Johann-Frane-Weg 39, 48149 Münster, Germany - www.soft-imaging.net

[Spessot-2006] A. Spessot, S. Frabboni, R. Balboni, A. Armigliato, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 253 (2006) 149-153

[Stadelmann-1987] P.A. Stadelmann, Ultramicroscopy 21 (1987) 131

[Stadelmann-2003] P. Stadelmann, Microsc. Microanal. **9** (2003) 60

[STREAM] STREAM Contract No. IST-1999-10341, http://stream.bo.cnr.it

[Tixier-1970] R. Tixier, C. Waché, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 219-250

[Treacy-1986] M.M.J. Treacy, J.M. Gibson, J. Vac Sci. Technil. B4 (1986) 1458

[Toda-2000] A. Toda, N. Ikarashi, H. Ono, Journal of Crystal Growth 210 (2000) 341-345

[Tomokiyo-1994] Y. Tomokiyo, S. Matsumura, T. Okuyama, T. Yasunage, N. Kuwano, K. Oki, Ultramicroscopy 54 (1994) 276-285

[Troost-1993] K.Z. Troost, P. van der Sluis, D.J. Gravesteijn, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1110

[Usada-2003] K. Usada, T. Numata, T. Tezuka, N. Sugiyama, Y. Moriyama, S. Nakaharai, S. Takagi, IEEE International SOI Conference Proceeding (2003) 138

[Usada-2005] K. Usada, T. Numata, S. Takagi, Material Science in Semiconductor Processing 8 (2005) 155-159

[Uyeda-1968] R. Uyeda, Acta Cryst. A24 (1968) 175-181

[Vanhellemont-1995] J. Vanhellemont, K.G.F. Janssens, S. Frabboni, P. Smeys, R. Balboni, A. Armigliato, MRS Symp. Proc. Vol. 405 ed. by S.M. Prokes et al. (Pittsburgh, PA, 1995) 435

[Villert-2009] S. Villert, C. Maurice, C. Wyon, R. Fortunier, J. of Microscopy 233 (2009) 290-301

[Völkl-1998] R. Völkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, Scripta Mater. Vol. 38 No. 6 (1998) 893-900

[Wilkinson-1996] A.J. Wilkinson, Ultramicroscopy 62 (1996) 237-247

[Wilkinson-2006] A.J. Wilkinson, G. Meaden, D.J. Dingley, Ultramicroscopy 106 (2006) 307-313

[Wittmann-1998] R. Wittmann, C. Parzinger, D. Gerthsen, Ultramicroscopy 70 (1998) 145-159

[Wittmann-2000] R. Wittmann, P. Kruse, M. Frauenkron, D. Gerthsen, Phil. Mag. A80 (2000) 2215-2232

[Yamazaki-2006] T. Yamazaki, T. Isaka, K. Kuramochi, I. Hashimoto, K. Watanabe, Acta Cryst. A62 (2006) 201-207

[Zuo-1992] J.M. Zuo, Ultramicroscopy 41 (1992) 211-223

Chapitre 2

Conditions expérimentales

Dans ce second chapitre, nous abordons dans un premier temps les conditions d'acquisition des clichés CBED et nous expliquons les raisons qui nous ont conduit à les choisir. Ensuite, nous définirons le protocole de traitements des données associé au logiciel TEM*Strain* pour l'obtention des valeurs de paramètres cristallins. Et enfin, nous procéderons à une présentation des matériaux étudiés ainsi qu'aux moyens employés pour leur préparation.

II.1. Conditions utilisées en microscopie électronique en transmission

Le microscope utilisé pour la réalisation des clichés est un modèle CM200 Philips équipé d'une cathode LaB_6. Les clichés ont été réalisés à une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope n'est équipé d'aucun filtre en énergie. Les échantillons ont été installés sur un porte-objet double inclinaison modèle 636 Gatan. Ce porte-objet peut être refroidi par de l'azote liquide et ainsi atteindre une température de travail de l'ordre de 93K.

Les clichés sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD slowscan (1024x1024 pixels) Gatan placée au dessus de l'écran phosphorescent. Cette caméra est réglée en binning de deux menant à une résolution finale de 512x512 pixels. Le binning améliore l'identification des lignes de hauts indices, mais réduit la résolution de l'image. La caméra est refroidie par effet Peltier à une température d'environ 253K pour réduire le bruit thermique. Le gain a été réglé à chaque séance, et parfois plusieurs fois pendant la même séance, pour s'assurer d'être dans les meilleures conditions d'acquisition des clichés de diffraction.

La suite de ce paragraphe traitera plus précisément de la sélection des conditions expérimentales employées lors de cette étude.

II.1.1. Choix des conditions d'acquisition des clichés de diffraction

Une tension d'accélération nominale de 200 kV a été utilisée pour l'acquisition de tous les clichés pendant cette thèse (en mode image et diffraction). Cette haute tension nominale présente l'avantage d'être adaptée pour l'étude de nombreux matériaux, notamment les matériaux métalliques nécessitant un faisceau d'électrons un peu plus énergétique que pour les semi-conducteurs. De plus, l'étude des dislocations nécessite de travailler dans des zones assez épaisses de l'échantillon car dans les zones fines de l'échantillon la répartition des dislocations n'est pas représentative de l'état du matériau parce qu'une partie des dislocations se sont annihilées en surface.

Les clichés de diffraction en faisceau convergent ont été réalisés dans le mode Nanoprobe. Ce mode permet d'obtenir de très petites tailles de spot et de travailler avec un faisceau très convergent. Typiquement, les tailles des spots utilisés ont été de 5 et 10 nm. L'intérêt de ces petites tailles de spot est de minimiser le volume diffractant et ainsi d'obtenir une information très locale sur le matériau. De plus, le volume diffractant étant très petit, la variation d'épaisseur est considérée nulle.

Le choix de la longueur de chambre pour l'acquisition des clichés de diffraction a été fait en prenant en compte différents facteurs. Tout d'abord, elle doit être assez importante pour observer les lignes de HOLZ de hauts indices. Mais ces lignes doivent rester nettes et se détacher du bruit de fond présent dans le cliché CBED ce qui écarte les longueurs de chambre les plus grandes. Ensuite, plus la longueur de chambre utilisée est grande, plus la longueur des lignes présentes sur le cliché de diffraction sera courte et donc leur localisation perdra en précision (une ligne courbe à faible longueur de chambre apparaîtra droite à partir d'une certaine longueur de chambre). Différentes longueurs de chambre ont été testées expérimentalement (Figure II- 1).

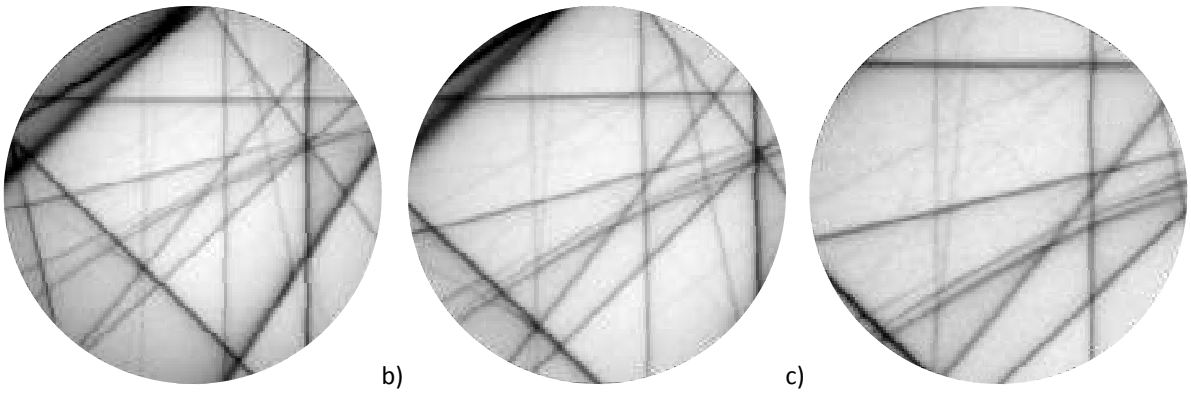


Figure II- 1: Clichés CBED sur Ti-Al à Tamb aux longueurs de chambre de 850 mm (a), 1160 mm (b) et 1600 mm (c)

Comme le montre la figure précédente, la longueur de chambre de 850 mm ne donne pas accès à des lignes de HOLZ d'aussi hauts indices que pour les longueurs de 1160 et de 1600 mm. De plus, l'augmentation de la longueur de chambre de 1160 mm à 1600 mm n'améliore ni la qualité ni le nombre des lignes. Les lignes deviennent plus diffuses à 1600 mm rendant plus difficile leur localisation. La longueur de chambre 1160 mm représente un bon compromis : (nombre de lignes présentes)/(lignes de hauts indices) pour notre étude. Cette longueur pouvant bien sûr être adaptée en fonction des différents matériaux et conditions rencontrés.

Le diamètre de diaphragme condenseur C2 influe sur le demi-angle de convergence α du faisceau d'électron (plus C2 est grand, plus l'angle sera ouvert). Si l'angle de convergence utilisé est trop grand, les clichés de diffraction acquis sont des clichés de Kossel. Ils présentent une moins bonne qualité d'image du fait de l'élargissement de la zone diffractante due aux aberrations de sphéricité. Cette augmentation de la zone diffractante mènera à une incorporation des effets associés à la variation d'épaisseur ou à la présence de défauts cristallins dans les clichés de diffraction. Le diamètre de C2 n'a donc pas été pris maximal. Le choix du diamètre a été effectué de manière expérimentale en enregistrant des clichés de diffraction avec différentes tailles de C2. Ces tests ont mis en évidence une meilleure qualité de clichés avec le C2 de diamètre 100 µm. Ce diamètre mène à une convergence optimale du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon. De plus, une taille réduite de diaphragme C2 permet de conserver seulement les électrons les plus paraxiaux et de ne pas utiliser ceux qui s'écartent trop de l'axe du faisceau d'électrons, car ceux-ci conduisent à des aberrations sphériques.

En ce qui concerne le réglage de la mise au point de la lentille diffraction Eyidi et al. ont remis en cause le réglage de l'illumination parallèle suivant la méthode consistant à insérer le diaphragme de sélection d'aire et à régler la lentille condenseur pour obtenir les spots de diffraction les plus petits

[Eyidi-2006]. En effet, cette procédure permet d'approcher les conditions d'illumination parallèle, mais il est possible de les régler plus finement.

Lorsque les électrons traversent les lentilles magnétiques, leur trajectoire devient hélicoïdale conduisant à une inclinaison relative des électrons par rapport à l'axe optique dans le plan objet. Cette inclinaison est appelée : angle de cisaillement. L'inclinaison totale peut être obtenue en additionnant vectoriellement l'angle de cisaillement à l'angle de convergence. Cet angle total est dépendant de la distance à l'axe optique et du champ magnétique. Les spots de diffraction restent petits même pour des angles de cisaillement non nuls.

Toujours dans le même article, ces auteurs proposent une méthode pour obtenir une illumination parallèle. Le réglage s'effectue sur une partie de l'échantillon présentant des lignes d'égales inclinaisons ; en faisant varier l'excitation de la lentille condenseur les lignes d'égale inclinaison se rapprochent ou bien s'écartent les unes des autres. Les conditions d'illumination parallèle sont obtenues lorsque l'espacement sera maximum. Lorsque ces conditions sont obtenues, le mode diffraction en sélection d'aire est sélectionné pour effectuer le réglage du focus diffraction en fonction de la netteté des spots de diffraction. Le focus diffraction ainsi réglé servira à l'acquisition des clichés CBED.

Les courants de lentille sont sauvegardés et serviront par la suite à se replacer dans les mêmes conditions pour toutes les études.

II.1.2. Porte-objet refroidi

Le microscope utilisé pour cette étude ne disposant pas de filtre en énergie, les clichés réalisés à température ambiante présentent un fond continu qui rend difficile la localisation des lignes de HOLZ de hauts indices (les lignes les plus fines). Une solution pour réduire cet effet est de travailler à basse température en utilisant un porte-échantillon refroidi par azote liquide ou par hélium liquide. Ce refroidissement améliore nettement la qualité des clichés expérimentaux en rendant les lignes plus nettes et en limitant la contamination due au faisceau d'électrons [Steeds-1979]. Cet effet est très nettement visible sur les clichés expérimentaux présentés ci-dessous (Figure II- 2)

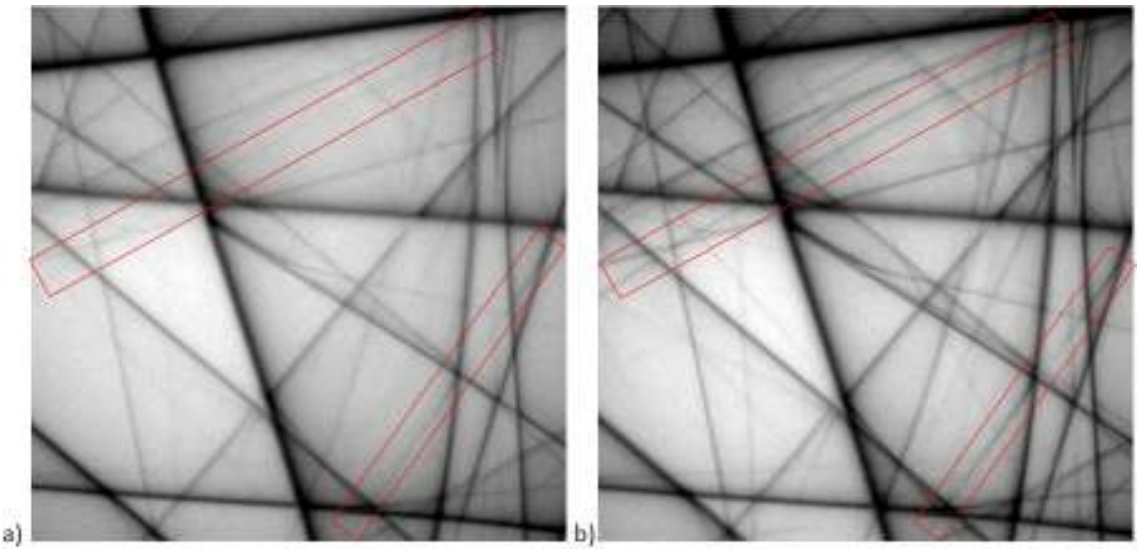


Figure II- 2: Clichés CBED sur Ti-Al avec une longueur de chambre de 1160 mm à température ambiante (a) et 93K (b)

On distingue à basse température des lignes qui n'apparaissaient pas à température ambiante (encadrées en rouge sur la figure précédente), les lignes sont moins diffuses ce qui améliore la qualité du cliché de diffraction et autorise une localisation précise des lignes.

Pour cette étude un porte-objet double inclinaison refroidi à l'azote liquide modèle 636 de marque Gatan a été utilisé pour la réalisation des clichés à basse température (proche de 93 K). L'emploi de ce type de porte-objet présente quelques désavantages dont il faut tenir compte. Le premier est dû au refroidissement de l'échantillon : les différentes pièces constituant le porte-objet ainsi que l'échantillon vont être soumis à une contraction dépendant de leur coefficient de dilatation. Cela se traduit pour l'échantillon par une variation des paramètres cristallins (LPs). Le traitement des données nécessite la connaissance des coefficients de dilatation (CTE : Coefficient of Thermal Expansion) pour estimer les LPs théoriques à la température d'analyse. Ces coefficients sont connus pour de nombreux matériaux. La mise en œuvre du dispositif de refroidissement est assez longue, il nécessite une heure de préparation (refroidissement + stabilisation de la température). Les autres inconvénients proviennent du dewar. Son remplissage en azote liquide limite les angles de tilt à ±25° en alpha. De plus, le dewar doit être dans des conditions particulières (zéolithes régénérées et vide suffisant dans le dewar) pour avoir une bonne stabilité de la température ainsi que de la surface de l'azote liquide dans le dewar. Si cette surface n'est pas stable, elle entraine des vibrations de l'échantillon au travers de la canne du porte échantillon. Ces vibrations peuvent se produire malgré le système de couplage anti-vibration entre la canne et le dewar (Figure II- 3).

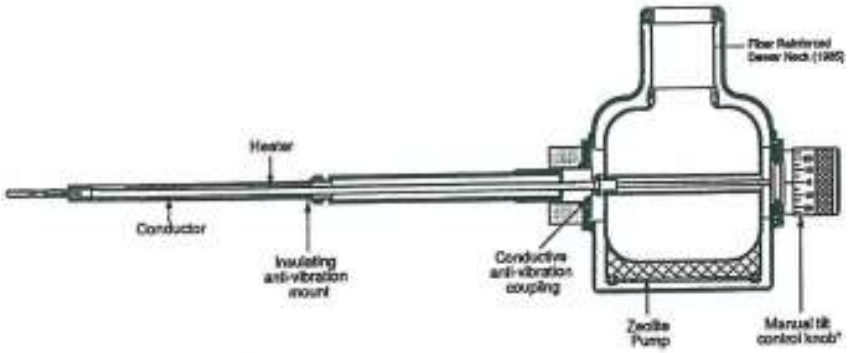


Figure II- 3: Schéma de coupe d'un double tilt refroidi (source Gatan)

En conclusion, malgré ces quelques désavantages, l'utilisation d'un porte-objet refroidi présente un grand intérêt pour l'étude des lignes de HOLZ et compense l'absence d'un filtre en énergie. La diminution du bruit de fond permet d'avoir accès à des lignes de hauts indices qui n'étaient pas visibles à température ambiante et aussi d'améliorer la netteté des lignes avec une meilleure localisation de ces dernières.

II.1.2. Coefficients de dilatation

Lorsque qu'un matériau est soumis à des variations de température, il subit une dilatation qui peut être une contraction ou bien un allongement. Ce changement de longueur en fonction de la variation de température peut être calculé pour les matériaux cristallins cubiques de la manière suivante : $\Delta L = \alpha . L_0 . \Delta T$ avec $\Delta T = T - T_0$, où ΔL est la variation de longueur, α le coefficient de dilatation thermique, L_0 la longueur considérée et ΔT la variation de température entre la température considérée T et la température initiale T_0. La longueur après dilatation (L) est définie comme suit : $L = L_0 . (1 + \alpha . \Delta T)$. Pour les matériaux présentant des coefficients de dilatation anisotropes : les coefficients de dilatations varient suivant les différentes directions. C'est pour cela que leur dilatation est décrite à l'aide d'un tenseur symétrique d'ordre deux :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} = \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} = \alpha_{13} & \alpha_{32} = \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \qquad \text{(II.1)}$$

Dans le cas de cristaux quadratiques (par exemple l'intermétallique Ti-Al) les composantes $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$ sont nulles et la dilatation thermique est décrite par $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ suivant les directions cristallographiques *a*, *b*, *c* du matériau.

Le coefficient de dilatation thermique peut être constant sur certaines plages de température mais ce n'est pas toujours le cas comme le montre la Figure II- 4.

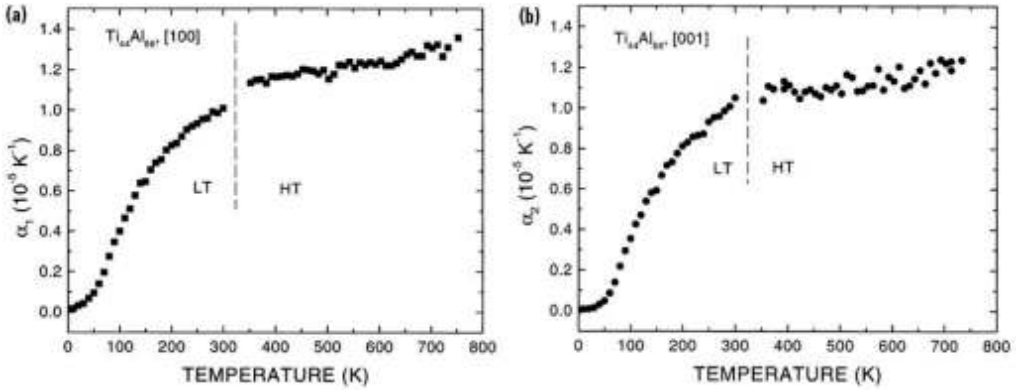


Figure II- 4: Évolution du coefficient de dilation thermique en fonction de la température pour la phase γ d'un alliageTi_{44}-Al_{56} suivant les directions [100] (a) et [001] (b) [He-1997]

Dans le cas de figure où α est dépendant de la température, le paramètre de maille à la température T est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$L(T) = exp\left[\int_{T_0}^{T} \alpha(T) dT + \ln\left(L(T_0)\right)\right] \qquad \text{(II.2)}$$

$L(T)$, $L(T_0)$ les valeurs du LP à la température considérée et à la température initiale, $\alpha(T)$ est la fonction polynomiale approximant la courbe représentant les coefficients de dilatation en fonction de la température. Les différentes étapes du calcul sont données dans l'annexe A.

Les coefficients de dilatation thermique sont déterminés de différentes manières. La dilatométrie et la diffraction des rayons X représentent les deux principales techniques expérimentales auxquelles peuvent s'adjoindre les calculs ab-initio pour une étude théorique. De nombreuses données existent pour les températures supérieures à 273 K alors que l'on en recense beaucoup moins pour la plage de températures s'étendant de 0 à 273 K. Les matériaux étudiés lors de cette thèse bénéficient de données expérimentales et/ou théoriques pour les coefficients de dilatation thermique sur des plages de températures correspondant à nos essais.

II.1.3. Choix de l'axe de zone

Les études classiques pour la détermination des déformations par CBED sont effectuées sur des axes de zone sélectionnés en fonction de leurs qualités, i.e. ils ne présentent que peu ou pas d'effets dynamiques et sont accessibles facilement dans l'espace réciproque. Une fois ces axes de zone définis, une pré-étude est effectuée pour déterminer un facteur correctif des effets dynamiques ainsi que pour déterminer les lignes de HOLZ les plus sensibles aux variations des LPs. Cette étude préalable n'est valable que pour un axe de zone particulier provenant d'un matériau.

L'approche précédente est difficilement applicable dans le cadre de notre étude. Tout d'abord parce que le nombre d'axes de zone utilisables dans l'espace réciproque est limité, ce qui nuit à l'approche en clichés multiples. Et ensuite, une pré-étude de chaque axe de zone demanderait beaucoup de temps. En effet, cette thèse n'étudie pas seulement un matériau mais trois (Si, MC2, Al). En outre, l'approche que nous tentons de développer doit permettre l'étude de n'importe quel matériau sans avoir besoin de recherches préalables (choix des axes de zone, étude dynamique, …). Pour ces raisons, notre étude repose sur la réalisation de clichés de diffraction hors axe de zone, ce qui permet d'acquérir de nombreux clichés et de donner la possibilité de choisir la zone d'acquisition.

La sélection de la zone d'acquisition des clichés de diffraction est empirique et se fait visuellement. Les conditions néfastes pour l'utilisation des clichés sont liées aux effets dynamiques qui affectent la position de certaines lignes de HOLZ par rapport à leur position prédite cinématiquement. Les zones étudiées seront donc choisies éloignées des axes de zones où les effets dynamiques sont importants, elles devront présenter une densité suffisante de lignes de HOLZ de hauts indices (les plus sensibles aux variations des LPs) et peu de lignes de bas indices. Ceci nous permettra d'obtenir des clichés pouvant être considérés comme étant libres d'effets dynamiques. Ce point est important car il simplifie grandement le reste de l'étude. Un cliché ne présentant aucun effet dynamique ne nécessite pas d'être corrigé dynamiquement par l'utilisation d'une haute tension effective, nous pourrons donc utiliser la haute tension actuelle.

Une vérification de la présence ou non d'effets dynamiques peut être effectuée par simulation dynamique des clichés de diffraction.

II.1.4. Épaisseur de l'échantillon

L'épaisseur de la lame mince est une variable expérimentale très importante lors de la détermination des LPs par CBED. La qualité des clichés de diffraction est dépendante de l'épaisseur de la zone étudiée. Pour des échantillons trop fins, les lignes de HOLZ sont larges, diffuses (leur intensité diminue) et tendent à disparaître. En outre, des lames minces trop fines auront tendance à se replier sur elle même au voisinage du trou et un effet de courbure de la lame peut se produire introduisant des contraintes supplémentaires dans le matériau [Houdellier-2008]. Pour des épaisseurs trop importantes, la diffusion diffuse affecte la qualité des lignes [Jones-1977] et elles ne sont plus exploitables pour la détermination des LPs.

Jones et al. concluent que pour les conditions de leur étude (silicium suivant <111> à 100 kV) l'épaisseur maximale utilisable est de 350 nm et la minimale de 75 nm. Les travaux de Ecob et al. définissent la plage d'épaisseur exploitable comme s'étendant de trois à huit fois la valeur de la distance d'extinction du matériau étudié [Ecob-1981]. Cette considération prend donc en compte par le biais de la distance d'extinction du matériau utilisé, la longueur d'onde des électrons ainsi que la diffraction associée.

Le second point pour lequel l'épaisseur est importante concerne la simulation dynamique des clichés de diffraction. En effet, les effets dynamiques sont dépendants de l'épaisseur de la zone étudiée. L'effet de l'épaisseur est visible sur la figure suivante où le même cliché de diffraction a été simulé dynamiquement à l'aide du logiciel TEM*Strain* pour différentes épaisseurs (Figure II- 5).



Figure II- 5: Clichés de diffraction Si <6 3 14> simulés dynamiquement pour différente épaisseurs: (a) 100nm, (b) 200 nm, (c) 400nm

La comparaison des différents clichés de diffraction de la figure précédente met en évidence l'effet de l'épaisseur dans la simulation dynamique de clichés de diffraction. Il est donc nécessaire de connaître précisément l'épaisseur de la zone investiguée. La détermination des épaisseurs a été réalisée d'après la méthode présentée par Philips [Philips-Epaisseur], elle repose sur l'acquisition d'un cliché CBED en condition deux ondes.

II.1.5. Haute tension (HT)

Lors de l'utilisation des termes "haute tension ou voltage", il est nécessaire de donner une définition précise de chaque type de haute tension (ou voltage) accessible dans un MET. On peut donc définir les hautes tensions suivantes :

- ***La haute tension nominale (E_{nom}) :*** elle correspond à la consigne donnée au niveau de l'écran de contrôle du MET. Cette valeur est théorique et peut varier au cours du temps. Elle est dépendante du microscope, de la cuve HT, et de l'environnement (température, champs électromagnétique et acoustique dans la pièce).
- ***La haute tension actuelle (E_{act})*** : elle correspond à la valeur réelle de la haute tension utilisée [Rao-2008] ; c'est-à-dire qu'elle tient compte des diverses variations pouvant se produire lors de essais. Elle est utilisée pour simuler les clichés de diffraction en condition cinématique.
- ***La haute tension effective (E_{eff})*** : Elle prend en compte les effets dynamiques créant un décalage entre les lignes expérimentales et leur simulation cinématique [Lin-1989, Zuo-92, Tomokiyo-94]. Son utilisation pour la simulation de clichés de diffraction nous place dans des conditions de diffraction dites quasi-cinématiques.

La haute tension, qui nous intéressera pour la détermination des LPs est la haute tension actuelle.

La haute tension est un facteur important lors de la détermination des déformations par CBED et différents points nécessitent d'être expliqués :

- la relation existant entre les variations de la haute tension et leur influence sur la détermination des LPs
- les variations de la haute tension actuelle au cours du temps
- la détermination de la haute tension actuelle
- la haute tension effective

Ces points seront abordés dans les paragraphes suivants.

II.1.5.1. Effet de la haute tension sur la détermination des LPs

Des changements dans les LPs impliquent un décalage des lignes de HOLZ dans le disque transmis. Mais ces décalages ne sont pas uniquement liés aux variations de LPs, les variations de haute tension produisent le même effet.

Pour une variation Δa du LP, un changement dans la position des lignes de diffraction (définie par $\Delta\theta$) est d'autant plus important que l'angle de Bragg est grand. Cette relation implique que les lignes de HOLZ sont très sensibles à la déformation.

Considérons la différenciation de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\, sin\, \theta_B = \lambda \qquad \text{(II.3)}$$

Pour un angle θ_B constant, on obtient :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \qquad \text{(II.4)}$$

Pour un cristal cubique de LP a on en déduit donc que :

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta E}{2E} \qquad \text{(II.5)}$$

Les variations de haute tension nominale influent sur la position des lignes de HOLZ de la même manière qu'une variation de LP [Rackham-1974].

Les changements de position des lignes de HOLZ sont mesurables pour des variations de voltage de l'ordre de 100 V [Tomokyio-94], ceci est visible sur les clichés de diffraction simulés de la Figure II- 6.

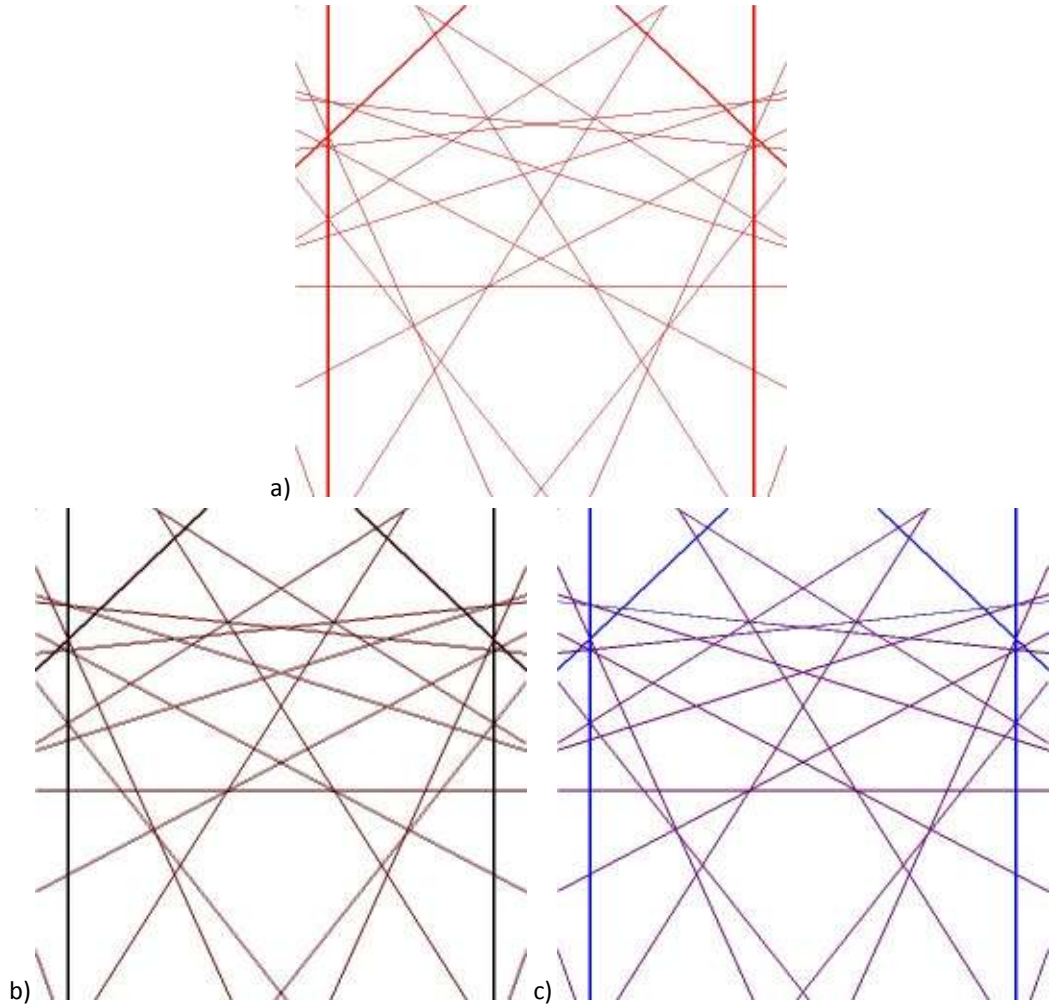


Figure II- 6: Simulations cinématiques de clichés CBED de silicium suivant [230] à une longueur de chambre de 1160 mm pour une tension d'accélération (a) de 200kV (rouge), (b) superposition des clichés à 199 kV (noir) et 200 kV (rouge) et (c) superposition des clichés à 198 kV (bleu) et 200 kV (rouge)

Il est donc nécessaire de connaître la valeur de la haute tension actuelle ainsi que ses variations pour ne pas les confondre avec des variations des LPs.

II.1.5.2. Variations de la haute tension actuelle au cours des essais

La haute tension n'est pas stable au cours du temps, elle est soumise à des variations. Le fabricant (FEI) estime la variation comme étant égale à 1 ppm par 10 min, i.e. 0.2 V pour une haute tension nominale de 200 kV. Une mesure des variations a été réalisée lors de cette étude. Il est possible d'avoir accès à une tension de retour mesurable au niveau de la cuve génératrice de la haute tension.

Cette tension de retour est comprise entre 0 et 8 V et permet à partir d'une échelle de correspondance (Tableau II- 1) de déterminer la haute tension de retour associée.

Haute tension [kV]	Tension de retour [V]
20	0.80
40	1.60
80	3.20
120	4.80
160	6.40
200	8.00

Tableau II- 1: Correspondance courant de retour/haute tension de retour (Documentation Philips CM200)

Cette haute tension de retour n'est en aucun cas le voltage actuel au niveau du MET. Mais ses variations sont identiques à celles de la haute tension actuelle.

Lors d'une séance d'essais, le courant de retour a été enregistré à l'aide d'un voltmètre capable de mesurer une tension à 0.0001 V près. Les résultats obtenus après conversion sont représentés sur le graphique suivant (Figure II- 7)

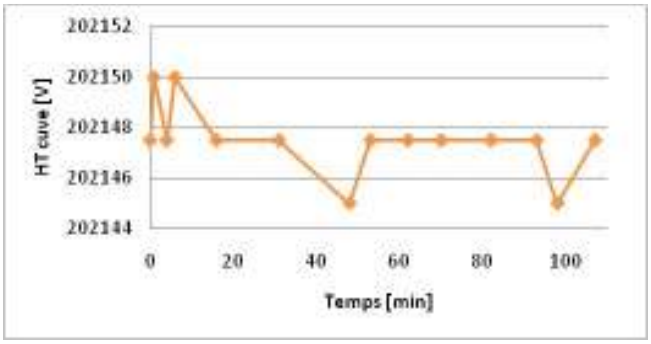


Figure II- 7: Évolution du courant de retour durant les essais

La variation est d'au maximum 5 V sur la période des essais, soit 0.0025 % de la haute tension nominale (200 kV). Elle est très supérieure à celle donnée par le constructeur (x25). Nous verrons dans la suite de cette étude si de telles variations influencent les résultats ou non.

II.1.5.3. Détermination de la haute tension actuelle

La haute tension actuelle est employée pour la simulation des clichés de diffraction en condition cinématique. Ces clichés serviront à la détermination des LPs par comparaison avec les clichés expérimentaux. Comme nous l'avons vu au paragraphe II.1.4.1., la haute tension est liée aux LPs par la relation $\Delta a/a = -\Delta E/2E$. Sa détermination est faite à partir d'un échantillon dont les LPs sont parfaitement connus. Le plus souvent du silicium haute pureté non contraint provenant de la microélectronique.

La détermination expérimentale la haute tension actuelle sera abordée dans les paragraphes suivants.

II.1.5.4. Détermination de la haute tension effective

Lors de la simulation cinématique des clichés CBED et leur comparaison aux clichés expérimentaux, un décalage dans les lignes de HOLZ peut exister entre certaines lignes simulées et expérimentales. Ce phénomène se produit dans des zones affectées dynamiquement où ces effets ne sont pas pris en compte par la théorie cinématique. Lin et al. ont été les premiers à proposer d'inclure une correction dynamique dans les simulations cinématiques par l'utilisation d'une haute tension dite effective [Lin-1989]. Cette haute tension effective est dépendante de la composition du matériau, de l'axe de zone étudié et son estimation n'est valable que pour les lignes provenant de la même zone de Laue (FOLZ ou SOLZ) [Lin-1989]. Son utilisation pour la simulation de clichés de diffraction nous place dans des conditions quasi-cinématiques. Sa détermination doit être effectuée sur le même échantillon non contraint que celui dont on veut déterminer les LPs ainsi que pour le même axe de zone que celui utilisé lors de l'acquisition des clichés de diffraction. Les conditions nécessaires de cette approche sont trop limitantes pour notre étude, où le traitement des données repose sur des clichés multiples en dehors des axes de zone et provenant de n'importe quel endroit du réseau réciproque. C'est pour ces raisons ainsi que le choix particulier de la zone d'étude, que la haute tension effective n'a pas été employée dans notre étude. Les clichés étant choisis exempts d'effets dynamiques, il n'est pas nécessaire de leur appliquer une correction dynamique en utilisant une haute tension effective.

II.2. Les logiciels utilisés

Lors de cette étude deux logiciels ont été utilisés pour le traitement des données provenant des clichés de diffraction. Le premier, Euclid's Phantasies, permet la détermination des orientations. Et le second, TEM*Strain*, pour l'estimation de la haute tension actuelle et le calcul des déformations.

II.2.1. Euclid's Phantasies

Le logiciel Euclid's Phantasies (EP) a été développé par Fundenberger et al. [Fundenberger-2003] au sein du Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM) de Metz. Ce logiciel détermine l'orientation d'un cristal à partir d'un cliché de diffraction constitué de lignes de Kikuchi.

EP est applicable à tout type de matériaux dont les caractéristiques cristallines sont connues (groupe de symétrie, position des atomes, …). La détermination de l'orientation est réalisée à partir d'un cliché de diffraction à faible longueur de chambre (320 mm). Si une meilleure précision est nécessaire, il est possible de travailler avec des clichés pris à plus grande longueur de chambre (1600 mm ou plus). L'orientation du cristal est donnée par les angles d'Euler ou en axe de zone dans le repère échantillon (Figure II- 8).

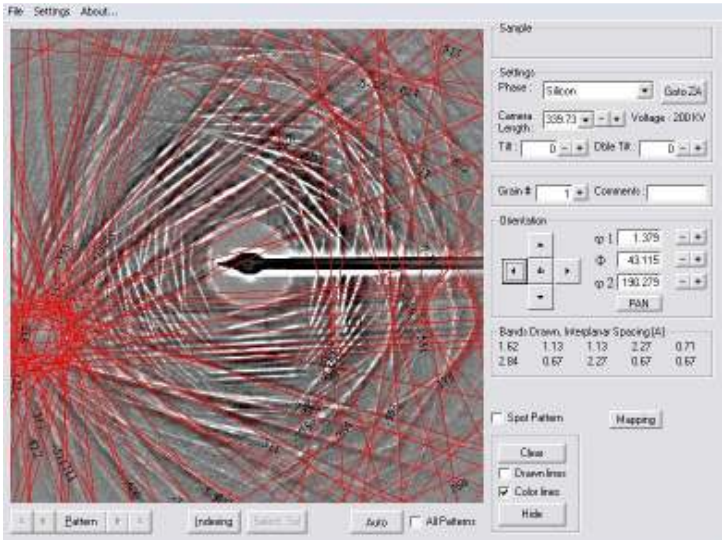


Figure II- 8: Exemple de détermination d'orientation sur du silicium (CL320) hors axe de zone

L'orientation ainsi déterminée sera utilisée dans TEM*Strain* pour les simulations cinématique et dynamique des clichés de diffraction.

Une fois l'orientation du cristal déterminée, il est possible de générer une carte du réseau réciproque permettant de sélectionner les zones à étudier (Figure II- 9). Cette carte est utilisée pour faire une pré-étude des zones présentant un intérêt. Lorsque ces zones ont été localisées en tilt alpha et beta, il ne reste plus qu'à rentrer les coordonnées dans le MET pour se placer sur la zone d'intérêt et acquérir les clichés de diffraction.

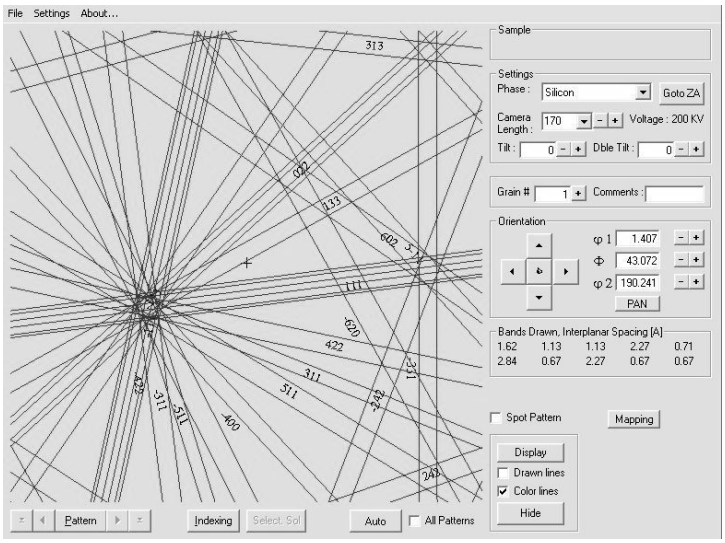


Figure II- 9: Utilisation d'EP comme d'une carte de déplacement

Euclid's Phantasies intègre aussi une fonction d'aide à la caractérisation des dislocations. Cette aide fait figurer les orientations satisfaisant la condition **g.b**=0 pour des vecteurs de Burgers possibles.

Le logiciel détermine n'importe quelle orientation dans le réseau réciproque que ce soit en axe de zone ou hors axe de zone. Le positionnement hors axe de zone est le plus utilisé lors de notre étude, car il permet d'enregistrer plus facilement des clichés multiples provenant de la même zone de l'échantillon sans trop l'incliner. Les orientations serviront de données d'entrée du logiciel TEM*Strain* pour la simulation des clichés de diffraction (cinématique et dynamique).

II.2.2. TEM*Strain*

Le logiciel TEM*Strain* (Figure II- 10) a été développé par Adam Morawiec [Morawiec-2007] pour permettre de déterminer les paramètres cristallins par CBED. Basé sur l'approche KLEBS, ce logiciel permet aussi de travailler en utilisant l'approche multi-clichés pour la détermination sans ambiguïté des paramètres cristallins.

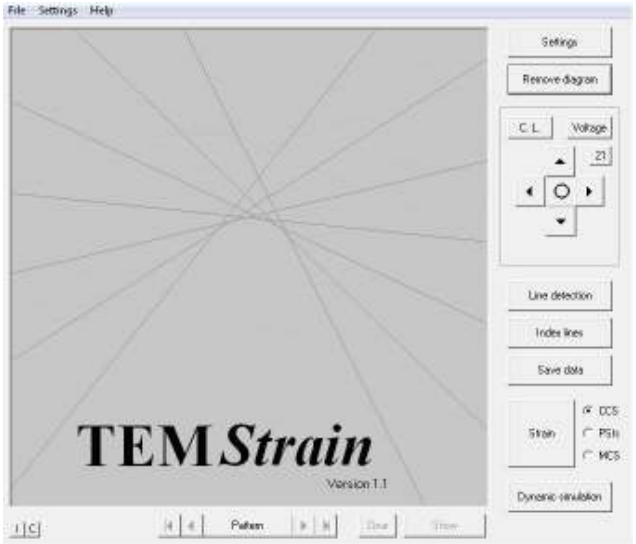


Figure II- 10: Interface utilisateur du logiciel TEMStrain

La détermination des LPs d'un matériau passe par différentes étapes. La première est la détermination de la haute tension actuelle. La seconde étape est la détermination du tenseur des déformations à l'aide de l'approche cinématique. Cette approche est préférée à l'approche dynamique car elle est beaucoup plus rapide en temps de traitement des données. L'approche dynamique pourra, quant à elle intervenir à la fin du processus de détermination pour mieux comprendre certaines modifications des clichés de diffraction cinématique.

Ces différentes étapes seront abordées et présentées dans la suite de ce chapitre.

II.2.2.1. Détermination de la haute tension actuelle et des LPs

Comme nous l'avons vu précédemment (§II.1.4.1), les LPs et la haute tension sont reliés par la relation (II.5). Ainsi, il est possible de déterminer la haute tension actuelle si les LPs sont connus. A l'inverse, les LPs sont déterminables si l'on utilise une valeur connue pour la haute tension actuelle.

D'un point de vue expérimental, la détermination de E_{act} s'effectue en traitant des clichés CBED provenant d'un matériau non déformé dont les LPs sont parfaitement connus. Une fois la haute tension actuelle déterminée, elle servira de donnée d'entrée pour la simulation cinématique des clichés de diffraction.

La première partie du traitement des données consiste à simuler cinématiquement les clichés de diffraction correspondant aux différents clichés de diffraction expérimentaux. Pour ce faire, TEM*Strain* a besoin de différentes données d'entrée provenant du matériau étudié et des conditions d'acquisition des clichés CBED. Ces données sont listées dans le tableau suivant (Tableau II- 2) :

<table>
<tr><th></th><th>Détermination de la haute tension actuelle</th><th>Détermination des LPs</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Données expérimentales</td><td>Haute tension nominale</td><td>Haute tension actuelle</td></tr>
<tr><td colspan="2">- Orientation de l'échantillon dans le repère du microscope
- Angles de tilt (α et β)associés à chaque cliché de diffraction
- Longueur de chambre utilisée pour l'acquisition des clichés
- Rotation magnétique associée aux clichés de diffraction</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Données matériau</td><td colspan="2">Définition de la maille élémentaire</td></tr>
<tr><td>LPs connus</td><td>LPs approchés</td></tr>
</table>

Tableau II- 2: Données d'entré pour la détermination de Eeff et des LPs

Lorsque les clichés ont été simulés cinématiquement, ils sont superposés aux clichés expérimentaux et ajustés manuellement jusqu'à obtention d'un bon accord entre les deux. Cet ajustement se fait par affinement de la longueur de chambre et de l'orientation de l'échantillon.

L'étape suivante est la détection automatique par TEM*Strain* des lignes du cliché expérimental à l'aide d'une transformée de Hough standard. La position des lignes est affinée par une fonction de recherche de l'intensité maximale le long de la ligne. Lorsque l'intensité maximale a été repérée le point lui correspondant est considéré comme étant le centre de la ligne. Ensuite TEM*Strain* indexe les lignes de HOLZ par rapport au cliché simulé. Il est possible de définir des conditions d'indexation

telles que l'écart maximum entre la ligne simulée et la ligne à indexer et/ou l'angle maximum d'inclinaison entre les deux lignes. Après cette étape, il est possible de contrôler manuellement la position des différentes lignes indexées automatiquement. Pour ce faire, TEM*Strain* est doté d'un outil représentant les intensités le long des lignes de HOLZ expérimentales et permettant de déplacer les lignes simulées de marquage pour les centrer sur la position présentant l'intensité maximale (Figure II- 11). Le repositionnement des lignes se fait avec une précision sub-pixel qui est atteinte grâce à l'outil de repositionnement des lignes. Les lignes mal définies (courbées, trop courtes …) ou affectées dynamiquement seront écartées de l'étude en les désélectionnant.

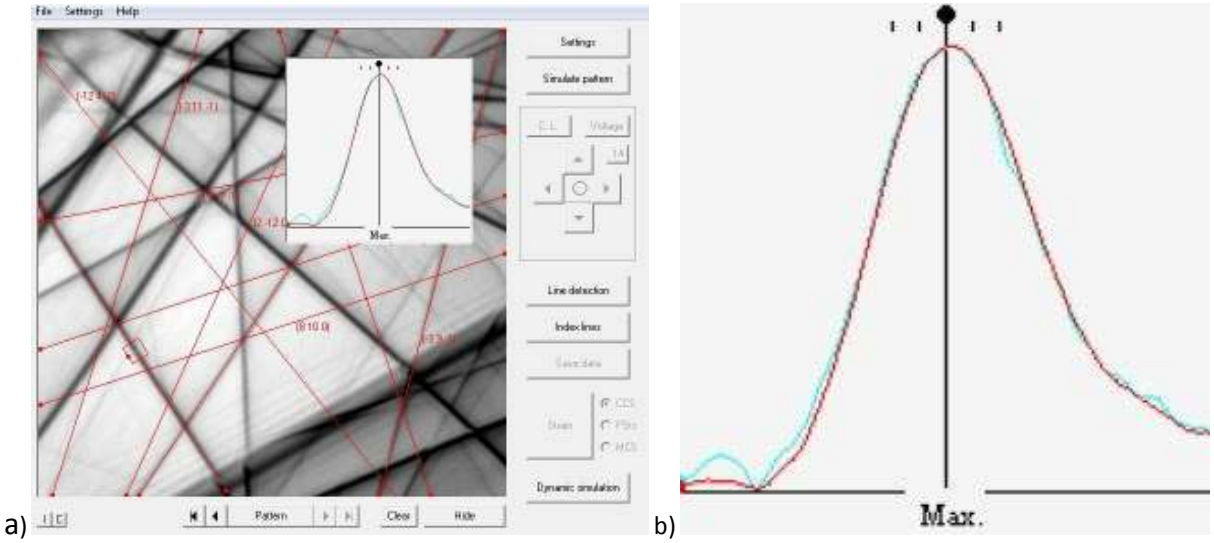


Figure II- 11: (a) Outil d'affinement de la position des lignes présent dans TEMStrain, (b) profil d'intensité d'une ligne de HOLZ parfaitement centré sur l'intensité maximale de la ligne expérimentale, en bleu : intensité perpendiculaire à la ligne expérimentale, en rouge : intensité sur l'ensemble de la boîte outil

Lorsque les lignes ont été sélectionnées, indexées et vérifiées, il est possible de déterminer la haute tension effective ou bien les LPs.

La partie présentée dans ce paragraphe est commune à la détermination de la haute tension actuelle et des LPs. La suite de la procédure est la détermination de la haute tension actuelle qui servira ensuite de donnée d'entrée pour le calcul cinématique et dynamique des clichés de diffraction simulés.

II.2.2.1.1. Détermination de la haute tension actuelle

Le logiciel va comparer les différents clichés expérimentaux à leur équivalent simulé en considérant les LPs connus et ainsi déterminer la haute tension. D'autre part, TEM*Strain* propose deux approches pour la détermination de la tension actuelles (E_{act}). La première calcule E_{act} pour chaque cliché. Ensuite, il est possible d'affecter à chaque cliché la valeur déterminée par le logiciel ou bien de faire une moyenne et de l'appliquer à l'ensemble des clichés. La seconde approche est la détermination d'une haute tension actuelle unique pour l'ensemble des clichés de diffraction.

Pour notre étude, la haute tension a été estimée pour chaque cliché puis sa moyenne appliquée à leur ensemble.

Une fois E_{eff} déterminée, elle servira de donnée d'entrée pour la simulation de tous les clichés de diffraction.

II.2.2.1.2. Détermination des LPs

Avant de déterminer les déformations, il faut choisir les conditions dans lesquelles on veut se placer. Il existe trois choix possibles :

- **CCS (Crystal Coordinate System)** → détermination complète du tenseur des déformations. Approche clichés multiples.

- **PSts (Plane Stress Case)** → détermination de trois des six LPs avec l'hypothèse de contraintes planes dans l'échantillon (contrainte nulle suivant la normale à l'échantillon : σ_{33}=0 et σ_{13}= σ_{23}=0). Approche clichés multiples.

- **MCS (Microscope Coordinate System)** → détermination limitée du tenseur des déformations à partir d'un seul cliché de diffraction. Seulement deux composantes de la diagonale du tenseur et un angle peuvent être déterminés, et ce, à cause du problème d'ambiguïté dû à l'utilisation d'un seul cliché de diffraction [Morawiec-2005].

Ces différentes configurations sont représentatives des procédures de recherche menées jusqu'à présent pour la détermination des déformations par CBED.

Lorsque le choix de l'approche a été fait, différentes méthodes de détermination des LPs peuvent être employées dans TEM*Strain*. La première est la méthode KLEBS ou bien sa variante linéarisée à laquelle ont été ajoutées les méthodes des distances d'intersection (Intersection Distances : ID) et sa version ratio (Intersection Distances Ratio : IDR). La présence de différentes méthodes dans le même logiciel présente l'avantage de pouvoir comparer les résultats suivant différentes approches et de déceler un problème en cas de divergence des solutions. Toutes ces méthodes sont accessibles dans le volet de détermination des déformations (Figure II- 12).

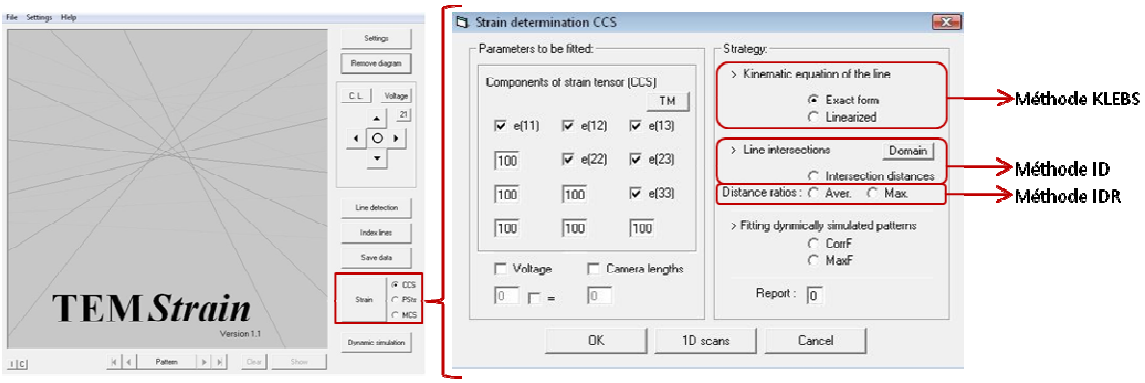


Figure II- 12:Volet de détermination des LPs

Pour les approches ID et IDR, l'onglet « Domain of the line intersections » (Figure II- 13) permet de définir le domaine dans lequel les intersections de lignes sont prises en compte pour le calcul des

déformations. La définition du domaine s'effectue par le choix des angles minimum et maximum définissant une intersection ainsi que par la sélection de la partie du cliché de diffraction où les intersections doivent être prises en compte.

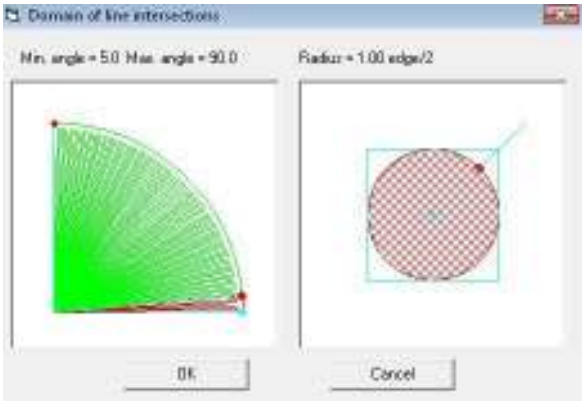


Figure II- 13:Volet de sélection de détection des intersections de lignes de HOLZ

Pour notre étude, la détermination du tenseur des déformations s'effectue dans le mode CCS, car il permet de déterminer le tenseur complet ou partiel en fonction des membres sélectionnés. Ainsi, il est possible d'inclure des hypothèses pour la détermination des LPs telles que :

- Variation de paramètres isotropes : a=b=c et α=β=γ=90° dans le cas du cubique
- Distorsion quadratique dans la direction [001] : a=b≠c et α=β=γ=90°
- Détermination complète du tenseur : a, b, c, α, β, γ libres

Après calcul, TEM*Strain* fait figurer les résultats sous forme des valeurs des LPs, mais aussi sous forme de tenseur des déformations où les déformations sont calculées à partir des valeurs des LPs définis pour la simulation des clichés de diffraction.

II.2.2.2. Simulation dynamique des clichés de diffraction

La partie dynamique incluse dans TEM*Strain* permet dans un premier temps de simuler les clichés de diffraction en tenant compte des diffractions multiples mais il ne prend pas en compte l'absorption. Dans un deuxième temps, elle permet de déterminer les LPs en comparant les clichés expérimentaux avec leur équivalent simulé dynamiquement.

L'intérêt de l'approche dynamique est de simuler un cliché de diffraction ayant des caractéristiques très proches du cliché expérimental. Sur le cliché simulé de la Figure II- 14, il est facile de remarquer que la simulation dynamique retranscrit assez fidèlement les intensités des lignes de HOLZ, les franges proches des lignes de bas indices ainsi que les effets dus aux intersections de plusieurs lignes.

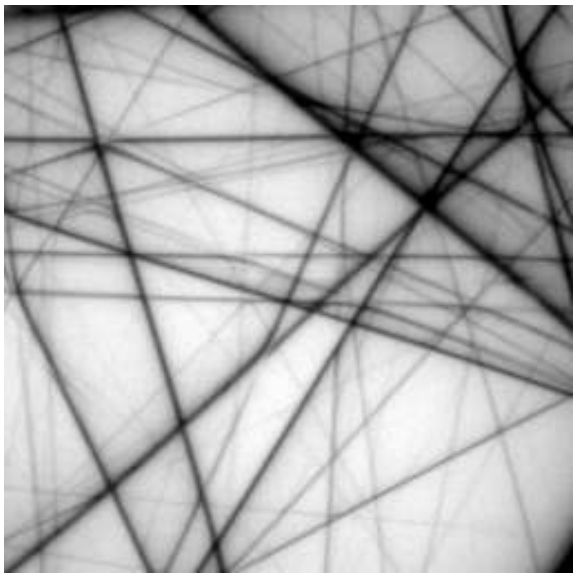
a)  b) 

Figure II- 14 : Cliché expérimental silicium en ZAP $< \bar{7}\,\bar{4}5\,89 >$ (a) et son simulé dans les conditions dynamiques (b) (épaisseur 220 nm, 93K)

Les simulations dynamiques sont calculées à l'aide de la théorie des ondes de Bloch [Kittel-1998]. Ce type de calcul demande beaucoup de temps pour obtenir un cliché simulé de bonne qualité. Parfois plus de dix heures pour la simulation d'un seul cliché.

Le point négatif de l'approche dynamique est le temps nécessaire au calcul des clichés simulés. C'est pour cela que l'approche cinématique lui est préférée. Mais elle présente l'intérêt de mieux comprendre les effets influençant la position et la forme des lignes de HOLZ. C'est pour cela qu'elle sera employée dans notre étude lorsque cela s'avérera nécessaire.

La simulation dynamique des clichés de diffraction nécessite une donnée d'entrée supplémentaire par rapport à la simulation cinématique : l'épaisseur de l'échantillon.

II.2.2.3. Protocole de traitement des données

Pour toujours se placer dans les mêmes conditions lors de la détermination des LPs, un protocole de traitement des données a été mis au point. Il est défini comme suit:

i) Acquisition de multiples clichés de diffraction provenant de la même zone de l'échantillon mais enregistrés à différents angles de tilt α (Figure II- 15.a).
ii) Détermination de l'orientation des clichés de diffraction. Puis simulation cinématique des lignes de HOLZ et superposition avec celles du cliché expérimental (Figure II- 15.b).
iii) Détection automatique des lignes de HOLZ par le logiciel (Figure II- 15.c) et indexation des lignes (Figure II- 15.d).
iv) Vérification/ajustement manuel de la position des lignes et (Figure II- 15.e).
v) Estimation de la haute tension actuelle ou bien des LPs.

Il sera également possible de simuler dynamiquement des clichés de diffraction pour mieux comprendre le rôle des effets dynamiques sur la position des lignes de HOLZ (Figure II- 15.f).

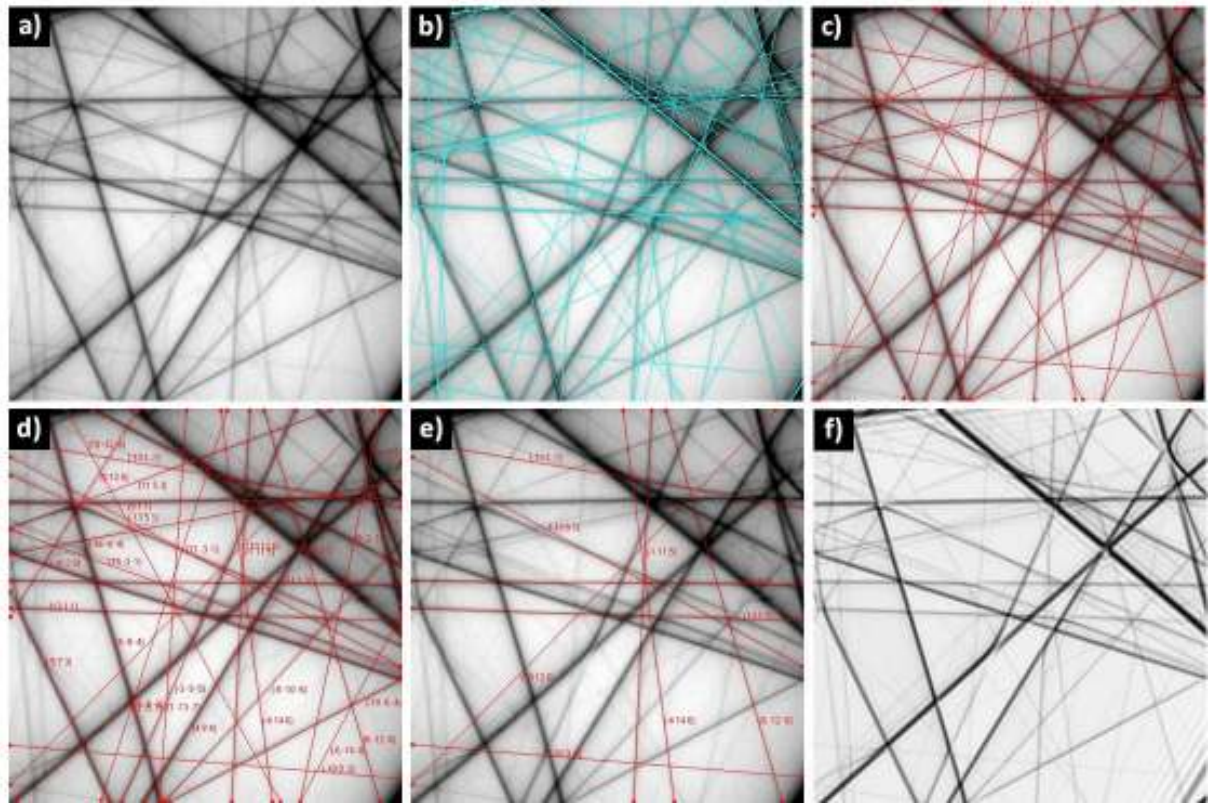


Figure II- 15: (a) clichés de diffraction expérimental du silicium $< \overline{16}\ \overline{67}\ 73 >$ à une longueur de chambre de 1160 mm,(b) cliché simulé cinématiquement, (c) détection automatique des lignes, d) indexation automatique des lignes, (e) sélection manuelle des lignes, (f) simulation dynamique du cliché de diffraction

Ce protocole sera appliqué à toutes les études menées durant cette thèse.

II.3. Matériaux étudiés

Différents matériaux ont été étudiés dans ce travail. Chacun d'entre eux a été choisi rigoureusement en fonction des possibilités d'analyse qu'il offrait. Ainsi nous avons procédé à l'étude des déformations de matériaux appartenant à différentes classes :

- Silicium (semi-conducteurs)
- MC2 (superalliages monocristallins à base nickel)
- Aluminium (métaux non ferreux)

Dans cette partie du Chapitre Conditions Expérimentales nous présenterons les techniques de préparation d'échantillon que nous avons employées ainsi que certaines des propriétés des matériaux qui ont été utiles ou nécessaire pour notre analyse (coefficients de dilatation, coefficients d'élasticité, …).

Cette thèse portant sur l'étude des déformations, nous avons apporté un soin tout particulier à la préparation des échantillons. Pour ce faire, nous avons employé les techniques à notre disposition

les plus adaptées pour ne pas introduire de déformations supplémentaires aux matériaux lors de leur préparation.

II.3.1. Silicium

II.3.1.1. Mode de préparation

L'échantillon utilisé pour notre étude provient d'un wafer de silicium de haute pureté. Il a été préparé par polissage mécanique en coin (Tripod®) puis collé sur un support de diamètre 3 mm. La préparation par tripode présente l'avantage de réduire la courbure de la lame mince, ce qui limite la relaxation des contraintes. On peut ainsi considéré l'échantillon comme étant un cristal presque parfait [Houdellier-2008].

II.3.1.2. Paramètres cristallins et coefficients de dilatation

Le silicium est de structure cubique faces centrées, son paramètre cristallin a été déterminé précisément par le NIST (National Institut of Standards and Technology) à la température de 293 K, $a_{293\,K}$= 0.543102122±2x10^{-8} nm [NIST].

Les coefficients de dilatation du silicium ont été mesurés par Lyon et al. [Lyon-1977]. Les données ont été collectées par dilatométrie sur un échantillon de silicium pur pour une plage de température allant de 6 à 340 K. La Figure II- 16 présente les coefficients de dilatation déterminés par Lyon pour la plage de température correspondant à notre étude (100-300 K) :

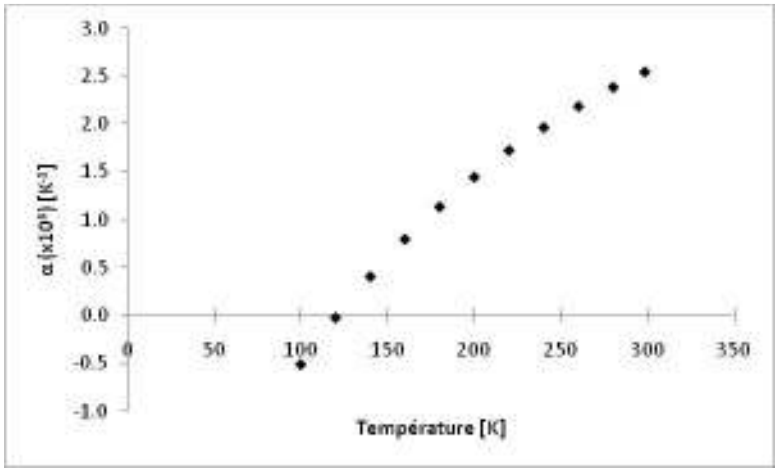


Figure II- 16: Évolution du coefficient de dilatation du silicium pour des températures comprises entrer 100 et 300K. Courbe tracée à partir des données de Lyon [Lyon-1977]

Le lissage de la courbe précédente par une régression polynomiale d'ordre quatre nous donne l'équation suivante :

$$\alpha_{Si}(T) = 2.4366\text{x}10^{-15}\,T^4 - 2.1015\text{x}10^{-12}\,T^3 + 6.266\text{x}10^{-10}\,T^2 - 5.9931\text{x}10^{-8}\,T + 1.2335\text{x}10^{-6} \quad [K^{-1}]$$

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de l'équation (II-2) et de la régression polynomiale précédente. La valeur des paramètres de maille à 93 K est :

a_{93K}=0.542966172±2x10^{-8} nm. Ce paramètre cristallin sera utilisé comme donnée d'entrée dans notre étude.

II.3.2. Superalliage monocristallin à base nickel MC2

II.3.2.1. Alliage MC2 et traitements thermiques

Différents superalliages monocristallins à base nickel ont été étudiés lors de cette thèse (AM1, CMSX-2 et MC2). Les compositions de ces différentes nuances sont regroupées dans le Tableau II- 3.

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
AM1	Base	7.5	6.5	2.0	5.5	5.3	1.2	8.0
CMSX-2	Base	8.0	5.0	0.5	8.0	5.5	1.0	6.0
MC2	Base	8.0	5.0	2.0	8.0	5.0	2.0	6.0

Tableau II- 3 : Composition nominale en pourcentage massique des différentes nuances utilisées lors de notre étude

La partie portant sur la détermination des contraintes par CBED a été réalisée sur la nuance MC2. Le superalliage monocristallin à base nickel MC2 se présente sous forme de barreau dont l'axe est selon la direction [001] avec une désorientation du cylindre par rapport à la direction [001] au plus égale à 5°. Les barreaux ont un diamètre égal à 14 mm et présentent une longueur de 1400 mm.

L'alliage a subi l'ensemble de traitements thermiques suivant :

- Homogénéisation de 3 h à 1573 K, suivie d'un refroidissement contrôlé (3.8 min pour passer de 1573 K à 1123 K) : ce traitement permet de remettre en solution les eutectiques
- Vieillissement de 6 h à 1353 K, suivi d'un refroidissement à l'air
- Vieillissement de 20 h à 1143 K, suivi d'un refroidissement à l'air

Les deux processus de vieillissement constituent un traitement standard pour l'obtention de précipités cubiques de 400 nm de côté, ils sont alignés régulièrement suivant les directions cristallographiques <100>. Cette microstructure représente la microstructure optimale pour la tenue en fluage de cet alliage. Elle est très intéressante pour notre étude, car en fonction de l'endroit où l'on se place (précipité, différents lieux du canal, croisement de canaux) les contraintes seront différentes.

Les canaux présentent une largeur d'environ 50nm, ce qui nous a obligé à travailler avec une très petite taille de sonde (5 nm) pour être sûr de rester dans le canal et de ne pas déborder sur un précipité lors de l'acquisition de nos clichés de diffraction.

Les clichés ont été réalisés sur une lame mince épaisse d'environ 200 nm. Les précipités sont de forme cubique avec des côtés d'environ 400 nm, nous pouvons donc considérer, pour la suite de notre étude, qu'il n'y a qu'un seul précipité dans l'épaisseur de l'échantillon.

II.3.2.2. Mode de préparation

Les échantillons ont été prélevés perpendiculairement à l'axe du barreau qui est orienté suivant [001], à l'aide d'une machine de coupe Minitom permettant de ne pas induire de contraintes supplémentaires dans le matériau lors de la coupe. Ensuite, les disques ont été polis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 70 µm. Le trou dans la lame mince a été obtenu par polissage électrolytique par double jet avec un modèle 110 Fischione. La solution utilisée est composée de 90 % de méthanol et 10 % d'acide perchlorique, les conditions d'utilisation du Fischione sont : température 228 K et tension de 20 V. La solution utilisée attaque préférentiellement la matrice. Cela est visible sur la Figure II- 17.

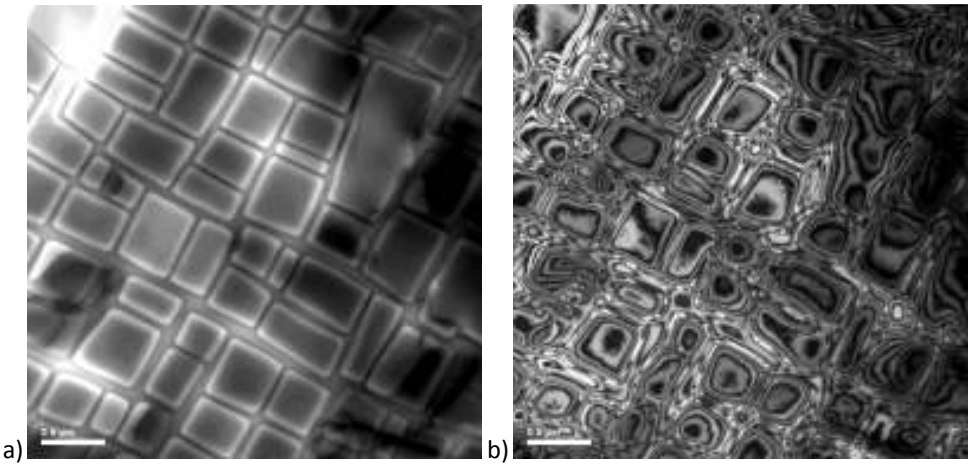


Figure II- 17: (a) champ clair et (b) champ sombre de l'alliage MC2 après amincissement électrolytique par double jet

A la Figure II- 17 b) nous pouvons voir des lignes d'égale épaisseur au niveau des bords de précipités et dans les canaux. Ce phénomène est représentatif d'une différence d'épaisseur de l'échantillon entre les précipités et les canaux.

Pour obtenir une surface homogène, l'échantillon a subi un bombardement ionique dans un PIPS (Precision Ion Polishing System) Gatan avec les conditions suivantes : tension de 3.5 kV, utilisation du double faisceau avec un angle d'incidence de 8° par-dessus et par-dessous l'échantillon pendant une heure. Après ce traitement l'échantillon présente des plages d'assez bonne qualité pour être étudié et une surface homogène entre les précipités et la matrice (Figure II- 18).

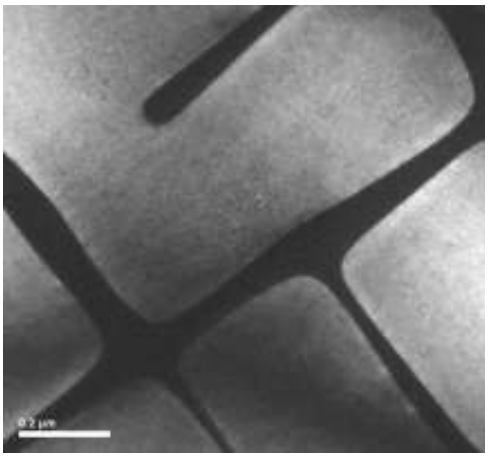


Figure II- 18: Champ sombre sur un superalliage monocristallin base nickel après passage au PIPS

II.3.2.3. Dilatation thermique

Aucune donnée n'a été recensée pour cet alliage concernant ses coefficients de dilatation à basse température.

II.3.3. Aluminium

II.3.3.1. Préparation des échantillons

Durant cette thèse nous avons étudié un aluminium T1050 pur à 99.5 % et se présentant sous forme de barre de dimension 60x25x25 mm^3. Pour notre étude nous avons besoin d'échantillons présentant des grains de taille millimétrique. La suite de ce paragraphe est consacrée à la présentation du processus d'obtention d'un échantillon à gros grains.

Nous avons employé une méthode associant écrouissage critique et traitement de recuit de recristallisation pour faire croître les grains jusqu'à ce qu'ils présentent une taille millimétrique. Plusieurs études ont été menées sur ce type de traitement, nous nous sommes inspirés des données fournies pour l'aluminium 99.6 % (Figure II- 19) en vue d'obtenir des grains millimétriques.

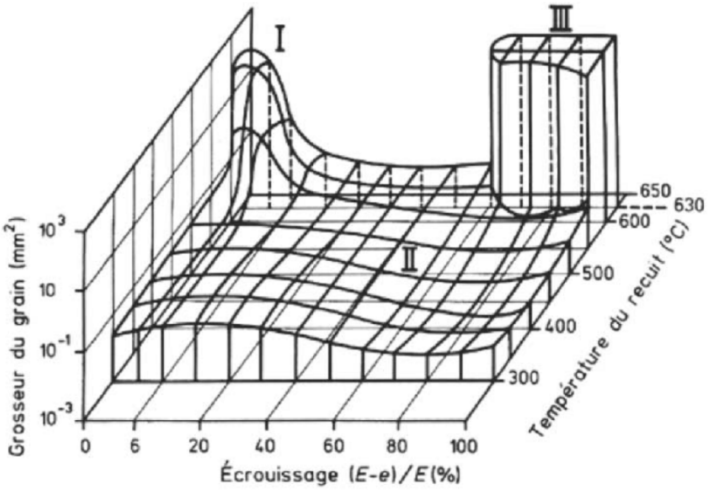


Figure II- 19 : Diagramme de recristallisation de l'aluminium à 99.6% pour une durée de traitement de 2h [Develay]

Ce graphique présente trois zones bien distinctes de recristallisation. La première (I) correspond à des grossissements de grains à partir de faibles écrouissages. La seconde (II) permettra d'obtenir une recristallisation fine à l'aide d'écrouissages moyen. Et enfin la dernière (III) est une zone de recristallisation à gros grains correspondant à des écrouissages importants et des températures de recuit élevées. Pour notre étude, nous nous placerons dans la zone N°I. Notre choix s'est porté sur cette zone car il est facile d'obtenir les conditions expérimentales qui y sont définies.

Nous avons extrait de la Figure II- 19 les données expérimentales suivantes pour l'obtention d'une taille de grains importante : recuit = 625°C et écrouissage = 2 %. Ces conditions ont été affinées lors d'un projet de fin d'étude par Morgane Senellier [Senellier-2009] : le recuit de recristallisation est effectué à la température de 600°C pendant 60 min. Le temps de montée en température est contrôle et dure 120 min.

Le traitement « écrouissage critique/ recuit de recristallisation » employé pour le grossissement des grains a été inclus dans le processus de réalisation des éprouvettes de traction, qui est synthétisé à la Figure II- 20.

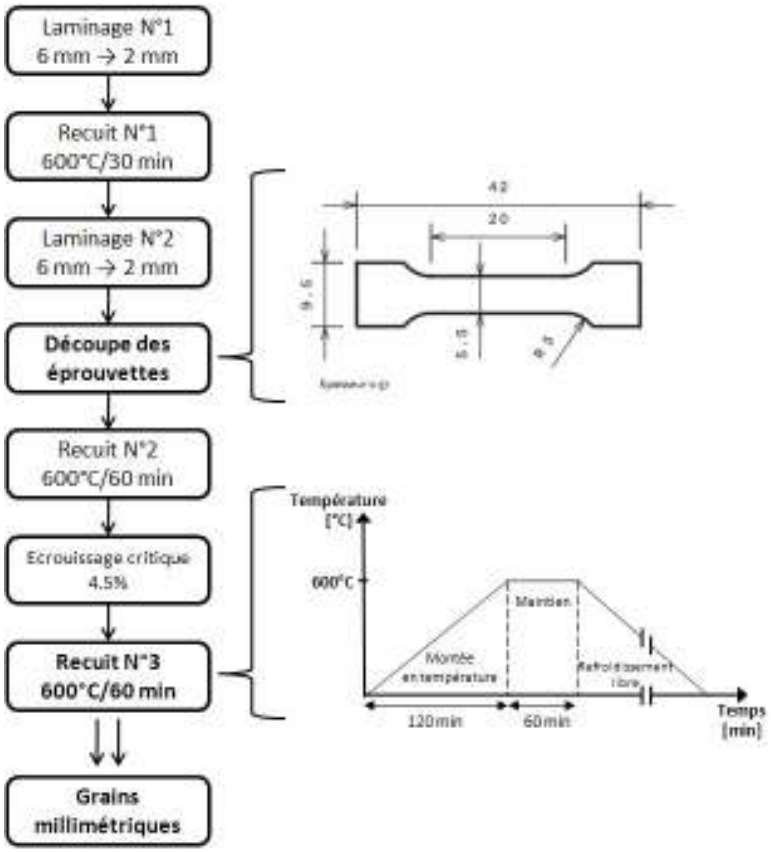


Figure II- 20 : Différentes étapes de préparation de notre éprouvette avant traction. Les mesures de l'éprouvette de traction sont données en mm.

Les éprouvettes de traction sont mise en forme par contournage en fraisage, leurs cotes sont données à la Figure II- 20. Ces dimensions ont été choisies à partir de deux critères : la taille de la chambre du MEB et les dimensions de la machine de traction se trouvant au sein de l'ENSAM (Figure II- 21). La machine se compose d'un capteur de déplacement inductif précis à ±1 µm ainsi que d'une cellule de force d'une capacité maximale de 5 kN et une précision de ±2 N. La chaîne de d'acquisition est pilotée sous Labview.

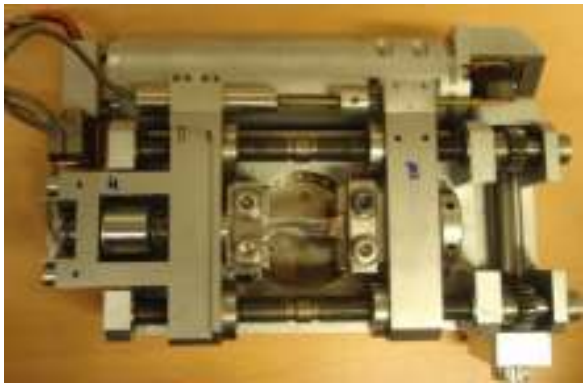


Figure II- 21 : Machine de traction de l'ENSAM

Après les différentes étapes décrites à la Figure II- 20, les éprouvettes ont été polies mécaniquement au papier abrasif 4400 pour homogénéiser l'état de surface et ensuite polies électrolytiquement en vue de leur observation microstructurale. Le premier polissage électrolytique est fait dans les conditions suivantes : 70 % d'éthanol, 12 % d'eau, 10 % de 2-but-oxy-éthanol, 8 % d'acide

perchlorique, pendant 25 s à une tension de 35 V ; il donne un poli-miroir métallurgique à la surface de l'échantillon. Ce polissage est utilisé dans le cadre d'une étude EBSD au MEB. Dans le cas d'une observation au microscope optique, un second polissage électrolytique est nécessaire, il est réalisé à l'aide du réactif de Barker (600 ml d'eau et 15 ml d'acide tétrafluoborique, pendant 30 s à une tension de 35 V) et rend visible la microstructure en lumière polarisée.

Après cette première partie expérimentale, nous avons étudié la microstructure et les orientations de nos éprouvettes. Pour ce faire une étude EBSD a été réalisée sur un MEB JEOL *JSM-6490* équipé d'un filament tungstène. Les clichés ont été acquis par une caméra EBSD 'Channel – HKL Technology' capable d'acquérir 40 clichés par seconde.

Une fois la détermination des orientations effectuée, l'éprouvette a été tractionnée à 4 % avec une vitesse de déplacement des mords de 22.3 µm/s. L'éprouvette ainsi déformée a été analysée par EBSD pour obtenir une cartographie d'orientation après déformation.

Les deux cartographies d'orientation réalisées en EBSD serviront de point de départ (avant traction) et de point de comparaison (après traction) aux simulations numériques.

Une étude MET par CBED a aussi été menée sur les échantillons d'aluminium. Les lames minces ont été préparées après que toute l'étude EBSD ait été réalisée. Des zones d'intérêt ont été repérées sur l'éprouvette de traction avant le polissage de celle-ci. L'épaisseur de l'éprouvette a été ramenée à environ 100 µm par polissage mécanique avec du papier abrasif 4400. Ensuite, nous avons procédé à la découpe des lames minces par pastillage, chaque pastille provenant d'une zone d'intérêt. L'amincissement électrochimique par double jet a été effectué avec la solution suivante : 33 % d'acide nitrique et 67 % de méthanol à une température de 253 K et une tension de 20 V.

II.3.3.2. Coefficients de dilatation et paramètres cristallins à basse température

Les recherches de Straumanis ont permis d'estimer les coefficients de dilatation d'un aluminium pur à plus de 99% par diffraction des rayons X de 30 à 180 K [Straumanis-1971]. L'auteur a reporté ses résultats ainsi que ceux obtenus par d'autres techniques dans un graphique présenté à la Figure II-22.

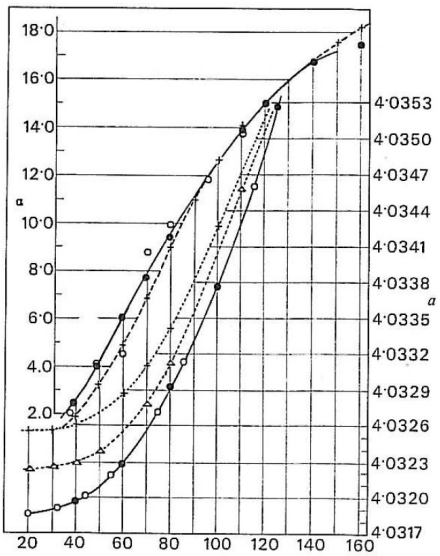


Figure II- 22 : Graphique représentant le coefficient de dilatation thermique (α, 10^6 K^{-1}) ainsi que les paramètres cristallins de l'aluminium (a, Å) en fonction de la température (T, K). Les données présentées proviennent de différentes sources : ° [Figgins-1965] : à l'aide de gaz liquide, • [Straumanis-1971] : diffraction des rayons X, + [Gibbons-1958] : mesures interférométriques, Δ [Bijl-1955] mesure de capacitance. Graphique provenant de la référence [Straumanis-1971]

Une analyse graphique de la figure précédente montre que le paramètre cristallin de l'aluminium à 93 K est égal à 0.40335 nm. Cette valeur sera utilisée comme données d'entrée pour la simulation cinématique des clichés de diffraction à la température de 93 K.

II.3.3.3. Coefficients d'élasticité de l'aluminium à la température de 93 K

La détermination des contraintes présentes dans le matériau à une température donnée nécessite la connaissance des coefficients d'élasticité du matériau à cette température. Nous avons donc extrapolé les valeurs de ces coefficients à partir des données de Kamm et Alers où ne figurent aucunes valeurs pour la température de 93 K [Kamm-1964]. Le tableau II-4 regroupe les valeurs des coefficients d'élasticité ainsi déterminées.

C_{11} [GPa]	113.77
C_{12} [GPa]	61.65
C_{44} [GPa]	29.55

Tableau II- 4 : Coefficients d'élasticité pour l'aluminium à 93 K extrapolés à partir des données de [Kamm-1964]

Références

[Bijl-1955] D. Bijl, H. Pullman, Physica 21 (1955) 285

[Caron-1989] P. Caron, T. Khan, Actes de la 1ère Conférence Européenne "Adavanced Materials and Processes" – EUROMAT 1989 – Aachen, 1 (1989) 333-338

[Davidson-1986] J.H. Davidson, A. Fredholm, T.M. Khan, J.M. Theret, Brevet No. 83-209 86

[Develay] R. Develay, "Traitements thermiques des alliages d'aluminium", Techniques de l'ingénieur – M1290

[Ecob-1981] R.C. Ecob, M.P. Shaw, A.J. Porter, B. Ralph, Phil. Mag. A 44 (1981) 1117-1133

[Eyidi-2006] D. Eyidi, C. Hébert, P. Schattschneider, Ultramicroscopy 106 (2006) 1144-1149

[Figgins-1965] B.F. Figgins, G.O. Jones, D.P. Riley, Philosophical Magazine 1 (1965) 747

[Fundenberger-2003] J.J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J.S. Lecomte, Ultramicroscopy 96 (2003) 127-137

[Gibbons-1958] D.F. Gibbons, Physical Revue 112 (1958) 138

[Harris-1982] K. Harris, G.L. Erickson, R.E. Schwer, TMS-AIME Fall Meeting St Louis (1982) 86

[Hazotte-1996] A. Hazotte, T. Grosdidier, S. Denis, Scripta Materialia Vol. 34, No. 4(1996) 601-608

[He-1997] Y. He, R.B. Schwarz, T. Darling, M. Hundley, S.H. Whang, Z.M. Wang, Materials Science and Engineering A239-240 (1997) 157-163

[Houdellier-2008] F. Houdellier, D. Jacob, M.J. Casanove C. Roucau, Ultramicroscopy 108 (2008) 295-301

[Huang-1989] S.C. Huang, U.S. Patent 4.879.092, 1989

[Jones-1977] P.M. Jones, G.M. Rackham, J.W. Steeds, Proc. R. Soc. Lond. A. 354 (1977) 197-222

[Kamm-1964] G.N. Kamm, G.A. Alers, J. Appl. Phys. 35 (1964) 327-330

[Kittel-1998] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7ème édition, Dunod, 1998

[Krämer-1999] S. Krämer, J. Mayer, Journal of Microscopy 194 Pt. 1 (1999) 2-11

[Lin-1989] Y.P. Lin, D.M. Bird, R. Vincent, Ultramicroscopy 27 (1989) 233-240

[Lyon-1977] K.G. Lyon, G.L. Salinger, C.A. Swenson, G.K. White, J. Appl. Phys. 48 (1977) 865

[Morawiec-2005] A. Morawiec, Philos. Mag, Vol. 85 No. 15 (2005) 1611-1623

[Morawiec-2007] A. Morawiec, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 618-622

[NIST] http://physics.nist.gov/

[Philips-Epaisseur] Philips, Application Note : Thickness measurement by Convergent Beam Electron Diffraction, Reference 104

[Rackham-1974] G.M. Rackham, P.M. Jones, J.W. Steeds, Proceeding of the 8th International Congress on Electron Microscopy, The Australian Academy Science (1974) 336-355

[Rao-2008] D.V.S Rao, Jounal of Electron Microscopy, Vol. 1, No. 0 (2008) 1-4

[Senellier-2009] M. Senellier, Projet de fin d'étude : "*Measurement of macro and microscopic deformation in plasticaly deformed grains of a thin aluminium sheet", 2009*

[Steeds-1979] J.W. Steeds, *Introduction to Analytical Electron Microscopy,* edited J. J. HREN, J. I. GOLDSTEIN & D. C. JoY, pp.387-422. New York: Plenum.

[Strausmanis-1971] M.E. Straumanis, C.L. Woodard, Acta. Cryst. A27 (1971) 549-551

[Tomokiyo-1994] Y. Tomokiyo, S. Matsumura, T. Okuyama, T. Yasunage, N. Kuwano, K. Oki, Ultramicroscopy 54 (1994) 276-285

[Zuo-1992] J.M. Zuo, Ultramicroscopy 41 (1992) 211-223

Chapitre 3

Incertitude de la mesure des paramètres cristallins par CBED

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de donner une estimation de l'incertitude des mesures de paramètres cristallins en CBED selon les approches KLEBS et ID et de proposer une méthode permettant de la réduire. Nous nous intéresserons seulement à l'incertitude de ces approches et nous ne considérerons pas les effets induits par la relaxation de l'échantillon. En effet comme nous l'avons vu, le simple fait de préparer une lame mince conduit nécessairement à une relaxation des contraintes (§.I.3.3.2.1.).

Une technique de mesure est caractérisée en particulier par sa résolution et son incertitude. Les méthodes CBED sont connues pour leur très bonne résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres. L'incertitude, composée de la précision (degré de reproductibilité) et de l'exactitude (degré de véracité), est liée à différents paramètres comme la détermination de la position des lignes de HOLZ, les effets dynamiques ou bien l'estimation de la tension actuelle (définie au Chapitre 2). Ces trois paramètres sont les principales causes de l'incertitude associée à une méthode si elles ne sont pas contrôlées et/ou optimisées. Diverses études traitant de l'exactitude des méthodes ID et TM ont été réalisées depuis de nombreuses années. Le tableau suivant (Tableau III- 1) constitue une liste non exhaustive des travaux réalisés par CBED au cours desquels est quantifiée l'exactitude atteinte par différents groupes de recherche.

Références	Matériau	Filtre en énergie	Température	Méthode	Corrections dynamiques	Paramètres déterminés	Exactitude reportée
Zuo-1992	$YBa_2Cu_3O_{7-8}$	Non	Azote liquide	ID	Oui	*a*, *b*	$15x10^{-4}$
Rozeveld-1993	"Etude théorique"			TM	Non	*a* *α*	5-19.8x10^{-4} $8x10^{-3}$– $5x10^{-4}$
Wittmann-1998	Dispersion strengthened aluminium	Oui	RT	TM	Oui	*a, b, c, α, β, γ*	10^{-4}
					Non	*a, b, c, α, β, γ*	3-5x10^{-4}
Krämer-1999	Al interconnects	Oui	RT	ID	Oui	*a*	10^{-4}
Toda-2000	LOCOS	Oui	RT	ID	Non	Déformation plane	1.8x10^{-4}
Armigliato-2000	LOCOS	Non	Azote liquide	ID	Non	Déformation plane	2x10^{-4}
Kim-2004	Al interconnects	Non	RT	ID	Oui	*c, α, β*	2x10^{-4}

Tableau III- 1: Exactitude associée à la détermination des paramètres cristallins par CBED reportée par différentes études

Ce tableau offre une vue d'ensemble des différentes conditions expérimentales employées pour la détermination des paramètres de maille (LPs : Lattice Parameters), ainsi que sur l'exactitude associée au mode de détermination et au nombre de paramètres cristallins déterminés (a, a et b, …). L'hétérogénéité des conditions expérimentales explique les différences existant entre les valeurs d'exactitude reportées par les différents auteurs. Ces données nous serviront de base pour la comparaison de nos résultats.

Il est possible d'avoir accès à une estimation théorique de la sensibilité de la technique CBED, c'est-à-dire la variation minimale de paramètre cristallin détectable. D'après la relation (II-5) : $\Delta a/a = -\Delta E/2E$ et pour une tension d'accélération donnée, la sensibilité de la technique CBED est

dépendante de la stabilité de la haute tension (5 V pendant les essais §.II.1.5.2.), de la dispersion d'énergie au niveau du canon (LaB6 : 1.5 eV, FEG : 0.3 eV [Williams-1996]) et de la perte d'énergie due à l'excitation des plasmons lors de la traversée de la lame mince par les électrons. Ce dernier effet se traduit par un élargissement des lignes de HOLZ dans les clichés de diffraction [Steeds-1979]. La perte d'énergie est la principale raison de la limitation de la sensibilité de la méthode. Pour un échantillon de 200 nm d'épaisseur et une haute tension de 200 kV, la perte d'énergie est de l'ordre de 50 eV ce qui nous conduit à une sensibilité théorique de 1.25×10^{-4}. L'utilisation d'un filtre en énergie diminue la valeur de $\Delta a/a$, ainsi l'emploi d'une fenêtre de 10 eV conduit à une valeur de la sensibilité de 0.3×10^{-4}. L'emploi d'un filtre en énergie améliore grandement la valeur de la sensibilité théorique de la méthode CBED.

Lors de notre étude nous nous intéresserons à la détermination de l'incertitude associée à la détermination des paramètres cristallins par CBED. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, l'incertitude a différentes origines. Nous pouvons estimer l'incertitude associée à chacune de ces causes en considérant différents types de clichés de diffraction. Ainsi, les clichés expérimentaux (Figure III- 1a) nous renseignent sur l'incertitude liée à la méthode employée pour la détermination de paramètres cristallins (LPs). L'analyse des clichés simulés cinématiquement (Figure III- 1b) permettra de déterminer l'incertitude associée à la chaîne de traitement des données. Et enfin, les clichés simulés dynamiquement (Figure III- 1c) apporteront des renseignements utiles concernant l'influence des effets dynamiques sur l'incertitude associée à la détermination des LPs.

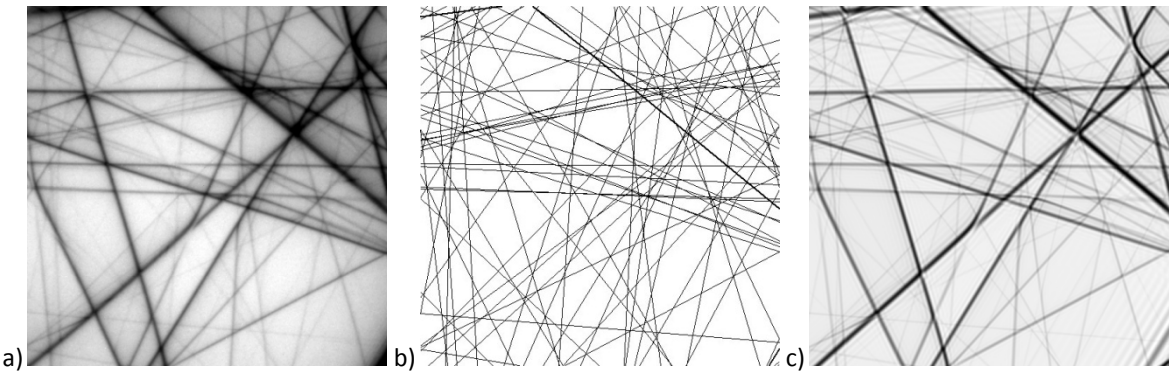


Figure III- 1 : Clichés CBED du silicium expérimental (a), cinématique (b) et dynamique (c) pour une longueur de chambre de 1160 mm et une inclinaison de +16°

Pour notre étude, nous avons choisi de travailler sur un échantillon de silicium provenant d'un wafer de haute pureté. Vingt clichés de diffraction ont été enregistrés et traités par le logiciel TEM*Strain*. Ces clichés ont été enregistrés pour une longueur de chambre de 1160 mm et chaque cliché est espacé de son voisin de 2° en inclinaison. Ces deux conditions permettent d'obtenir des clichés indépendants les uns des autres, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de superposition partielle de deux clichés. En outre, ils nous offrent un panel de tous les cas de figure possibles : clichés de diffraction présentant plus ou moins d'effets dynamiques, plus ou moins proches d'axes de zone principaux ou secondaires. La figure suivante (Figure III-2) représente la localisation des clichés de diffraction dans l'espace réciproque.

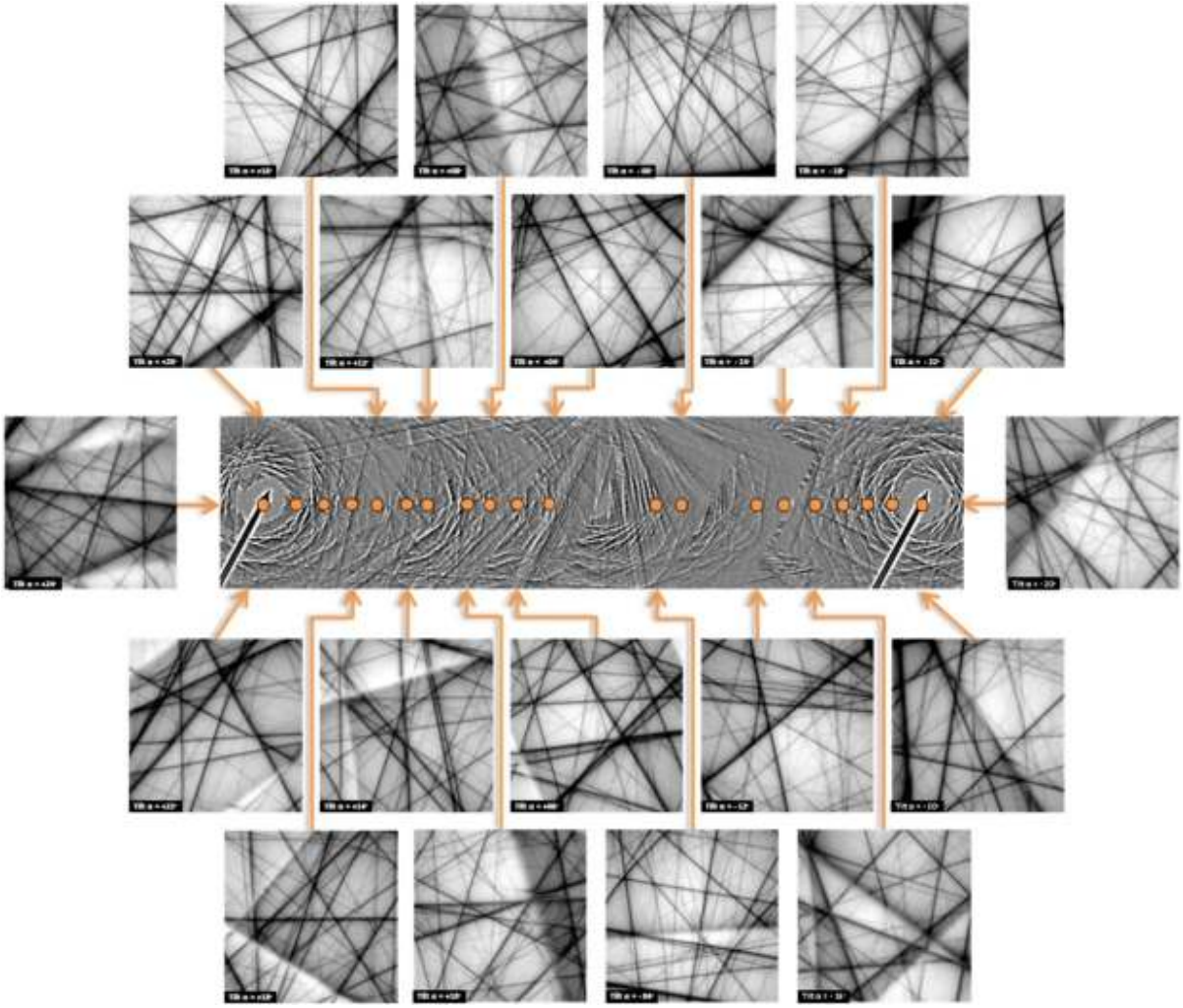


Figure III-2: Localisation des vingt clichés de diffraction dans l'espace réciproque

Le tableau suivant (Tableau III- 2) associe à chaque angle de tilt l'axe de zone approximatif correspondant au cliché de diffraction.

Angle d'inclinaison α [°]	Axe de zone approximatif	Angle d'inclinaison α [°]	Axe de zone approximatif
−24	[18 $\overline{90}$ 39]	**+06**	[10 $\overline{59}$ 80]
−22	[18 $\overline{89}$ 42]	**+08**	[10 $\overline{56}$ 82]
−20	[18 $\overline{87}$ 45]	**+10**	[09 $\overline{54}$ 84]
−18	[17 $\overline{86}$ 48]	**+12**	[09 $\overline{51}$ 86]
−16	[17 $\overline{84}$ 52]	**+14**	[07 $\overline{48}$ 87]
−14	[16 $\overline{82}$ 55]	**+16**	[07 $\overline{45}$ 89]
−12	[16 $\overline{80}$ 58]	**+18**	[06 $\overline{42}$ 91]
−06	[14 $\overline{74}$ 66]	**+20**	[05 $\overline{39}$ 92]
−04	[13 $\overline{72}$ 68]	**+22**	[05 $\overline{36}$ 93]
+04	[11 $\overline{62}$ 78]	**+24**	[04 $\overline{33}$ 94]

Tableau III- 2: Angles d'inclinaison et leurs axes de zone approximatifs

A partir de données expérimentales connues (matériau, orientation, LPs, épaisseur,…) les clichés de diffraction correspondant à ceux acquis expérimentalement ont été simulés cinématiquement et dynamiquement.

Notre étude reposant sur la détermination des LPs, nous avons adopté différentes configurations pour leur détermination :

- **Cubique :** a=b=c et α=β=γ=90°
- **Quadratique :** a=b≠c et α=β=γ=90°
- **Orthorhombique :** a≠b≠c et α=β=γ=90°
- **Triclinique:** a≠b≠c et α≠β≠γ

Ces configurations représentent tous les cas que nous aurons à traiter durant cette thèse. Nous avons appliqué chacune de ces configurations aux différents jeux de clichés pour la détermination des LPs.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'estimation de l'incertitude ainsi qu'à l'analyse des causes qui en sont à l'origine. Dans une seconde partie, nous proposerons une nouvelle approche, reposant sur l'analyse multi-clichés, en vue de réduire l'incertitude liée à la détermination des LPs.

III.2. Incertitude liée aux approches KLEBS et ID : Traitement des clichés expérimentaux

Nous débuterons notre étude avec un cas simple : l'estimation de l'incertitude associée à la détermination du seul paramètre cristallin *a*. L'étude se poursuivra par l'identification des causes à l'origine de cette incertitude puis par la quantification des incertitudes associées à chacune d'elles.

III.2.1. Traitement des clichés expérimentaux : détermination du seul paramètre cristallin *a*

La première partie de notre étude consiste à traiter le cas des clichés expérimentaux. Tout d'abord, nous avons considéré séparément chaque cliché de diffraction en déterminant le LP *a* du silicium à 93K à l'aide des approches KLEBS et ID. La distribution des valeurs du paramètre cristallin *a* ainsi obtenue a été représentée sous forme d'histogramme des fréquences incluant quatre classes d'égale amplitude (Figure III- 3).

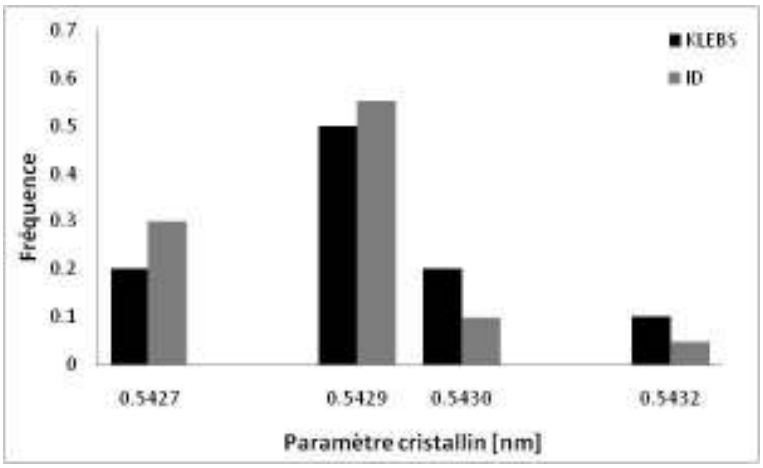


Figure III- 3: Distribution des LPs déterminés par les méthodes KLEBS et ID à partir des clichés simulés cinématiquement

La moyenne des valeurs de LP est $\bar{a} = 0.542825\ nm$ pour les deux méthodes. Cette valeur se situe dans la classe présentant la fréquence la plus importante.

Le test de la droite de Henry a été employé pour évaluer la normalité de la loi de distribution des valeurs *a*. Ensuite, la normalité de la loi de distribution a été quantifiée par deux tests: le test du χ^2 et celui de Lilliefor. Ce dernier est un test graphique connu pour être plus fiable lors du traitement d'échantillonnages faibles [NIST-Stat]. Les deux tests conduisent au même résultat : la distribution statistique du LP *a* suit une distribution normale à 5% d'incertitude. Nous en déduisons que la distribution des mesures de *a* est normale et qu'elle peut être interpolée par une courbe gaussienne (Figure III- 4).

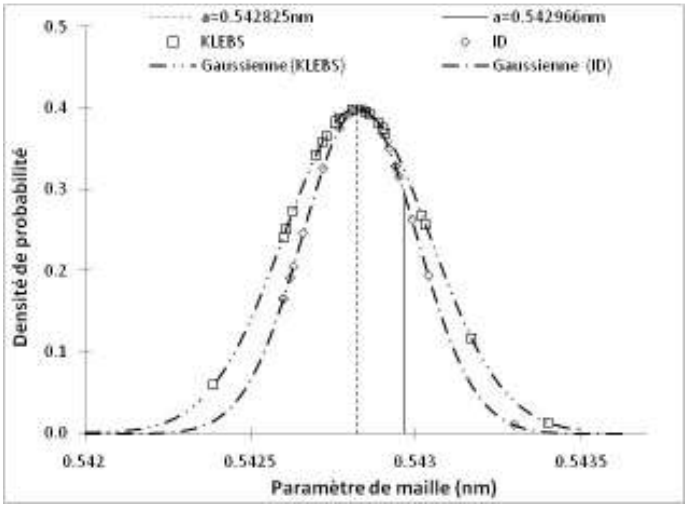


Figure III- 4 : Interpolation gaussienne des valeurs du LP a déterminées par les approches KLEBS et ID à partir de clichés simulés cinématiquement

Cette distribution statistique met en évidence la présence d'une erreur aléatoire (E_r) et d'une erreur systématique (E_s). Ces deux erreurs définissent respectivement la précision et l'exactitude (Figure III-5), leur somme est égale à l'incertitude de mesure.

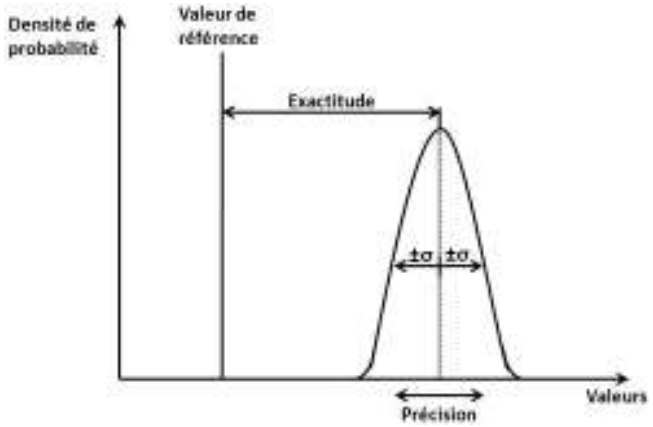


Figure III- 5: Représentation graphique de la précision et de l'exactitude

L'erreur aléatoire peut être caractérisée par l'écart type des valeurs (σ^*) qui est estimé sans biais par : $\sigma^* = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\bar{a} - a_i)^2}$ où n est le nombre de clichés traités, $\bar{a}$ est la moyenne estimée d'un ensemble de LPs déterminés par TEM*Strain* et a_i est la valeur du LP du i^{ème} projet.

Dans la suite de l'étude nous utiliserons l'écart type relatif (ETR) pour définir la précision:

$$E_r = \frac{\sigma^*}{\bar{a}} \qquad \text{(III-1)}$$

Lorsque nous parlerons de précision nous sous-entendrons précision relative.

Pour la détermination du seul LP a, la précision est respectivement de 4x10^{-4} et 3.2x10^{-4} pour les approches KLEBS et ID.

L'erreur relative systématique est définie de la manière suivante :

$$E_s = \frac{(a_{vrai} - \overline{a_{exp}})}{a_{vrai}} \qquad \text{(III-2)}$$

où a_{vrai} est la valeur vraie du LP *a*, $\overline{a_{exp}}$ est la moyenne des valeurs expérimentales. L'expression (III-2) n'est valable que si l'échantillonnage est infini. En fait, la moyenne des valeurs expérimentales est elle-même une variable aléatoire et dépend des variations de l'échantillonnage. Un simple test statistique confirme une probabilité de 15% d'avoir une erreur systématique égale à zéro avec les valeurs $a_{vrai} = a_{93K} = 0.54296\,nm$ et $\overline{a_{exp}} = 0.54298\,nm$. En effet, si une erreur systématique est égale à zéro, i.e. $\overline{a_{exp}} = a_{vrai}$ pour un échantillonnage infini, alors la probabilité que $\overline{a_{exp}}$ < 0.54296 nm pour un échantillonnage fini est telle que :

$$t_\alpha = \frac{(0.54296 - 0.54298)}{\sigma^*/\sqrt{n}} \qquad \text{(III-3)}$$

n est le nombre de valeurs de *a* (ici n=20), σ^* est l'écart type estimé de *a* et t_α est obtenu à partir de la table de Student-Fischer avec (n-1) degrés de liberté et un risque asymétrique pris à droite. Dans ces conditions le risque α a été estimé à 15 %. Il est donc relativement probable que l'erreur systématique soit non nulle.

La Figure III- 4 met en évidence la présence d'une erreur relative systématique non nulle ($2.6x10^{-4}$). Mais cette erreur est en fait une erreur aléatoire qui apparaît comme étant systématique. Cet effet est dû au protocole de mesure des LPs selon lequel, avant de déterminer les LPs, il faut préalablement déterminer le voltage actuel. Cette détermination s'effectue à partir d'un échantillon standard dont les LPs sont parfaitement connus. Elle est identique à celles des LPs (comparaison de la position des lignes de HOLZ expérimentales/cinématiques), sauf que dans ce cas le voltage est l'inconnue alors que les LPs sont connus. La valeur du voltage ainsi déterminée est entachée d'une erreur aléatoire qui peut être quantifiée, pour cela nous avons déterminé la tension actuelle pour chaque cliché expérimental. La distribution statistique des hautes tensions peut être interpolée par une gaussienne (Figure III- 6).

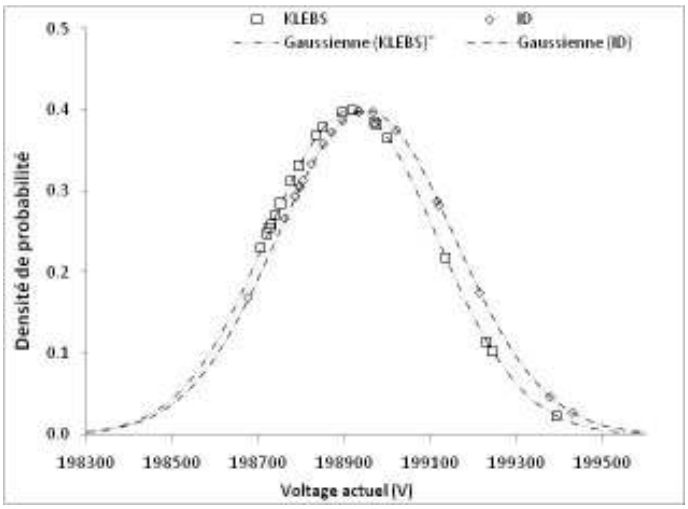


Figure III- 6 : Interpolation gaussienne des valeurs de la tension actuelle déterminées par les approches KLEBS et ID à partir des 20 clichés expérimentaux

La valeur moyenne du voltage est d'environ 198930 V et son écart type de 200 V pour les deux méthodes (KLEBS et ID). Ainsi le voltage actuel a pour valeur 198930 V ± 200 V avec une confiance à 68%. L'écart type relatif associé à la détermination de la tension actuelle ($1x10^{-3}$) pour un seul cliché peut être converti en écart type relatif lié au LP *a*, et vaut $5x10^{-4}$. Sachant que la précision est de 4 $x10^{-4}$, l'incertitude associée à la détermination du seul LP *a* à partir d'un seul cliché CBED sera donc de l'ordre de $9x10^{-4}$ pour les approches KLEBS et ID.

La haute tension actuelle ainsi déterminée servira de donnée d'entrée pour la simulation de tous les clichés cinématiques. L'erreur aléatoire lui étant associée sera appliquée à l'ensemble des clichés simulés et apparaîtra ainsi comme étant systématique au niveau de la distribution statistique des valeurs de LPs, même si son caractère est purement aléatoire.

Il est dons possible de réduire l'erreur systématique apparente en réduisant l'erreur aléatoire associée à la détermination de la tension actuelle.

Dans cette première étude, nous avons mis en évidence la présence d'une erreur aléatoire et d'une erreur systématique. Nous verrons par la suite que la majeure partie de l'erreur systématique provient de l'erreur aléatoire associée à la détermination de la haute tension actuelle. Dans le paragraphe suivant nous aborderons les différentes causes menant à ces deux types d'erreurs.

III.2.2. Sources d'erreurs

La distribution statistique des LPs met en évidence la présence d'une erreur aléatoire et d'une erreur systématique, qui définissent respectivement la précision et l'exactitude associées à la détermination des LPs. Dans ce paragraphe, nous identifions les différentes sources d'erreurs et proposerons des moyens pour les réduire.

III.2.2.1. Erreur aléatoire

L'erreur aléatoire suit une distribution normale statistique. Ce cas est fréquemment rencontré lorsque l'erreur aléatoire dépend de nombreuses causes dont les effets sont eux-mêmes aléatoires (théorème central limite). Dans ce paragraphe nous allons identifier les différentes sources à l'origine de cette erreur aléatoire.

La source principale d'erreur provient de la détermination de la position des lignes de HOLZ. La position des lignes peut être affectée par différents facteurs tels que les erreurs dans la détermination de la position des lignes de HOLZ, les effets dynamiques ou la résolution limite de la caméra CCD. Chacun de ces facteurs contribue aux erreurs aléatoires. Il a déjà été établi que les effets dynamiques peuvent déplacer les lignes de HOLZ de leur position cinématique, les effets étant différents suivant les indices de Miller des lignes. Pour les bas indices, les effets sont plus importants car les lignes deviennent diffuses. En outre, comme nous utilisons des clichés de diffraction provenant de différents axes de zone pour les calculs de LPs, les effets dynamiques sont différents d'un cliché à l'autre. La position des lignes de HOLZ est mesurable sur une image avec une résolution maximale d'un pixel, fixé par la caméra CCD. Pour toutes ces raisons, l'erreur induite par les effets dynamiques a été considérée comme une erreur aléatoire.

D'autres erreurs liées aux réglages de MET ont été négligées lors de notre étude. C'est le cas de la longueur de chambre et du focus diffraction ; ces deux paramètres ont été gardés constants dans les limites de la stabilité des courants de lentille qui est de l'ordre de 2 à 20 ppm/min [Philips].

Il existe deux manières de réduire l'erreur aléatoire. La première consiste à améliorer les conditions expérimentales ; l'utilisation d'un filtre en énergie enlève le fond de diffusion inélastique dans les clichés de diffraction [Deininger-1994]. Le bruit thermique peut aussi être réduit en refroidissant l'échantillon. Une autre possibilité est d'améliorer la localisation des lignes de HOLZ en utilisant une précision sub-pixel [Krämer-2000]. La seconde possibilité pour réduire l'erreur aléatoire consiste à travailler avec des corrections dynamiques que l'on applique aux simulations cinématiques [Lin-1989, Zuo-1992, Kim-2004, Wittmann-1998, Krämer-2000, Houdellier-2008].

III.2.2.2. Erreur systématique

Le second type d'erreur est l'erreur systématique. Elle peut être influencée par plusieurs facteurs, les principaux ont été résumés dans les points suivants :

- **Section conique** : les lignes de HOLZ sont des sections coniques. Cependant, à cause du fort grandissement utilisé pour l'acquisition des clichés de diffraction et pour une simplification du traitement des données, les lignes sont approximées par des lignes droites. L'erreur relative associée à cette approximation a été calculée à partir de la géométrie de la diffusion, elle vaut $5x10^{-5}$ [Spence-1992]. Elle se situe en dessous du seuil de détection de la technique CBED, nous pouvons donc la négliger pour la suite de notre étude.

- **Distorsion spirale** : ce phénomène, aussi appelé distorsion anisotropique, est produit par les lentilles magnétiques, et plus particulièrement par la lentille projecteur finale du microscope électronique [Marai-1977]. Dans le cas de clichés CBED, cette distorsion affecte la rectilignité des lignes de HOLZ au niveau des coins du cliché de diffraction. Cet effet a été observé sur quelques clichés de diffraction lors de notre étude ; les lignes affectées n'ont pas été prises en compte pour les calculs. Pour cela, cette distorsion est considérée comme négligeable pour les lignes sélectionnées.

L'erreur systématique intrinsèque due à la section conique ou à la distorsion spirale est négligeable à cause de leurs faibles valeurs (environ $5x10^{-5}$).

Dans la représentation de la Figure III- 4 la majeure partie de l'erreur systématique est associée à la détermination du voltage actuel. Mais comme cela a été montré au paragraphe précédent (§.III.2.1.), cette erreur a intrinsèquement un caractère aléatoire bien qu'elle apparaisse comme une erreur systématique du fait du protocole de mesures des LPS.

III.2.3. Quantification de l'erreur

L'étude des clichés simulés cinématiquement et dynamiquement nous apporte des renseignements complémentaires concernant respectivement l'incertitude associée à la chaîne de traitement des données ainsi que celle associée à la non-correction des effets dynamiques. Ces deux incertitudes seront abordées dans la suite du paragraphe.

III.2.3.1. Incertitude de la chaîne de traitement des données

Lorsque l'on cherche à quantifier les erreurs, il est important d'avoir une vue d'ensemble sur le traitement des données depuis leur acquisition jusqu'à l'obtention de la valeur des LPs. Dans ce paragraphe nous quantifierons l'erreur provenant de la chaîne de traitement des données d'entrée (clichés de diffraction). Cette erreur est considérée comme étant aléatoire au regard des nombreux

facteurs qui la composent. Tout d'abord, la représentation des simulations cinématiques est effectuée sous forme d'image bmp 512x512 pixels. La conversion des données numériques en image impose une réduction de la quantité d'information dépendant de la résolution et de la dynamique du support choisi. Ensuite, la localisation automatique des lignes de HOLZ par le logiciel s'effectue à l'aide d'une transformée de Hough améliorée, pouvant induire d'autres incertitudes sur la localisation de la position réelle des lignes de HOLZ. Une autre source d'incertitude provient de la vérification de la position des lignes de HOLZ par l'opérateur. Lorsque les étapes précédentes sont terminées, l'algorithme de calcul détermine les LPs, les calculs menés par le logiciel sont déterministes, i.e. pour une même donnée d'entrée le logiciel fournira la même donnée de sortie. Nous pouvons donc considérer qu'il n'y a pas d'erreur apportée par l'algorithme de calcul des LPs. Tous ces facteurs ont un rôle dans l'incertitude associée aux résultats. Mais il n'est pas possible d'estimer l'incertitude apportée indépendamment par chaque facteur. Par contre, l'erreur liée à la totalité de la chaîne de traitement des données nous est accessible par l'étude de clichés simulés cinématiquement. Ces clichés représentent un cas « idéal », car ils ne sont pas affectés par les effets dynamiques, i.e. les lignes de HOLZ sont très bien définies (aucune ligne diffuse, pas de décalage dû aux effets dynamiques, …).

La détermination des LPs s'effectue en comparant les clichés simulés cinématiquement à eux-mêmes. Ainsi, s'il existe une différence entre les valeurs des LPs estimées par TEMStrain et celles qui ont servi à la simulation cinématique des clichés, cette différence provient de l'incertitude associée à la chaîne de traitement de données.

Pour notre étude, nous avons simulé cinématiquement vingt clichés de diffraction, avec le logiciel TEM*Strain*, dans des conditions similaires à celles des clichés expérimentaux. Nous avons ensuite procédé à la détermination des LPs et calculé les ETR associés. L'erreur systématique est nulle car les clichés ont été simulés pour une seule et même haute tension actuelle.

La même démarche que pour le traitement des clichés expérimentaux précédents (§.III.2.1.) a été employée. La moyenne des LPs déterminés est $\bar{a} = 0.542980\, nm$. Les valeurs de LPs sont distribuées statistiquement et suivent une distribution normale à 5% d'incertitude, comme cela est le cas pour les deux premières approches. La gaussienne provenant de cette distribution de mesure est représentée à la Figure III- 7.

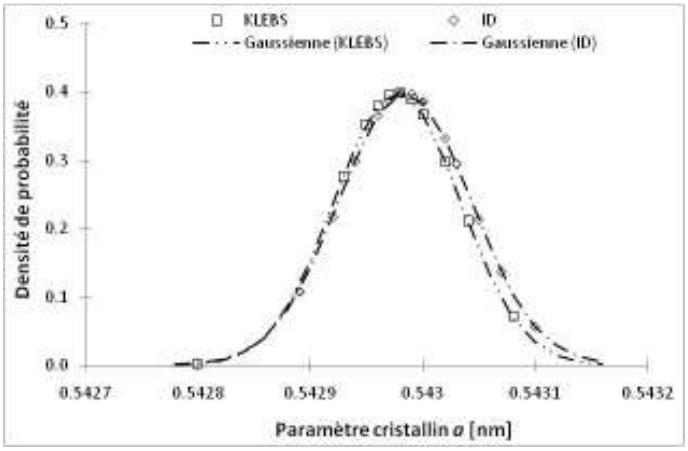


Figure III- 7 : Interpolation gaussienne des valeurs du LP a déterminées par les approches KLEBS et ID à partir de clichés simulés cinématiquement

L'étude des clichés simulés cinématiquement nous a permis de déterminer l'erreur aléatoire associée à la chaîne de traitement des données par le logiciel TEM*Strain* ($1x10^{-4}$).

III.2.3.2. Estimation de l'influence de la non correction dynamique lors de la détermination des paramètres cristallins

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats issus du traitement des clichés simulés dynamiquement. Les mêmes vérifications que pour les clichés cinématiques ont été effectuées (test de la droite de Henry, du χ^2 et de Lilliefor). Il en découle que la distribution statistique des valeurs calculées du LP a suivent une distribution normale à 5% d'incertitude. La moyenne des valeurs de LP est $\bar{a} = 0.54295\ nm$ pour les deux méthodes (KLEBS et ID). La distribution de mesures de a étant normale, elle peut être interpolée par une gaussienne (Figure III- 8).

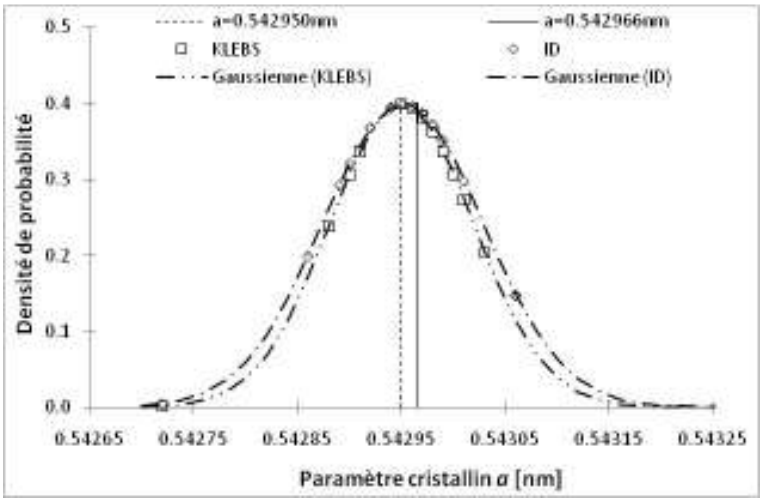


Figure III- 8 : Interpolation gaussienne des valeurs du LP a déterminées par les approches KLEBS et ID à partir de clichés simulés dynamiquement

L'erreur systématique est négligeable ($2.9x10^{-5}$) pour notre étude. Ceci était prévisible puisque les clichés sont simulés à partir d'une haute tension actuelle fixe (198930 V). L'erreur aléatoire est égale à $1.3x10^{-4}$ pour les approches KLEBS et ID.

L'erreur aléatoire provient de la détermination des LPs, qui s'effectue en comparant des clichés de diffraction (données d'entrée) à des clichés simulés cinématiquement. Ici, les données d'entrées sont constituées de clichés simulés dynamiquement. Ces derniers prennent en compte les effets dynamiques s'appliquant à la diffraction, i.e. les lignes peuvent être diffuses et leur position n'est pas forcément identique à leurs prédictions cinématiques. Lors de la sélection manuelle des lignes de HOLZ, nous ne conservons que des lignes de hauts indices et non diffuses. Dans ce cas de figure, la seule différence existant entre les lignes sélectionnées des données d'entrée et celles provenant des clichés simulés cinématiquement provient du décalage dans la position des lignes de HOLZ (positions cinématique/dynamique). Tout le calcul des LPs sera basé sur cette différence. L'incertitude ainsi déterminée est donc composée de l'incertitude liée à la chaîne de traitement des données (estimée au paragraphe précédent) et de l'incertitude provenant du décalage des lignes cinématique/dynamique. Cette dernière correspond à l'erreur aléatoire due à la non correction

dynamique des clichés de référence (théorie cinématique). Il est donc possible de quantifier l'erreur aléatoire provenant de la non-correction dynamique des clichés servant à la détermination des LPs. Elle est égale à l'ETR lié au traitement des clichés dynamiques moins celui provenant des clichés cinématiques.

Pour la détermination du seul LP *a*, l'erreur est de $0.2x10^{-4}$. Ainsi, lors de l'utilisation de la configuration cubique, il n'est pas forcément nécessaire de corriger les effets dynamiques avec l'utilisation d'une haute tension effective.

III.2.4. Conclusion du paragraphe

Cette première étude a mis en évidence la présence de deux types d'erreur lors de la détermination des LPs par CBED : une erreur aléatoire et une erreur systématique. Les causes de ces erreurs ont été répertoriées et présentées. Nous avons aussi démontré que l'erreur apparaissant comme systématique lors du traitement des clichés expérimentaux est en fait aléatoire et provient de la détermination de la haute tension. Le dernier point traité dans ce paragraphe a été la quantification des incertitudes provenant de la chaîne de traitement des données ainsi que de la non-correction des effets dynamiques. Notre étude a montré qu'il est possible de se passer de la correction dynamique apportée par l'utilisation d'une tension effective et de travailler uniquement avec une haute tension actuelle. Cette faible valeur de l'incertitude associée à la non correction dynamique peut trouver son explication dans la sélection manuelle des lignes de HOLZ (§.II.1.3.). Dans ce processus, seules des lignes fines de hauts indices de Miller qui apparaissent à l'opérateur comme non affectées dynamiquement sont utilisées pour les calculs de LPs, ce qui a pour conséquence de réduire les erreurs liées aux effets dynamiques.

Il est possible de réduire l'erreur aléatoire par une approche statistique. Pour ce faire le nombre de clichés de diffraction servant à la détermination des LPs doit être augmenté. Le logiciel TEMStrain intègre cette possibilité et nous allons la mettre en œuvre au paragraphe suivant.

III.3. Une nouvelle approche statistique multi-clichés pour réduire l'incertitude

III.3.1. Détermination des paramètres cristallins : Une nouvelle approche statistique

Nous avons mis en évidence, au paragraphe précédent, la présence d'une erreur systématique et d'une erreur aléatoire. Cette dernière peut être réduite de manière statistique en considérant une approche multi-clichés. Cette approche consiste à utiliser plusieurs clichés pour déterminer les LPs. En puisant parmi les vingt clichés de diffraction expérimentaux, les clichés ont été associés pour créer différents « projets ». Un projet est la combinaison de plusieurs clichés de diffraction qui seront traités simultanément par TEM*Strain*, chaque cliché ayant le même poids lors du traitement[3]. Les projets utilisés lors de cette étude sont indépendants, i.e. il n'y a pas de répétition d'un même cliché dans deux projets différents ou bien au sein du même projet. Ainsi, nous obtenons vingt projets de un cliché, dix projets de deux clichés indépendants, …, et trois projets de six clichés indépendants.

III.3.1.1. Présentation des résultats

Dans un premier temps, nous avons validé l'approche statistique sur un cas simple : détermination du paramètre *a* pour une géométrie cubique. Les valeurs des écarts types ainsi obtenus sont reportées sur la figure suivante (Figure III- 9) pour les approches KLEBS et ID.

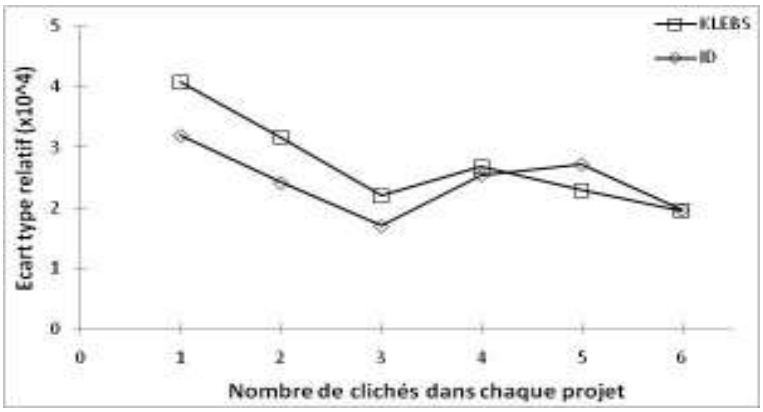


Figure III- 9: Écart type relatif associé à la détermination du LP a par l'approche KLEBS ainsi que par l'approche ID à partir des clichés expérimentaux

On observe une baisse de la valeur de l'ETR lorsque le nombre de clichés par projet augmente ; la valeur minimale atteinte est d'environ 1.5-2x10^{-4}. Ce premier point conforte l'approche statistique, qui permet de réduire l'erreur aléatoire en augmentant le nombre de clichés par projet. En outre, les approches KLEBS et ID présentent des ETR similaires pour les différents projets.

[3] Pour chaque jeu de projet contenant le même nombre de clichés, nous allons calculer l'écart type relatif associé à la détermination des LPs. La dispersion n'est pas la même pour chaque point des graphiques qui seront présentés dans la suite du paragraphe. En effet, notre approche reposant sur l'utilisation de vingt clichés indépendants, le nombre de projets décroît avec l'augmentation du nombre de clichés par projet. Nous avons donc procédé à une vérification en utilisant six projets pour chaque nombre de clichés. Les courbes ainsi obtenues présentent les mêmes formes et se situent dans le même ordre de valeur.

Ensuite, nous avons considéré une géométrie quadratique (*a=b≠c* et α=*β=γ=90°*) pour la détermination des LPs. Les ETR ainsi calculés sont reportés à la figure suivante (Figure III- 10).

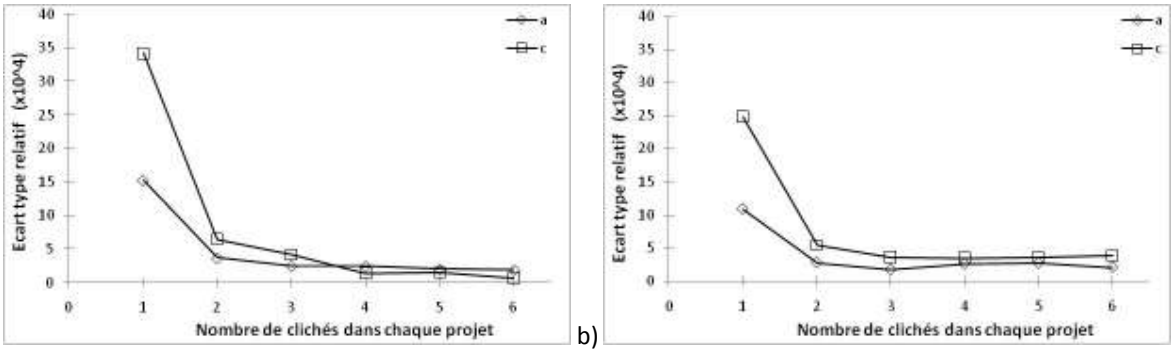


Figure III- 10: Écart type relatif associé à la détermination des LPs a et c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b) à partir de clichés expérimentaux

Les premières constatations sont identiques à celles du cas « cubique » : l'erreur aléatoire décroît avec l'augmentation du nombre de clichés par projet. On remarque une stabilisation des valeurs à partir de deux clichés par projets et un seuil apparaît pour trois clichés et plus. L'incertitude minimale atteinte (2-2.5x10^{-4}) est légèrement supérieure à celle obtenue pour la détermination d'un seul paramètre (1.5-2x10^{-4}).

Ces constatations sont aussi valables pour les deux dernières configurations. Les écarts types relatifs estimés dans le cas orthorhombique (Figure III- 11) et dans le cas triclinique (Figure III- 12) atteignent des valeurs comprises respectivement entre 2-4x10^{-4} et 4-8x10^{-4} pour les paramètres *a, b, c* lors de l'étude de projets contenant au minimum trois clichés.

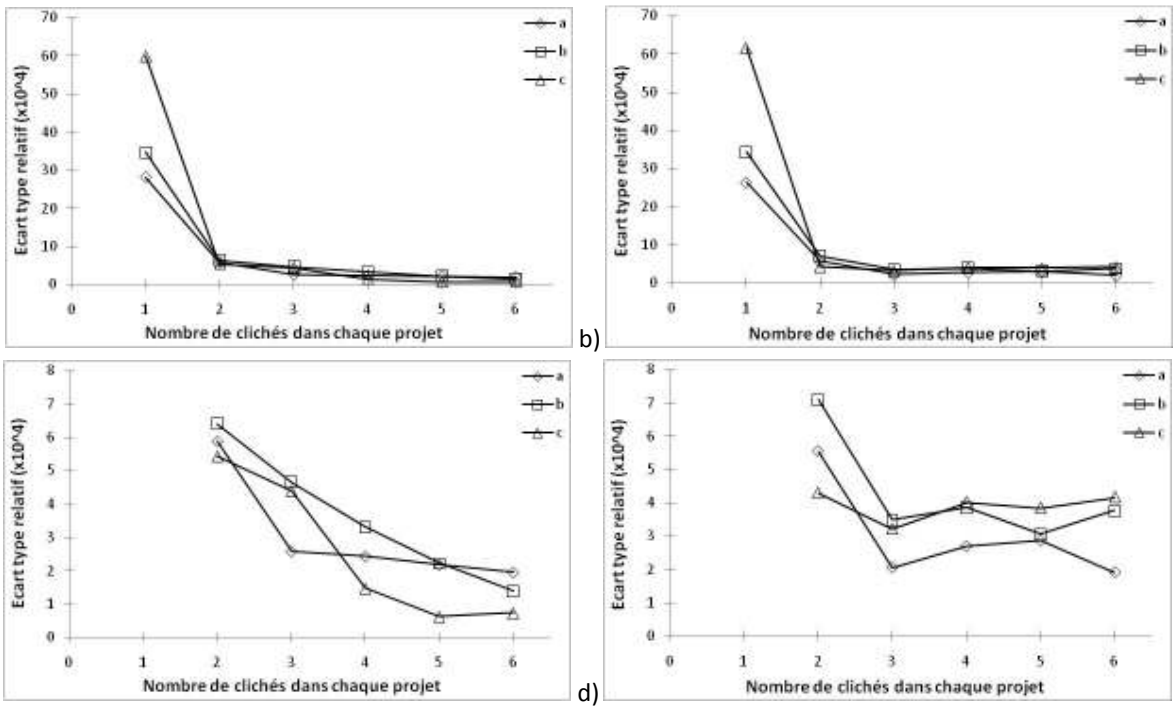


Figure III- 11 : Écart type relatif associé à la détermination des LPs a, b, c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b) à partir de clichés expérimentaux, recentrage sur les courbes KLEBS (c) et ID (d)

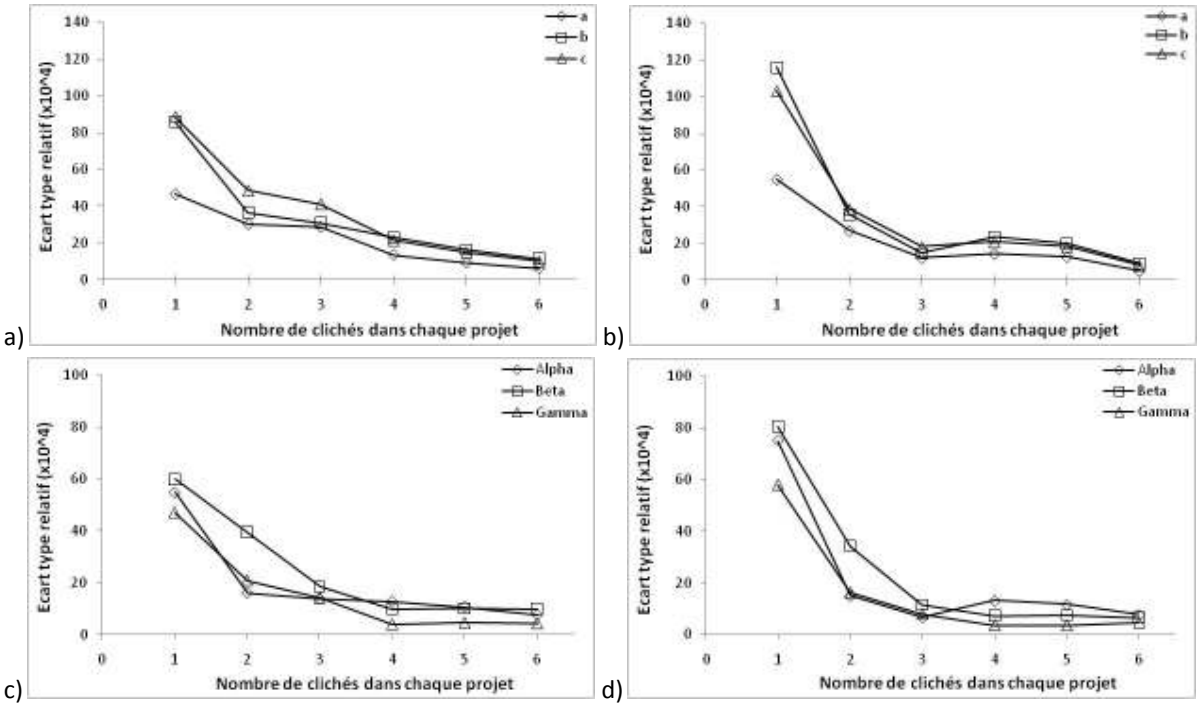


Figure III- 12: Écart type relatif associé à la détermination des LPs a, b, c (a) et Alpha, Beta, Gamma (c) par l'approche KLEBS ainsi que par l'approche ID (b-d) à partir de clichés expérimentaux

D'une manière générale, l'utilisation de l'approche multi clichés nous a permis de réduire significativement l'erreur aléatoire associée aux approches KLEBS et ID.

III.3.1.2. Discussion

Le traitement des données expérimentales a fait ressortir plusieurs points importants pour la suite de notre étude. Tout d'abord, la distribution statistique met en évidence la présence d'une erreur aléatoire et d'une erreur systématique qui entachent les résultats. L'erreur aléatoire peut être réduite en traitant simultanément plusieurs clichés CBED. L'erreur systématique apparente est en fait l'erreur aléatoire provenant de la détermination de la haute tension actuelle. Lors de l'analyse des ETR, il existe un seuil à partir duquel l'incertitude se stabilise et ne varie presque plus. Ce seuil est rencontré pour des projets contenant au minimum trois clichés.

Les ETR calculés en utilisant un seul cliché par projet ont des valeurs beaucoup plus importantes que celles estimées par l'approche multi-clichés, et ce quelque soit la configuration.

Il apparaît une augmentation de l'incertitude avec l'augmentation du nombre de paramètres à déterminer. Lorsque nous employons les différentes configurations nous imposons des hypothèses plus ou moins réductrices concernant les relations entre les LPs. Le fait d'imposer des hypothèses limite le nombre de solutions possibles, ce qui explique la réduction de l'erreur aléatoire lorsque nous déterminons moins de paramètres

Les incertitudes liées aux approches KLEBS et ID présentent des valeurs voisines pour les différentes configurations. Mais les incertitudes liées à l'approche KLEBS sont plus stables, i.e pour la

détermination de plusieurs LPs simultanément les ETR sont moins dispersés les uns par rapport aux autres. Et les courbes « ETR/nombres de clichés par projet » sont plus rectilignes après le seuil pour l'approche KLEBS. Dans la suite de cette étude nous présenterons seulement les résultats obtenus par la méthode KLEBS.

L'emploi de la configuration triclinique induit des incertitudes trop importantes lors de la détermination des LPs, nous abandonnerons donc cette configuration pour le reste de notre étude.

Après cette présentation des résultats obtenus, nous allons les comparer aux travaux de la littérature. Il n'est pas aisé d'effectuer de telles comparaisons pour plusieurs raisons : tout d'abord, les conditions expérimentales peuvent être différentes (filtre en énergie ou pas, porte-objet refroidi, cathode LaB_6 ou FEG, …) ; ensuite, le traitement des données peut utiliser l'approche cinématique ou bien inclure des corrections dynamiques. De plus, l'incertitude attendue pour un jeu complet de LPs n'est pas la même que pour la détermination d'un seul paramètre. Une autre difficulté provient du mot « précision » qui n'est pas toujours très bien défini et peut parfois désigner un écart relatif, quelquefois une variation ou une marge d'erreur. L'erreur systématique est souvent oubliée. Nous avons donc pris tous ces facteurs en compte pour établir les comparaisons suivantes présentées dans le Tableau III- 1.

La détermination du seul paramètre de maille *a* à partir de projets contenant un seul cliché mène à une précision d'environ $3\text{-}4\text{x}10^{-4}$ pour les deux méthodes (KLEBS et ID). Ce résultat se situe en-dessous de la plus basse limite annoncée par Roseveld et al. dans leur étude théorique [Rozeveld-1993]. Une autre comparaison est possible avec les travaux présentés par Armigliato et al. ; leurs conditions expérimentales sont identiques aux nôtres, mais les auteurs se placent en condition de déformations planes et atteignent une précision de $2\text{x}10^{-4}$ [Armigliato-2000]. Cette précision est inférieure à celle que l'on obtient avec le traitement de projet à un seul cliché lors de notre étude. Le principal avantage de l'approche multi clichés est de pouvoir réduire l'erreur liée à la précision en augmentant simplement le nombre de clichés par projet. Nous atteignons alors une précision de l'ordre de $2\text{x}10^{-4}$ pour l'utilisation de trois clichés simultanément. Ce seuil ($\sim 2\text{x}10^{-4}$) est en accord avec de nombreuses études [Armigliato-2000, Toda-2000, Kim-2004]. Dans ces études, le seuil de $2\text{x}10^{-4}$ est accessible à partir du traitement d'un seul cliché de diffraction.

La précision obtenue pour la détermination de tous les paramètres cristallins se situe entre $4\text{x}10^{-3}$ et $12\text{x}10^{-3}$ respectivement pour les approches KLEBS et ID lors de l'utilisation d'un seul cliché de diffraction. L'approche multi cliché améliore la précision en la réduisant à $5\text{-}6\text{x}10^{-4}$ pour des projets de six clichés. Wittmann et al. ont été les seuls à avoir déterminé les six LPs par CBED [Wittmann-1998]. Ils présentent une exactitude de $3\text{-}5\text{x}10^{-4}$ dans le cadre de l'approximation cinématique. Comparativement aux résultats de notre étude, les leurs sont meilleurs. Toutefois, ils ont utilisé pour l'acquisition des clichés de diffraction un filtre en énergie qui permet d'augmenter grandement la qualité des clichés et la détermination de la position des lignes de HOLZ. Ils n'ont travaillé qu'à partir du seul axe de zone [114], et ont sélectionné, pour chaque paramètre de maille, les lignes de HOLZ les plus sensibles à ses variations. Notre approche est plus générale et peut donc être appliquée à n'importe quel matériau sans aucune restriction concernant le ou les axes de zone analysés.

A partir de cette étude des clichés expérimentaux, les erreurs associées à chaque configuration ont pu être estimées et serviront de valeur référence pour la suite de ce travail.

III.3.2. Influence de l'approche multi-clichés sur la quantification des erreurs

Nous avons mis en évidence au paragraphe précédent la possibilité de réduire l'erreur aléatoire en employant une approche statistique pour la détermination des LPs. Nous allons maintenant préciser dans ce paragraphe comment cette incertitude est réduite en distinguant les différentes causes, à savoir l'incertitude de la chaîne de traitement des données ainsi que celle liée à la non-correction dynamique des clichés.

III.3.2.1. Incertitude de la chaîne de traitement des données

L'approche multi-clichés a été appliquée aux clichés simulés cinématiquement et les ETR associés aux configurations cubique et orthorhombique ont été représentés respectivement aux Figures III-13 et 14. Les autres courbes sont regroupées dans l'annexe B, mais le commentaire final portera sur l'ensemble des courbes.

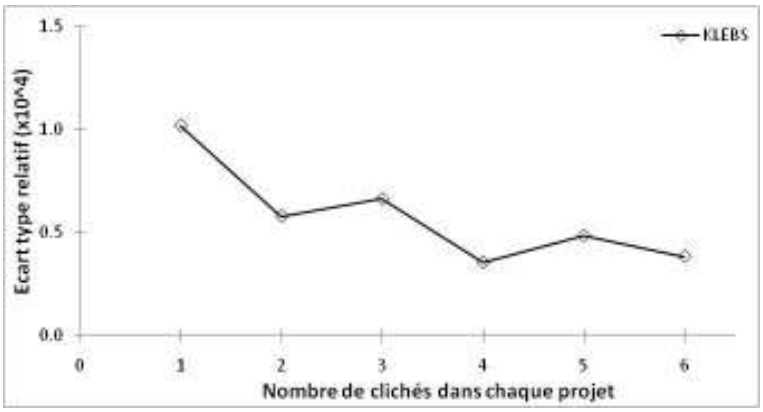


Figure III- 13 : Écart type relatif associé à la détermination du LP a par l'approche KLEBS ainsi que par l'approche ID à partir de clichés cinématiques

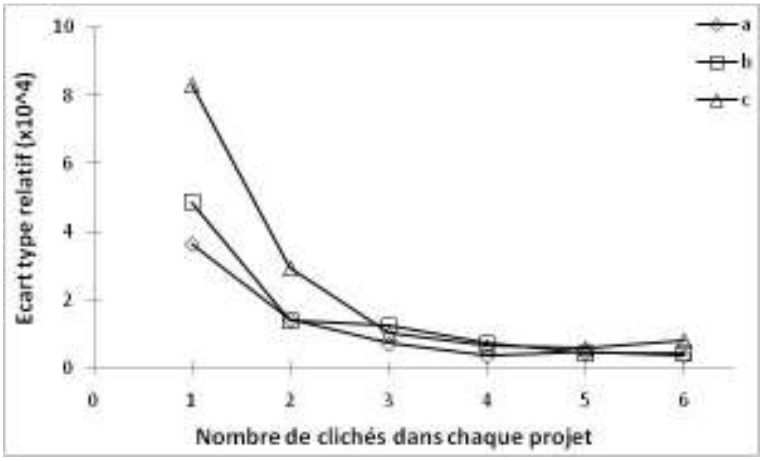


Figure III- 14 : Écart type relatif associé à la configuration orthorhombique pour le traitement de clichés simulés cinématiquement

Après analyse des différentes courbes, les mêmes constatations qualitatives que pour les clichés expérimentaux peuvent être faites :

- Plus le nombre de clichés par projet est important, plus l'incertitude diminue.
- A partir de trois clichés par projet l'incertitude se stabilise.
- L'utilisation d'un seul cliché pour la détermination des LPs mène à une incertitude de deux à dix fois supérieure à celle obtenue pour des projets contenant au minimum deux clichés de diffraction. Ceci est valable pour chaque configuration.
- Plus le nombre de paramètres à déterminer est important, plus l'incertitude sera grande.
- Pour la détermination de tous les LPs, les ETR associés aux angles sont inférieurs à ceux calculés pour les LPs.
- Les valeurs d'ETR sont similaires pour la approche KLEBS et ID, mais une meilleure stabilité est observable pour l'approche KLEBS.

L'étude des clichés simulés cinématiquement a servi de test pour le logiciel TEM*Strain* en déterminant l'incertitude. Cette incertitude est acceptable ($<1x10^{-4}$) pour les approches cubique, quadratique et orthorhombique en multi clichés avec au minimum trois clichés.

III.3.2.2. Incertitude liée à la non-correction dynamique des clichés

Dans cette partie de l'étude nous présenterons l'évolution de l'erreur aléatoire provenant de la non correction des effets dynamiques lors d'une approche multi-clichés. L'erreur sytématique étant nulle, l'incertitude est seulement composée de l'erreur aléatoire. Les figures suivantes (Figure III- 15 et Figure III- 16) représentent les ETR associés aux configurations cubique et orthorhombique. Ces courbes sont obtenues par soustraction de L'ETR lié au traitement des clichés dynamiques à celui provenant des clichés cinématiques. Les autres configurations sont reportées dans l'annexe B.

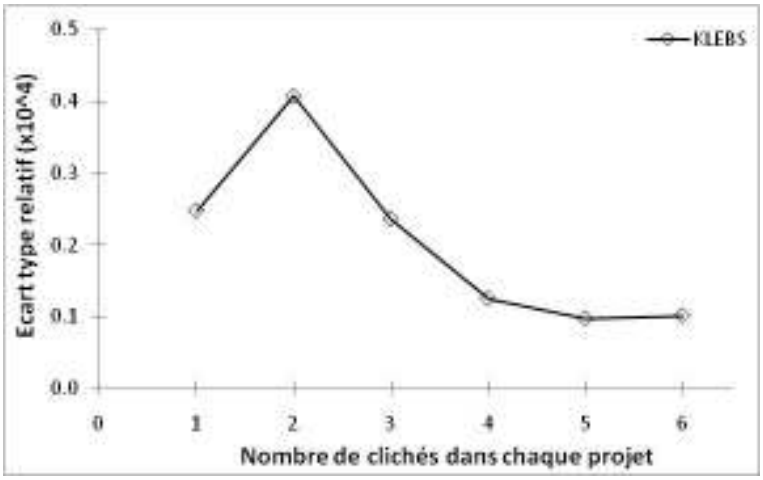


Figure III- 15: ETR lié à la non-correction dynamique des clichés de diffraction pour la détermination du seul LP a

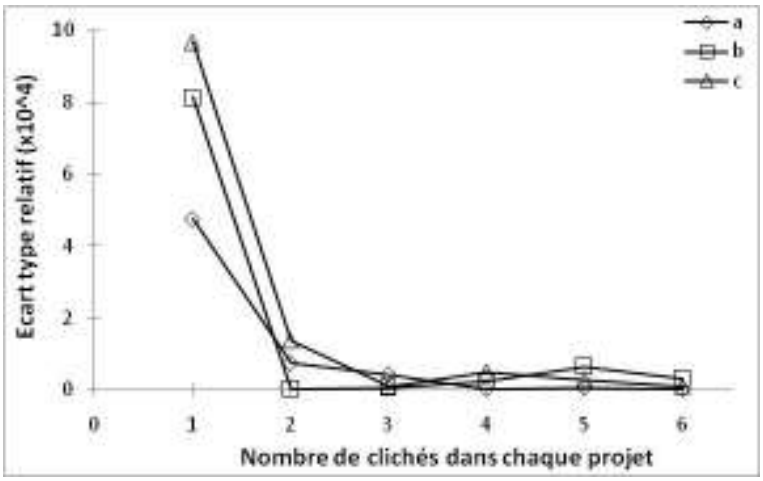


Figure III- 16: ETR lié à la non-correction dynamique des clichés de diffraction pour la configuration orthorhombique

Pour le traitement de projets contenant trois clichés de diffraction l'ETR est de $0.2x10^{-4}$. Les diagrammes correspondant aux autres configurations sont regroupés à l'annexe B.

Les ETR évoluent de la même manière que pour les traitements des clichés cinématiques. L'erreur aléatoire due à la non correction dynamique des lignes de HOLZ est d'environ $3x10^{-5}$ pour l'utilisation d'au minimum trois clichés, et ce, pour toutes les configurations, à l'exception de la détermination de tous les LPs (configuration triclinique).

Nous avons, une fois de plus, montré qu'il est possible de réduire l'erreur aléatoire liée à la détermination des LPs par une approche multi-clichés. En outre, à la vue de la faible valeur de l'incertitude liée à la non correction des effets dynamiques, nous pouvons conclure qu'un choix judicieux des lignes de HOLZ ainsi qu'une détermination des LPs à l'aide de l'approche multi-clichés nous permet de rester dans des conditions cinématiques et ainsi de ne pas employer une haute tension effective lors de notre étude.

III.4. Conclusion

Le but de ce chapitre a été d'analyser l'incertitude lors de la détermination des paramètres cristallins par CBED. Dans ce but, nous avons acquis vingt clichés CBED sur un échantillon de silicium de haute pureté et non contraint à la température de 93K. L'analyse de ce grand nombre de clichés nous a permis de mettre en évidence la présence de deux types d'erreurs : l'erreur aléatoire et l'erreur systématique. Nous avons ensuite montré qu'il est possible de réduire l'erreur aléatoire en adoptant une démarche statistique basée sur l'approche multi-clichés.

Les remarques principales faites durant cette étude sont synthétisées dans les points suivants :

- L'utilisation d'un seul cliché pour la détermination des LPs mène à une incertitude de deux à dix fois supérieure à celle obtenue pour des projets contenant au minimum deux clichés de diffraction. Ceci est valable pour chaque configuration.

- Plus le nombre de clichés par projet est important, plus l'incertitude diminue.
- Il existe un pallier à partir duquel l'incertitude se stabilise (à partir de trois clichés par projet).

Des remarques complémentaires peuvent aussi être faites :

- Plus le nombre de paramètres à déterminer est important, plus l'incertitude est grande.
- Pour la détermination de tous les LPs, Les ETR associés aux angles sont inférieurs à ceux calculés pour les LPs.
- Les valeurs d'ETR sont similaires pour l'approche KLEBS et ID, mais une meilleure stabilité est observable pour l'approche KLEBS.

Les causes intrinsèques de l'erreur systématique ont été déterminées et estimées. Toutefois, il semble y avoir une erreur systématique non nulle sur la représentation de la Figure III- 4. Cette dernière provient de l'erreur aléatoire associée à la détermination de la haute tension, qui apparaît comme systématique à cause du protocole de simulation des clichés cinématiques. Il est donc possible de réduire cette erreur en déterminant la tension actuelle à partir de projets contenant plusieurs clichés tout comme pour les LPs.

En plus de l'incertitude liée à la méthode, nous avons estimé l'incertitude associée à la chaîne de traitement des données ainsi qu'à la non correction dynamique des clichés cinématiques. Pour ces deux cas, l'incertitude se situe aux alentour de $1.25x10^{-4}$ pour toutes les configurations à plus de trois clichés par projet, sauf dans le cas de la configuration triclinique ($\sim 5x10^{-4}$). La faible valeur de l'incertitude associée à la non correction dynamique des clichés trouve son origine dans la sélection particulière des lignes de HOLZ (§.II.1.3.).

Nous pouvons faire le bilan des différentes contributions à l'erreur aléatoire. Comme nous l'avons vu précédemment (§.III.2.2.1.) la source principale de l'erreur aléatoire provient de la détermination de la position exacte des lignes de HOLZ. La localisation des lignes de HOLZ dépend des effets dynamiques et des corrections apportées ou non, ainsi que de la chaîne de traitement des données avec la détection des lignes, leur positionnement. Mais il existe une autre cause à prendre en compte, l'erreur apportée par l'élargissement des lignes de HOLZ dû à la perte d'énergie des électrons lors de la traversée de la lame mine. Nous considérons que ces trois causes ont des effets additifs et non couplés. La valeur de leur somme est du même ordre de grandeur que la précision déterminée pour les clichés expérimentaux. Par exemple pour des projets comportants trois clichés CBED et suivant la configuration quadratique, l'erreur aléatoire associée à la somme des trois composantes est $2.4x10^{-4}$ et la précision expérimentale associée à cette configuration est $3.3x10^{-4}$.

Lors de cette étude nous avons défini la précision associée à cette technique ainsi que les conditions d'utilisation. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec des projets composés de trois clichés de diffraction. Notre choix s'est porté sur ce nombre car il permet d'avoir une précision convenable, tout en étant relativement rapide en temps d'acquisition. De plus, le traitement simultané d'un minimum de trois clichés de diffraction présente l'avantage de résoudre le problème d'ambiguïté [Morawiec-2005]. Les précisions, les exactitudes ainsi que les incertitudes associées aux projets de trois clichés pour les différentes configurations sont reportées dans le Tableau III- 3.

	Cubique a=b=c, α=β=γ=90°	Quadratique a=b≠c, α=β=γ=90°	Orthorhombique a≠b≠c, α=β=γ=90°	Triclinique a≠b≠c, α ≠ β ≠ γ
Précision [x10^{-4}]	2.0	3.3	3.9	24.0
Exactitude [x10^{-4}]	3.0			
Incertitude [x10^{-4}]	5.0	6.3	6.9	27.0

Tableau III- 3: Précision, exactitude et incertitude associées à l'approche KLEBS pour les différentes configurations pour le traitement de projets contenant trois clichés CBED expérimentaux

Les valeurs obtenues pour l'incertitude paraissent importantes au regard de ce qui figure dans la littérature (Tableau III- 1). Mais comme nous l'avons précisé auparavant beaucoup de travaux ne considèrent que l'exactitude des mesures. Notre travail a le mérite d'apporter une vision plus rigoureuse sur l'estimation de l'incertitude en considérant les différentes causes la composant ainsi qu'en la quantifiant dans son intégralité.

Dans ce chapitre nous avons procédé à l'étude d'un matériau considéré comme étant un "cas d'école", dans la suite de notre étude nous traiterons des cas plus complexes avec l'analyse de superalliages monocristallins à base nickel et de l'aluminium déformé plastiquement.

Références

[Armigliato-2000] A. Armigliato, R. Balboni, S. Balboni, S. Frabboni, A. Tixier, G.P. Carnevale, P. Colpani, G. Pavia, A. Marmiroli, Micron 31 (2000) 203-209

[Deininger-1994] C. Deininger, G. Necker, J. Mayer, Ultramicroscopy 54 (1994) 15-30

[Houdellier-2008] F. Houdellier, D. Jacob, M.J. Casanove C. Roucau, Ultramicroscopy 108 (2008) 295-301

[Kim-2004] M. Kim, J.M. Zuo, G.S. Park, Applied Physics Letters Vol. 84 No. 12 (2004) 2181-2183

[Krämer-2000] S. Krämer, J. Mayer, C. Witt, A. Weickenmeier, M. Rühle, Ultramicroscopy 81 (2000) 245-262

[Lin-1989] Y.P. Lin, D.M. Bird, R. Vincent, Ultramicroscopy 27 (1989) 233-240

[Marai-1977] F.Z. Marai, T. Mulvey, Untramicroscopy 2 (1977) 187-192

[Morawiec-2005] A. Morawiec, Philos. Mag, Vol. 85 No. 15 (2005) 1611-1623

[NIST-Stat] NIST/SEMATECH *e-Handbook of Statistical Methods*, http://www.itl.nist.gov/div898/handbook

[Philips] Documentation Philips du MET CM200

[Rozeveld-1993] S.J. Rozeveld, J.M. Howe, Ultramicroscopy 50 (1993) 41-56

[Spence-1992] J. C. H. Spence, J. M. Zuo, Electron Microdiffraction, Plenum Press, New York, 1992

[Steeds-1979] J.W. Steeds, *Introduction to Analytical Electron Microscopy,* edited J. J. HREN, J. I. GOLDSTEIN & D. C. JoY, pp.387-422. New York: Plenum.

[Toda-2000] A. Toda, N. Ikarashi, H. Ono, Journal of Crystal Growth 210 (2000) 341-345

[Williams-1996] D.B. Williams, C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York, 1996

[Wittmann-1998] R. Wittmann, C. Parzinger, D. Gerthsen, Ultramicroscopy 70 (1998) 145-159

[Zuo-1992] J.M. Zuo, Ultramicroscopy 41 (1992) 211-223

Chapitre 4

Application de l’approche multi-clichés aux superalliages monocristallins à base nickel

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, une nouvelle approche multi-clichés a été proposée pour la détermination des LPs et nous l'avons appliquée à un cas simple : le silicium. Nous allons à présent considérer des matériaux plus complexes : les superalliages monocristallins à base nickel. Les superalliages représentent la seconde classe de matériaux les plus étudiés par CBED, mais très loin derrière les semi-conducteurs.

Notre choix s'est porté sur cette catégorie de matériaux en raison de leur microstructure très fine composée de précipités cubiques ordonnés dans une matrice désordonnée. Les deux phases, dont les paramètres cristallins sont légèrement différents, sont en relation de cohérence. Ainsi, des contraintes dites de cohérence sont engendrées au sein de la microstructure. Elles génèrent des variations de déformations locales au sein du matériau De ce fait, l'étude expérimentale des déformations ne peut être effectuée que par une technique très locale : la diffraction électronique en faisceau convergent.

Nous avons couplé notre étude expérimentale avec une détermination numérique des déformations par calculs micromécaniques par éléments finis sur lame mince. C'est l'une des seules méthodes en mesure de fournir des résultats permettant d'alimenter une comparaison avec nos résultats expérimentaux, les autres techniques n'étant pas assez locales pour cela. L'un des avantages des simulations par éléments finis est de pouvoir prendre en compte simplement les phénomènes de relaxation des contraintes associés à la préparation de la lame mince. Ainsi nous serons en mesure d'estimer les déformations présentes dans le matériau massif dans lequel a été prélevé un échantillon.

Ce quatrième chapitre se décompose en quatre parties. La première sera consacrée à une présentation des superalliages monocristallins à base nickel et de leur microstructure. La seconde partie traitera de la technique CBED avec la détermination des paramètres cristallins aux différentes zones d'intérêt de la microstructure d'un superalliage monocristallin à base nickel. Ensuite, nous aborderons les simulations par éléments finis. Et enfin, une discussion générale des résultats numériques et expérimentaux viendra clore ce chapitre.

IV.2. Les superalliages monocristallins à base nickel

Les superalliages monocristallins à base nickel représentent une gamme de matériaux très largement employés dans le domaine de l'aéronautique pour la réalisation d'aubes de turbine. Leur emploi résulte d'une très bonne résistance au fluage à haute température qui s'explique par leur microstructure. Cette dernière est constituée d'une phase ductile : la matrice γ monocristalline (CFC désordonnée), qui est renforcée par une phase dure et fragile : la phase intermétallique γ' (CFC ordonnée) de type Ni_3Al où les atomes de nickel occupent les centres des faces et ceux d'aluminium les sommets du cube. La Figure IV- 1 représente les structures des deux phases ainsi que le diagramme de phase binaire Ni-Al. Nous donnons le diagramme de phase Ni-Al à titre indicatif, car

comme de nombreux éléments entrent dans la composition des superalliages il est difficile de présenter le diagramme associé à une nuance particulière. Une approximation de notre zone de composition est repérée en rouge sur la figure suivante.

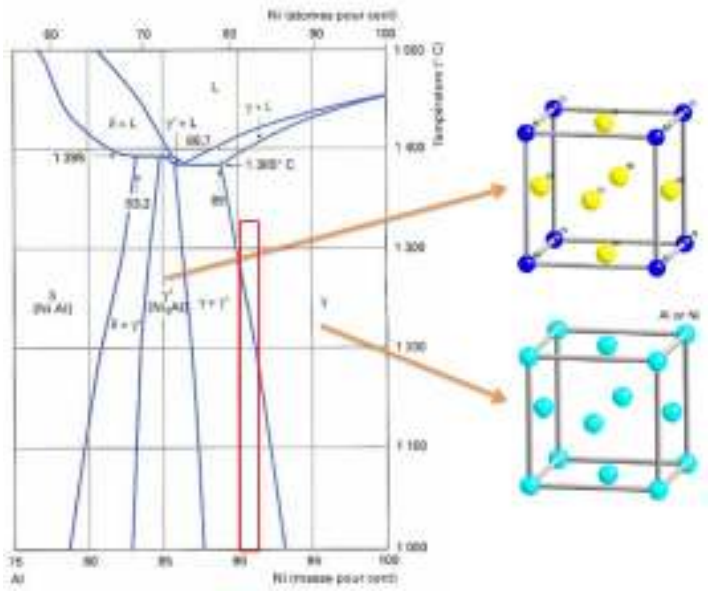


Figure IV- 1: Diagramme de phase Ni-Al et représentation des structures γ et γ'

La phase *γ'* est en relation de cohérence avec la matrice. La relation d'orientation associée aux deux phases est : $(100)_{\gamma}$ // $(100)_{\gamma'}$ et $[100]_{\gamma}$ // $[100]_{\gamma'}$. Un exemple de cette microstructure est représenté à la Figure IV- 2. Pour ce type de microstructure la phase *γ* occupe environ 30 % du volume et la phase *γ'* 70 %. Les précipités ont une taille variant de 400 à 500 nm et les canaux constituant la matrice présentent une largeur pouvant atteindre 100 nm.

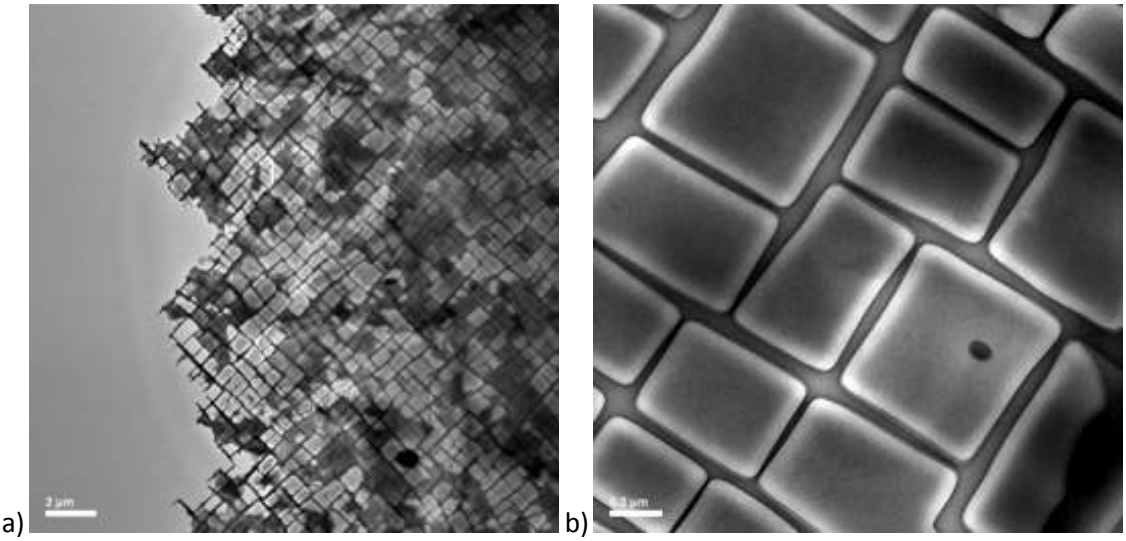


Figure IV- 2 : Microstructure d'un superalliage monocristallin à base nickel MC2 observé en champ clair au MET

Ce type de microstructure est obtenu par précipitation en cours de refroidissement continu de la phase *γ'* dans la solution solide *γ* stable à haute température. Après le refroidissement, une optimisation de la microstructure est effectuée par application de traitements thermiques. Tout d'abord nous procédons à une mise en solution et une homogénéisation du superalliage par maintien isotherme à une température proche de 1300°C (température dépendant du matériau)

dans le domaine monophasé de la solution solide pendant quelques heures. Ensuite, nous appliquons un refroidissement libre jusqu'à température ambiante, lors de ce refroidissement la majeure partie de la phase *γ'* précipite. Les précipités ainsi obtenus sont de petite taille et leur forme est irrégulière. L'obtention de précipités cubiques bien définis comme ceux présentés à la Figure IV- 2 se fait en appliquant un dernier traitement thermique isotherme à haute température (domaine *γ+γ'* aux alentours de 1100°C), qui favorisera le grossissement ainsi que le réarrangement des précipités à taux de phase presque constant. Les traitements thermiques d'optimisation sont présentés au Chapitre Conditions Expérimentales (§.II.3.2.1.).

De nombreux éléments, en plus du nickel et de l'aluminium, entrent dans la composition des superalliages. Les principaux éléments d'alliage sont les suivants : Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti et W. Ces élément sont soit γ-gènes soit γ'-gènes, ainsi dans la phase γ nous retrouverons essentiellement du cobalt, du chrome et du molybdène. L'aluminium, le niobium, le tantale ainsi que le titane seront préférentiellement présents dans la phase γ'. Le tungstène se retrouve dans les deux phases [Kriege-1969]. Les éléments d'alliage sont en substitution dans la phase *γ'*, Mo, Nb, Ta, Ti et W occupent préférentiellement les sites de l'aluminium alors que les sites du nickel sont occupés par les éléments Co et Cr [More-1988, Miller-1994, Blavette-2007]. Plusieurs études ont été menées sur l'influence des différents éléments d'alliage dans les superalliages [Pearson-1980, Nathal-1983, 1987, 1987-2, Schmidt-1993]. Certains éléments sont destinés à les durcir par effet de solution solide (Co, W, Mo), d'autres améliorent la résistance à la corrosion (Ti, Ta) ou bien à l'oxydation (Cr). Les phases *γ* et *γ'* présentent des compositions complexes dépendant directement des éléments d'addition ainsi que des différents traitements thermiques appliqués au matériau. A titre d'exemple, nous pouvons présenter les compositions des phases γ et γ' d'un superalliage monocristallin à base nickel MC2 ayant subi plusieurs traitements thermiques pour l'obtention d'une microstructure identique à celle de la Figure IV- 2, les compositions ont été déterminées par sonde atomique et sont présentées dans le Tableau IV- 1 [Duval-1994].

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
MC2 nominal	Base	9.3	5.1	1.3	2.6	11.2	2.5	2.0
γ [% at.]	Base	2.59±0.4	9.1±0.3	2.8±0.2	4.1±0.2	2.3±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1
γ' [% at.]	Base	1.8±0.1	3.5±0.2	0.6±0.1	3.1±0.2	14.8±0.4	3.1±0.2	2.2±0.1

Tableau IV- 1 : Composition nominale de la nuance MC2 et des phases γ et γ' déterminées par sonde atomique [Duval-1994]

Les compositions chimiques différentes sont à l'origine de la différence de paramètres cristallins entre les deux phases isolées. En outre, les phases *γ* et *γ'* sont en cohérence, i.e. au passage de l'interface *γ/γ'* les réseaux cristallographiques sont continus. Il existe donc un désaccord paramétrique qui aura comme conséquence d'induire des contraintes internes dans le matériau (contraintes de cohérence) et ainsi d'influencer le comportement mécanique du matériau à haute température [Hazotte-1996]. Ces contraintes n'influent pas directement sur les propriétés mécaniques par leur présence mais indirectement car elles sont à l'origine de la microstructure *γ-γ'* cubique présentée à la Figure IV- 2-b [Nembach-1997].

Le désaccord paramétrique non contraint est défini par la relation :

$$\delta = 2\frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \qquad \text{(IV-1)}$$

où a_γ et $a_{\gamma'}$, sont respectivement les paramètres cristallins des phases *γ* et *γ'* libres (isolées). Il est particulièrement important de noter que la valeur de δ ne dépend ni de la microstructure, ni de l'état de cohérence de l'interface *γ/γ'*.

Parfois dans la littérature il est fait mention d'un désaccord paramétrique contraint. Il correspond au désaccord paramétrique existant entre les phases *γ* et *γ'* lorsqu'elles sont cohérentes. Ce dernier est calculé à partir des valeurs de LPs apparents des deux phases. Sa détermination peut être effectuée à une échelle macroscopique par diffraction des rayons X ou bien par diffraction des neutrons [Lahrman-1988, Ohno-1988, Biermann-1995]. Dans la suite de ce chapitre lorsque nous emploierons le terme de "désaccord paramétrique" nous sous-entendrons "non contraint", si ce n'est pas le cas nous préciserons "contraint".

Le désaccord paramétrique non contraint est compris entre -0.5 % et +0.5 % pour tous les superalliages modernes. Il est dépendant de la température par l'intermédiaire des coefficients de dilatation différents des deux phases *γ* et *γ'* [Racine-1995]. A partir du désaccord paramétrique, il est possible de connaître en première approximation les états de contrainte. Ainsi, les canaux seront en traction dans leur longueur et les précipités en compression pour un désaccord positif et inversement pour un désaccord négatif. Ces relations sont schématisées à la Figure IV- 3.

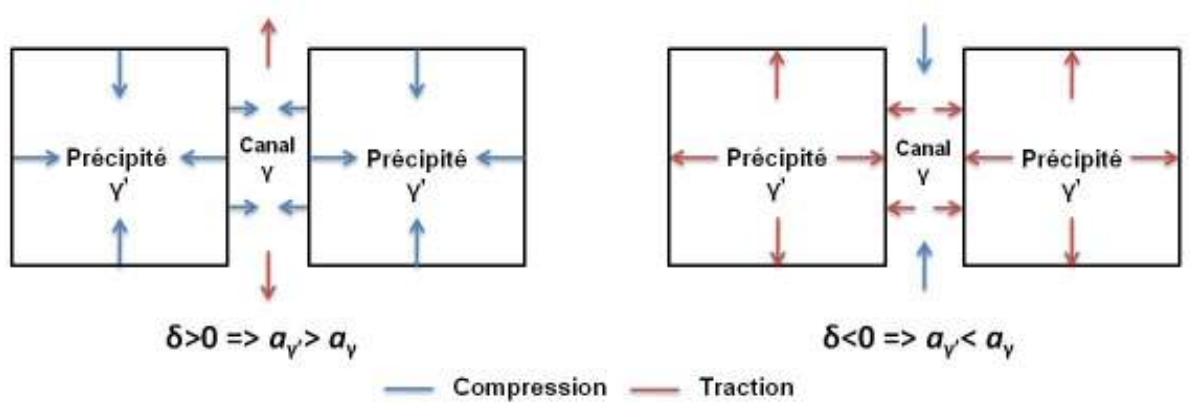


Figure IV- 3 : Effets de la valeur du désaccord paramétrique sur les états de déformation dans un superalliage monocristallin à base nickel

Ces états s'expliquent par la cohérence des deux phases (continuité de réseau cristallographique au passage des interfaces *γ/γ'*) et par la croissance des précipités dans la matrice, qui seront en compression si leur LP est supérieur à celui de la matrice ou bien en traction s'il est inférieur.

Il est important de pouvoir estimer expérimentalement le désaccord paramétrique existant entre les deux phases. Cette estimation nécessite une analyse à une échelle très locale que seule la technique CBED peut atteindre. En outre, la microstructure des superalliages monocristallins à base nickel constitue une étude très intéressante car différents états de contraintes sont espérés en fonction de la zone analysée choisie (précipité, différents lieux du canal, croisement de canaux).

Durant notre étude, nous avons analysé plusieurs nuances de superalliages. Nous avons débuté avec la nuance AM1 [Davidson-1986]. Mais il est difficile d'obtenir par traitements thermiques une microstructure composée de précipités cubiques inclus dans la matrice. Notre choix s'est ensuite

tourné vers la nuance CMSX-2 [Harris-1982] pour laquelle nous avons obtenu des précipités cubiques bien définis. Par contre, des précipités de petite taille, provenant d'une précipitation secondaire, persistaient dans les canaux larges de la matrice (Figure IV- 4).

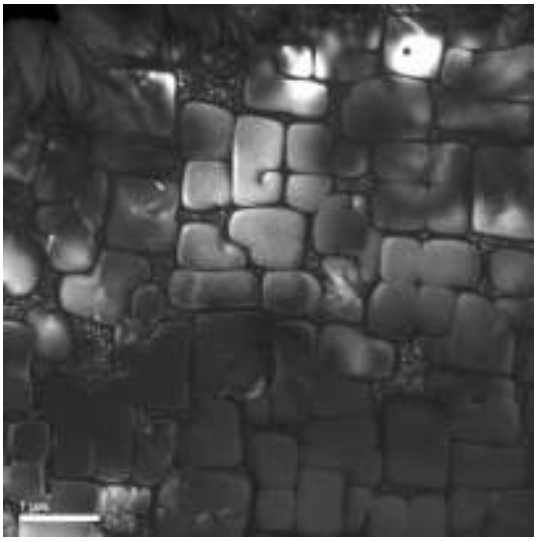
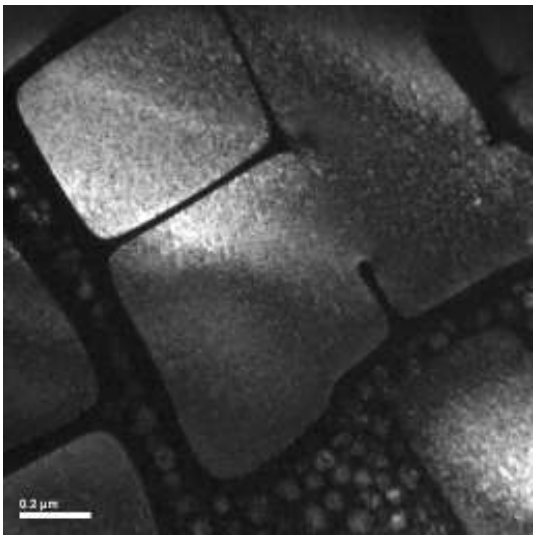
a)  b) 

Figure IV- 4: Champ sombre sur un superalliage CMSX-2

La présence de ces précipités dans les canaux conduira à une détermination erronée des contraintes. Elle exclut une modélisation par éléments finis à cause du caractère aléatoire de la répartition et de la taille des ces précipités. De plus, cette microstructure ne correspond pas à la microstructure idéale des superalliages monocristallins à base nickel, i.e. sans précipités dans les canaux. Par la suite, nous avons considéré la nuance MC2 [Caron-1989], qui présente la microstructure désirée et de larges canaux (40-50 nm) libres de précipités après un traitement standard de précipitation (§.II.3.2.1.).

Toute l'étude CBED sera réalisée sur le superalliage monocristallin à base nickel MC2. Les simulations par éléments finis ont été effectuées sur la nuance CMSX-2 car à ce moment de l'étude nous ne possédions pas encore la nuance MC2 et nous tentions d'appliquer des traitements thermiques adéquats pour interdire la précipitation secondaire dans les canaux de la nuance CMSX-2.

Comme nous l'avons précisé précédemment, le désaccord paramétrique engendre des contraintes internes qui sont responsables de la forme ainsi que de l'arrangement régulier qu'adoptent les précipités γ' lors de leur croissance. La forme et la répartition des précipités sont à l'origine des bonnes propriétés mécaniques à haute températures des superalliages monocristallins. Il est donc important de pouvoir estimer les déformations présentes dans le matériau pour une meilleure connaissance et compréhension de ses propriétés.

IV.3. Détermination expérimentales des paramètres cristallins par CBED

IV.3.1. Choix des zones d'intérêt et conditions d'acquisition

La microstructure particulière des superalliages présente plusieurs zones d'intérêt. Nous en avons choisi quatre bien distinctes et facilement identifiables, elles sont repérées sur la Figure IV- 5.

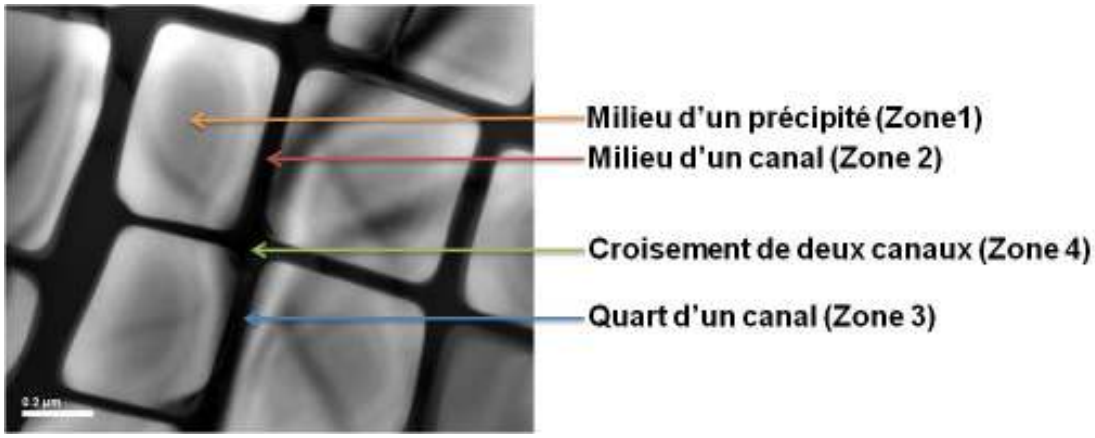


Figure IV- 5 : Repérages des zones d'intérêt sur la microstructure d'un superalliage monocristallin à base nickel

Notre choix s'est porté sur ces zones car elles devraient présenter des états de déformation différents en raison du désaccord paramétrique et de la géométrie particulière de la microstructure.

Pour cette étude, nous déterminerons les LPs par CBED en utilisant la méthode KLEBS avec des projets contenant trois clichés. Nous ne travaillerons qu'avec les valeurs des LPs déterminés expérimentalement. La littérature ne fournissant aucun renseignement sur les valeurs des LPs de MC2 à 93 K, nous ne pouvons estimer les déformations ; c'est pour cela que nous ne présenterons que des valeurs des LPs déterminées expérimentalement.

Les conditions expérimentales employées pour l'analyse des superalliages monocristallins à base nickel sont résumées au Chapitre 2 (§.II.3.2.1.).

Lors de notre étude, la lame mince a été orientée dans le porte-échantillon de manière à ce que les couloirs de la matrice soient alignés avec les axes d'inclinaison *alpha* [100] et *beta* [010] du microscope (Figure IV- 6).

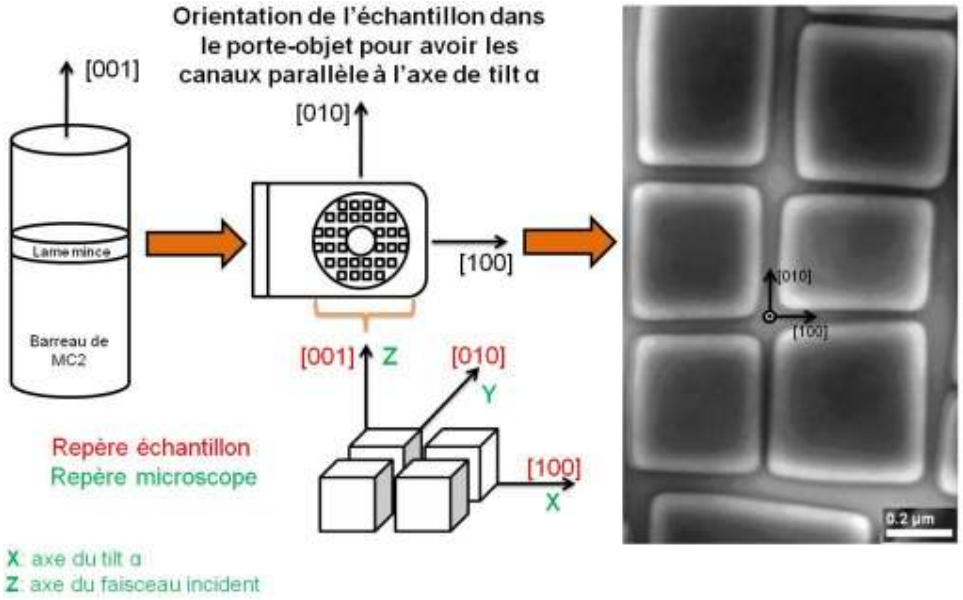


Figure IV- 6 : Positionnement de la lame mince dans le porte-objet et repères associés

Ce positionnement présente trois avantages : le premier concerne les repères échantillon et microscope qui seront confondus pour des angles d'inclinaison alpha et beta nuls. Le second interviendra lors de la réalisation des clichés de diffraction. Cet alignement d'un des canaux avec l'axe d'inclinaison alpha nous permet de rester dans le canal lorsque nous inclinons notre échantillon suivant l'axe alpha. Ce dernier point est très important pour notre approche multi-clichés, car nous sommes sûrs que les clichés CBED, acquis pour différents angles d'inclinaison, proviennent seulement du canal et n'intègrent pas une partie du précipité. Le dernier avantage est la possibilité de connaître l'orientation de la microstructure, i.e. d'affecter les directions [100] et [010] au cristal par rapport à l'axe d'inclinaison, comme cela est représenté à la Figure IV- 6.

Les canaux présentent une largeur d'environ 50 nm, nous avons donc travaillé avec une très petite taille de sonde (5 nm) pour être sûr de rester dans le canal et de ne pas déborder sur un précipité lors de l'acquisition de nos clichés de diffraction. L'inclinaison maximale pour l'acquisition des clichés CBED est de ±14°.

Les clichés de diffraction ont été réalisés sur une lame mince épaisse d'environ 200 nm. Les précipités sont de forme cubique avec des côtés d'environ 400 nm. Nous pouvons donc considérer, pour la suite de notre étude, qu'il n'y a qu'un seul précipité dans l'épaisseur de l'échantillon.

IV.3.2. Approche multi-clichés : effet de l'inclinaison de l'échantillon sur les volumes analysés

L'acquisition des clichés de diffraction a été réalisée pour différents angles d'inclinaison variant entre -14° et +14° selon l'axe [100]. L'emploi d'une inclinaison de ±14° a comme conséquence de décaler le faisceau d'environ 50 nm en sortie de lame mince par rapport à la position qu'il occupe pour une inclinaison nulle. L'inclinaison étant effectuée selon l'axe [100], le faisceau se déplacera donc suivant la direction [010]. L'utilisation de l'approche multi-clichés conduit donc à un volume diffracté qui sera fonction de l'angle d'inclinaison utilisé lors de l'acquisition du cliché de diffraction.

La Figure IV- 7 donne une représentation à l'échelle des zones balayées par le faisceau en sortie de lame mince (en rouge) pour une inclinaison selon l'axe [100] allant de -14° à +14°.

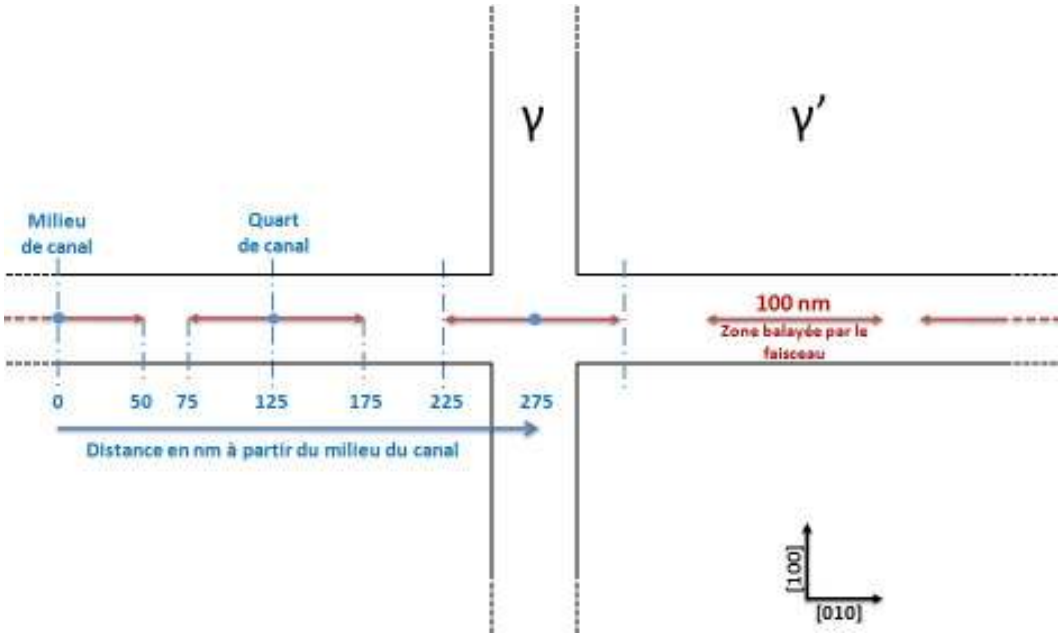


Figure IV- 7 : Zones balayées par le faisceau d'électrons en sortie de lame mince lors d'une inclinaison allant de -14° à +14°

A partir de la figure précédente, nous constatons que les zones balayées par le faisceau ne se superposent pas. Ainsi, les informations apportées par les clichés de diffraction sont indépendantes pour chacune des zones analysées.

Si lors de l'analyse d'une zone d'intérêt, les déformations sont uniformes dans les volumes diffractés par le faisceau pour les différentes inclinaisons d'acquisition, alors les valeurs de LPs déterminées par CBED seront représentatives de la zone analysée. Dans le cas de figure où les états de déformation ne sont pas constants de part et d'autre de la zone d'intérêt, chaque cliché de diffraction intégrera des informations relatives au volume diffracté pour un angle d'inclinaison donné. Chaque cliché de diffraction sera donc associé à un état de déformation particulier. Ainsi, lors du traitement des données par l'approche multi-clichés, nous obtiendrons une valeur de la déformation moyennée non pas sur l'ensemble de la zone balayée mais sur les volumes diffractés pour les angles d'inclinaison employés lors de l'acquisition des clichés.

La conséquence du balayage du faisceau est que l'approche multi-clichés n'est valable que si les états de déformation sont identiques pour les différents angles d'inclinaison.

IV.3.3. Résultats expérimentaux

Les différentes zones que nous avons analysées lors de notre étude sont représentées à la Figure IV-8.

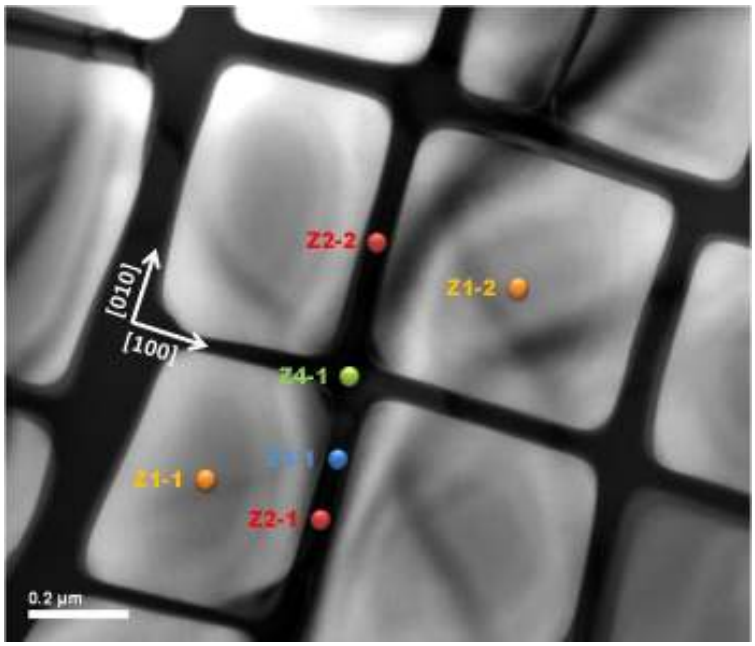


Figure IV- 8 : Localisation des différents lieux d'acquisition des clichés CBED

Pour chacune d'entre elles, nous avons acquis trois clichés de diffraction à des angles d'inclinaison différents (-14°, +4° et +7°) selon l'axe d'inclinaison [100]).

Si l'on s'intéresse aux clichés de diffraction provenant des quatre zones d'intérêt et réalisés au même angle d'inclinaison, nous ne remarquons pas de différences notables entre les différents clichés, i.e. aucune ligne supplémentaire ne vient se rajouter dans un cliché, les effets dynamiques semblent être identiques d'un cliché à l'autre (Figure IV- 9). Cette ressemblance est étonnante car la phase γ est désordonnée et γ' est ordonnée.

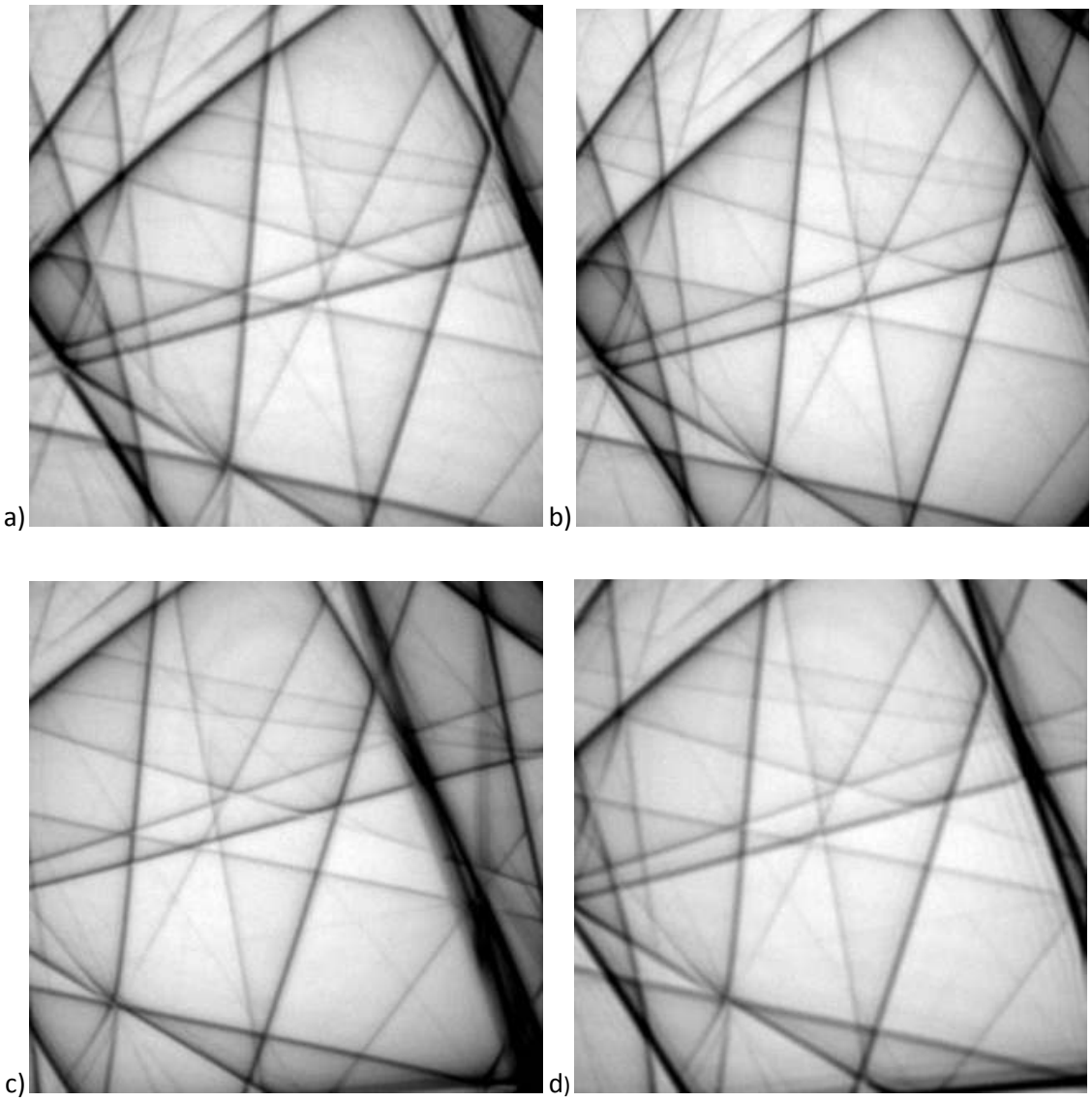


Figure IV- 9: Clichés CBED réalisé sur MC2 à la longueur de chambre 1600 mm provenant du précipité (a), du milieu du canal (b), du quart du canal (c) et du croisement de deux canaux (d) obtenus pour la même orientation

Nous avons acquis des clichés CBED à plus faible longueur de chambre (90 mm) et là encore aucune différence n'est perceptible entre les clichés provenant d'un précipité (Figure IV- 10-a) ou du canal (Figure IV- 10-b), alors que les simulations à partir des données cristallographiques des deux phases mettent en évidence la présence de lignes de surstructure (fléchées en orange) pour la phase γ' (Figure IV- 10-c).

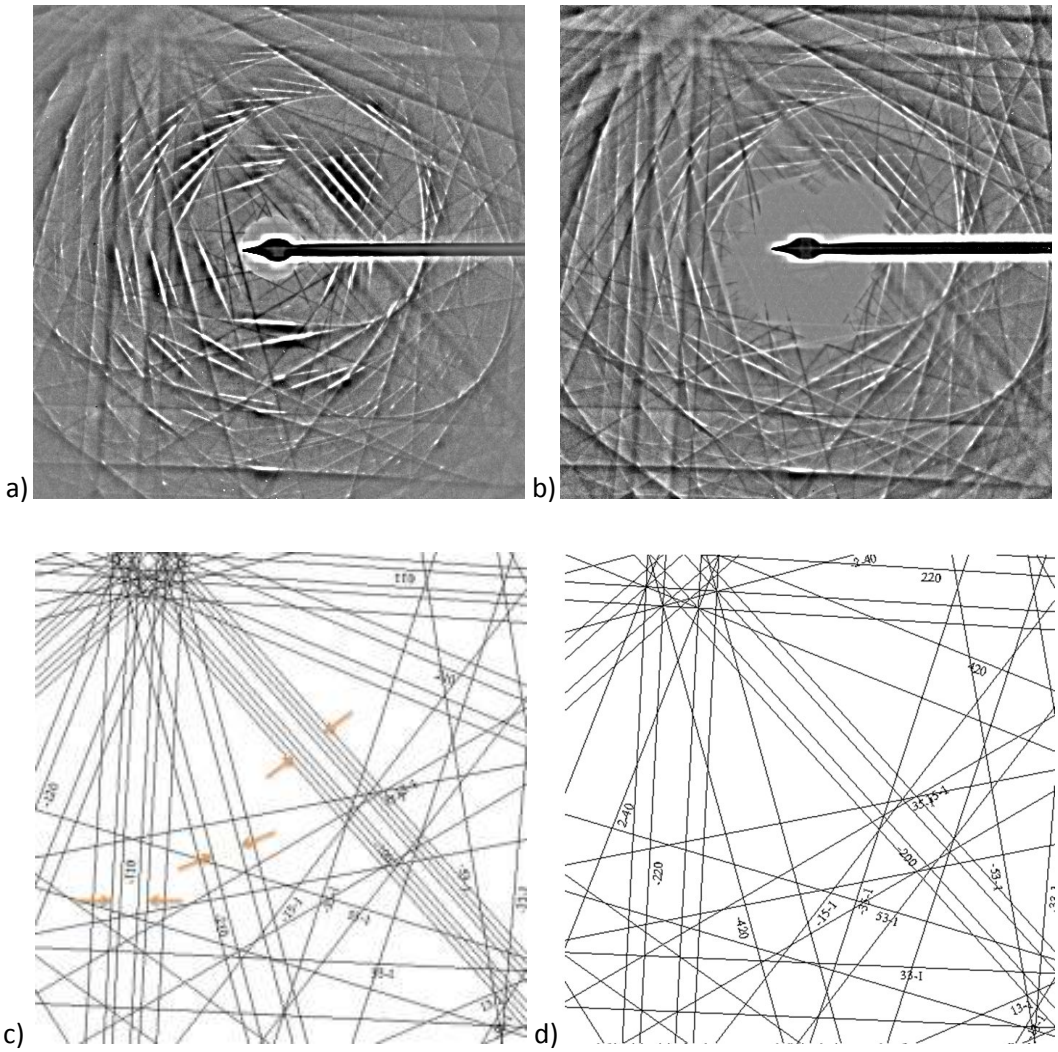


Figure IV- 10 : Clichés CBED expérimentaux réalisés à faible longueur de chambre (90 mm) dans un précipité (a) et dans le canal (b) ainsi que leur équivalent simulé par le logiciel Euclid's Phantasies pour le précipité (c) et le canal (d)

Par contre, l'acquisition de clichés de points met en évidence la présence de taches de surstructure dans les clichés de diffraction (Figure IV- 11-a)

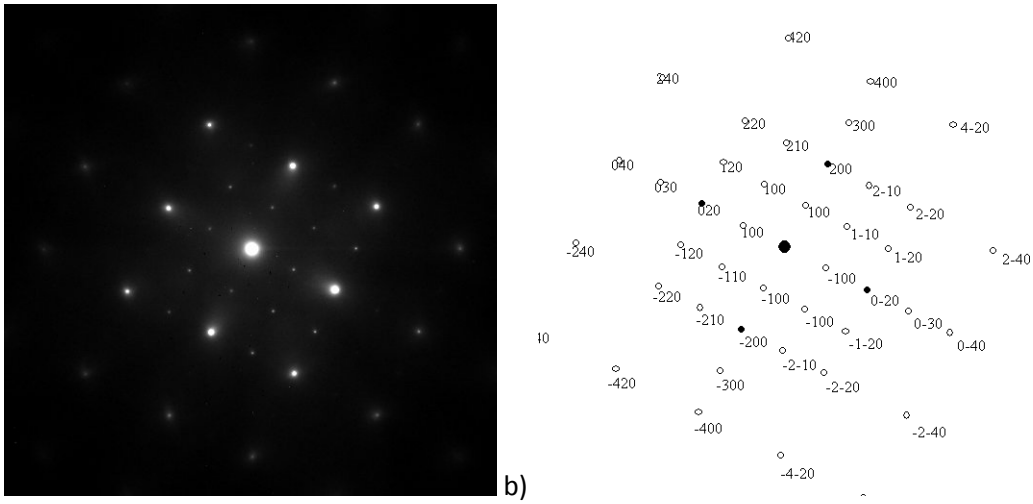


Figure IV- 11 : Cliché de points expérimental réalisé sur MC2 (a) et son indexation par le logiciel Euclid's Phantasies (b), les rond blancs correspondent aux taches de surstructure

Nous avons alors émis l'hypothèse que les intensités diffractées sont trop faibles pour que les lignes de surstructure soient visibles. Le calcul des facteurs de diffusion pour le nickel (f_{Ni}=18.58 nm) et l'aluminium (f_{Al}=8.27 nm) conduit à des intensités suffisantes (I=4097 *u.a* pour h, k, l de même parité et I=106 *u.a.* pour h, k, l de parités différentes) pour que les lignes de surstructure soient visibles. Une autre hypothèse reposerait sur la présence de fluctuations de concentration chimique qui a une échelle locale ne feraient pas apparaître les lignes de surstructure. Nous n'avons aucune autre explication à apporter pour comprendre la non-présence des lignes de surstructure.

Nous allons maintenant aborder la partie consacrée à la détermination des LPs. Nous avons tout d'abord cherché à émettre des hypothèses simplificatrices sur le type de configuration de mesure pour la détermination des LPs, car la configuration triclinique n'est pas applicable à cause de son incertitude trop importante. La configuration orthorhombique présente une précision relative de $3.9x10^{-4}$ pour des projets de trois clichés et semble bien adaptée à notre étude car elle rend compte des déformations dans les trois directions principales de notre matériau. Pour appliquer cette configuration, il nous faut d'abord contrôler les relations existant entre les angles de la maille cristalline. L'acquisition de clichés CBED en axe de zone et l'analyse des symétries nous fourniront les informations nécessaires. La maille orthorhombique présente une symétrie *mmm* se traduisant par des symétries miroir selon (100), (010) et (001). Le plan (110) qui est un plan miroir pour une symétrie quadratique et à fortiori cubique ne l'est pas pour une symétrie orthorhombique. Nous avons donc réalisé des clichés CBED pour vérifier la validité de l'hypothèse orthorhombique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90°$. Nous n'avons pas fait figurer les clichés relatifs au quart du canal pour des raisons de simplification de la présentation, on y retrouve cependant les mêmes symétries que pour les autres zones d'intérêt. Les clichés CBED sont présentés à la Figure IV- 12. Nous avons cerclé en orange les zones particulières des clichés CBED qui mettent en évidence l'absence d'une symétrie miroir.

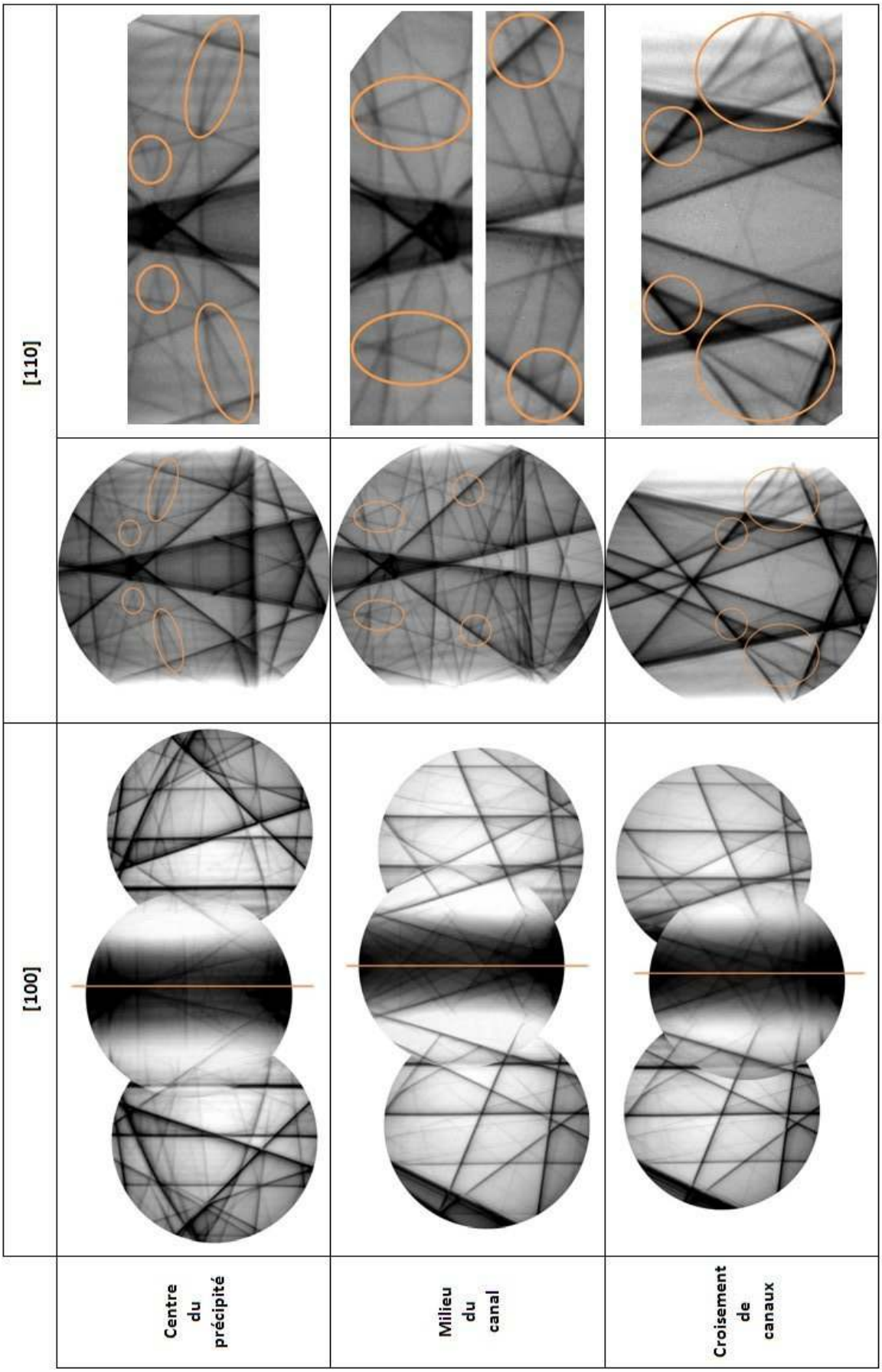


Figure IV- 12 : Vérification des opérateurs de symétrie pour les différentes zones d'intérêt d'un superalliage monocristallin à base nickel MC2

L'observation des clichés de diffraction de la Figure IV- 12 laisse apparaître une symétrie miroir suivant (100) (en orange sur la figure). Nous retrouvons aussi une symétrie miroir suivant (010) ce qui confirme notre hypothèse selon laquelle les angles de la maille cristalline sont tous égaux à 90°. Par contre nous ne retrouvons pas de miroir de symétrie suivant (110). La configuration orthorhombique peut donc être employée pour notre étude multi-clichés. Cette configuration nous paraît aussi appropriée au regard des travaux menés par Völkl et al. qui ont aussi considéré une invariance des angles [Völkl-1998 et 1998-2].

Le Tableau IV- 2 synthétise les LPs obtenus pour la configuration orthorhombique. La précision de l'approche KLEBS pour le traitement de projets contenant trois clichés est de $3.9x10^{-4}$. Cette précision mène à des variations de LPs de l'ordre de ±0.00014 nm.

	Zone	***a*** **[nm]**	***b*** **[nm]**	***c*** **[nm]**
Centre du Précipité	Z1-1	0.3595	0.3599	0.3607
	Z1-2	0.3595	0.3596	0.3607
Milieu du canal	Z2-1	0.3588	0.3593	0.3593
	Z2-2	0.3589	0.3592	0.3589
Quart du canal	Z4-1	0.3589	0.3604	0.3597
Croisement	Z2-2	0.3583	0.3589	0.3583

Tableau IV- 2 : LPs moyens déterminés pour les différents types de zone et pour la configuration orthorhombique

Une interprétation générale des résultats obtenus par CBED sera faite au regard des estimations provenant de l'étude par éléments finis au paragraphe IV.5.

IV.4. Calculs par éléments finis

IV.4.1. Présentation de la méthode

Les calculs par éléments finis ont été réalisés à l'Ecole des Mines de Nancy en partie dans le cadre du projet de fin d'étude d'Amico Settefrati [Settefrati-2008]. Les simulations ont été menées à l'aide du code de calcul aux éléments finis *ZéBulon*. Ce code de calcul a été développé conjointement par l'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherche Aérospatiales), Northwest Numerics (Seattle - USA) et le Centre des Matériaux du Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Paris.

Pour cette étude, les différents calculs ont été effectués en considérant une lame mince, i.e. en prenant en compte le bord libre.

La microstructure a été modélisée par des précipités cubiques γ' répartis périodiquement dans la matrice γ (Figure IV- 13).

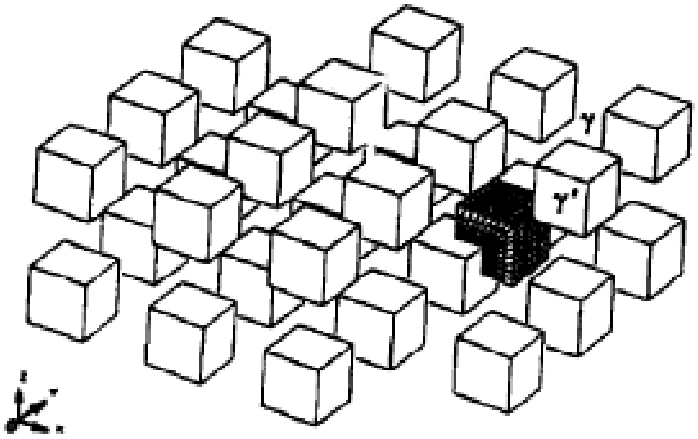


Figure IV- 13 : Distribution idéale des précipités dans la matrice [Hazotte-1996-2]

En raison de la symétrie et de la périodicité de la microstructure « idéale », l'analyse du matériau peut être réduite à l'analyse d'une cellule élémentaire composée d'un huitième de précipité et de la moitié du canal de matrice qui l'entoure (Figure IV- 14).

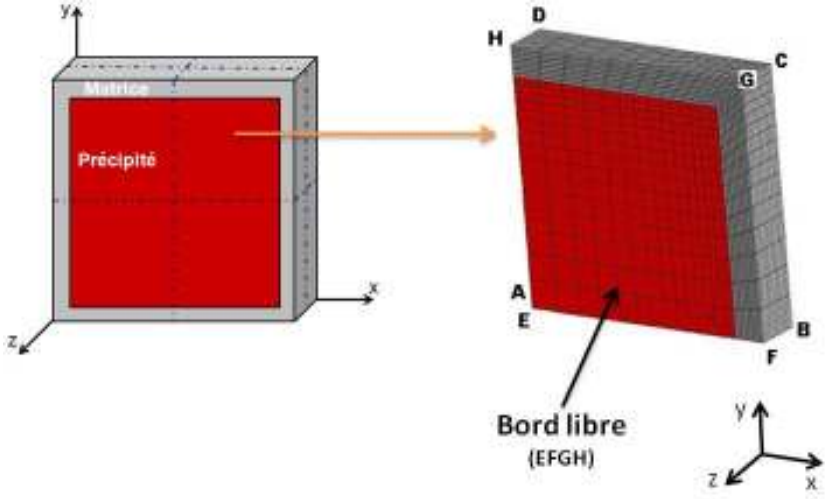


Figure IV- 14 : Simplification utilisée pour la modélisation d'une lame mince

Le bord libre sera représenté par la surface EFGH et le plan médian, qui est aussi plan de symétrie, par la surface ABCD.

Lors de la simulation par éléments finis, la première étape consiste à considérer le précipité et la matrice comme étant des matériaux indépendants et massifs. Le désaccord paramétrique est alors appliqué au précipité sous la forme d'une déformation libre hydrostatique ayant la valeur du désaccord paramétrique. Ensuite, le précipité est replacé dans la matrice ce qui génère des contraintes internes menant à une déformation élastique du précipité et de la matrice. La déformation du précipité est donc composée de la déformation libre et de la déformation élastique, dont la somme est appelée déformation totale, alors que la matrice n'est soumise qu'à la déformation élastique.

Dans un premier temps, l'influence du trou de la lame mince a été étudiée. Puis l'étude s'est portée sur les champs de déformation présents dans une lame mince de superalliage CMSX-2 à 93 K.

IV.4.2. Influence du trou dans une lame mince

La lame mince a été modélisée comme comportant cinq précipités (Figure IV- 15), son épaisseur est de 100 nm. Le but de cette première étude est de déterminer la distance minimale du bord (en nombre de précipités) à partir de laquelle ce dernier n'aura plus d'influence sur les résultats (déformations, détermination des LPs).

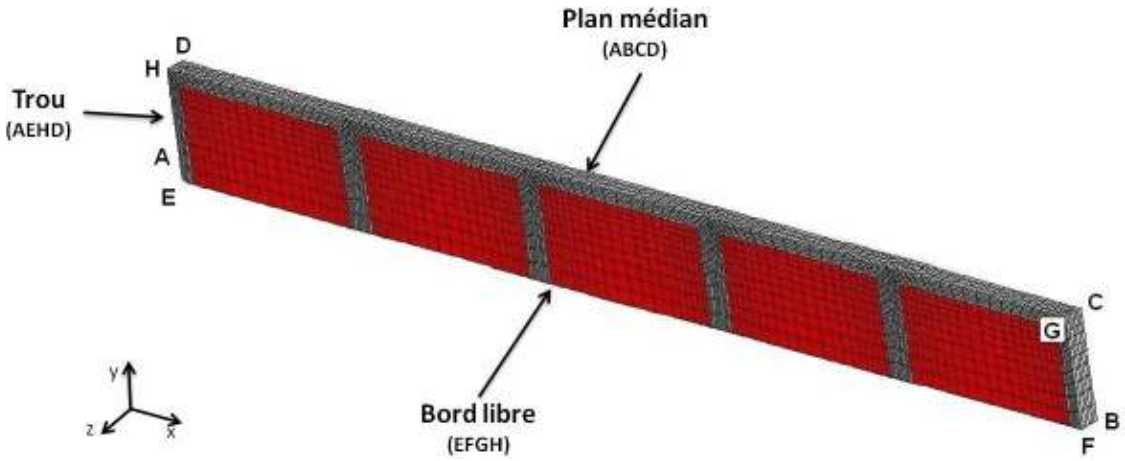


Figure IV- 15 : Modélisation de la lame mince en vue de l'étude de l'influence du trou

Les conditions de périodicité sont appliquées sur les faces BFGC et CGHD tandis que celles de symétrie le sont sur les faces ABCD et ABFE. Les faces EFGH et AEHD sont libres de conditions puisqu'elles vont permettre de caractériser respectivement la lame mince et le trou.

La Figure IV- 16 représente le profil de la contrainte σ_{YY} tracé selon AB appartenant au plan médian et selon EF appartenant tous deux au bord libre.

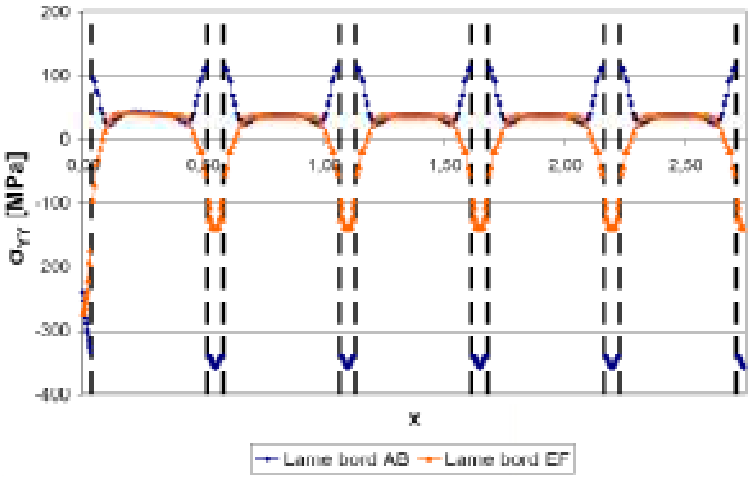


Figure IV- 16 : Profil de la contrainte σ_{YY} tracé sur AB

Cette courbe montre qu'à partir du second précipité, il n'y a plus aucune influence du bord libre de la lame mince sur les résultats. Cette constatation a ensuite été confirmée en superposant les profils de la contrainte σ_{YY} pour les différents précipités. Il est à noter que le précipité n°1 correspond au précipité représentant le bord libre. Les profils ont été tracés sur les axes AB, EF (Figure IV- 17 a et b)

mais aussi sur les axes positionnés au milieu des couloirs de matrice (Figure IV- 17 c et d). Ces derniers seront nommés B'C' et F'G', respectivement sur le plan de symétrie et sur le bord libre.

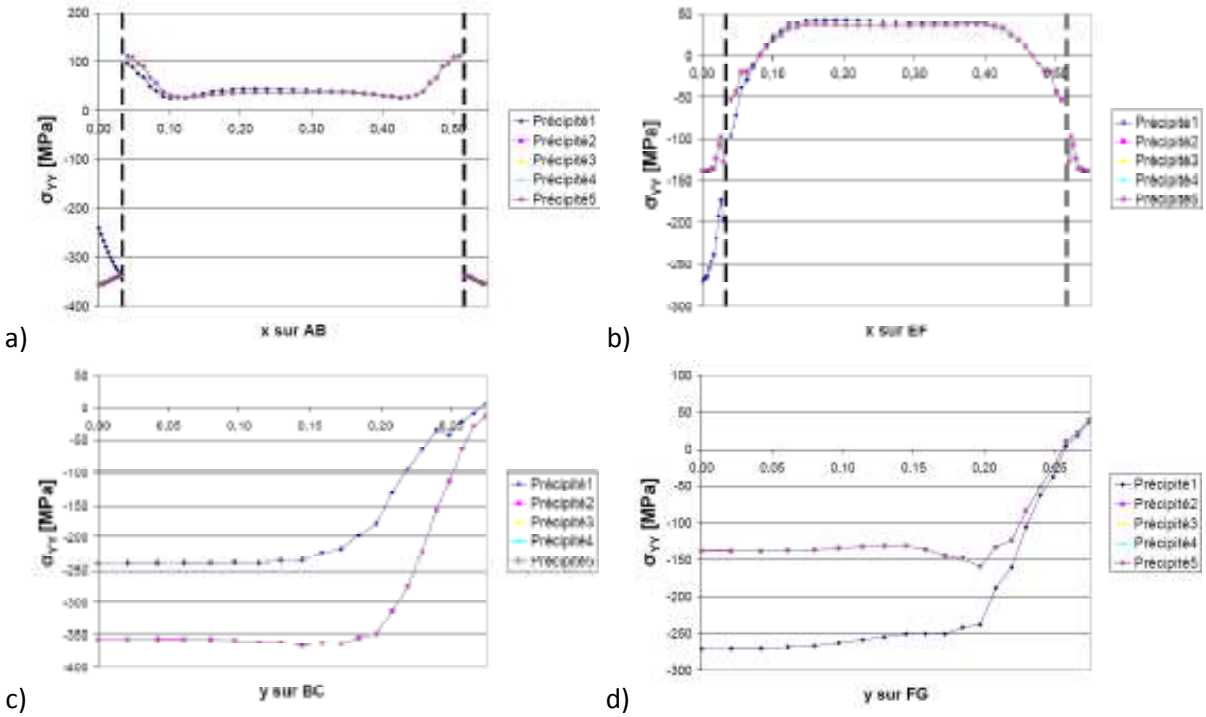


Figure IV- 17 : Superposition des profils de la contrainte σ_{YY} pour les différents précipités suivant la direction x (a-b) et y (c-d)

Après analyse de ces courbes, on constate que seuls les résultats du précipité n°1 sont influencés par le trou. A partir du second précipité, les contraintes ne varient plus. Tous les clichés de diffraction ont donc été réalisés en adoptant cette condition, i.e. ils proviennent tous de zones se situant à plus de deux précipités du trou de la lame mince.

IV.4.3. Lame mince réelle : résultats à basse température (93 K)

La seconde partie de l'étude par éléments finis a consisté à modéliser la déformation d'un superalliage monocristallin à base nickel CMSX-2 à basse température (93 K). Les résultats obtenus à partir de cette modélisation seront comparés aux données provenant de l'étude expérimentale par CBED.

La modélisation a été réalisée sur une lame mince présentant une épaisseur de 100 nm. Les données suivantes ont servi pour les calculs par éléments finis (Tableau IV- 3). C_{11}, C_{12}, C_{44} sont les modules de rigidité déterminés à la température de 93 K.

	Matrice γ	**Précipité γ'**
C_{11} [GPa]	532	247
C_{12} [GPa]	434	153
C_{44} [GPa]	147	141
Fraction volumique [%]	32	68
Désaccord paramétrique [%]	+0.23	

Tableau IV- 3: Propriétés de l'alliage CMSX-2 à 93 K

L'estimation des modules de rigidité est présentée à l'annexe C. En ce qui concerne le désaccord paramétrique, sa détermination a été faite par extrapolation à la température de 93 K à partir des données présentées par Caron et al. [Caron-1983].

Les déformations dans les trois directions cristallographiques sont représentées à la Figure IV- 18 pour le bord libre (EFGH) et la plan médian (ABCD).

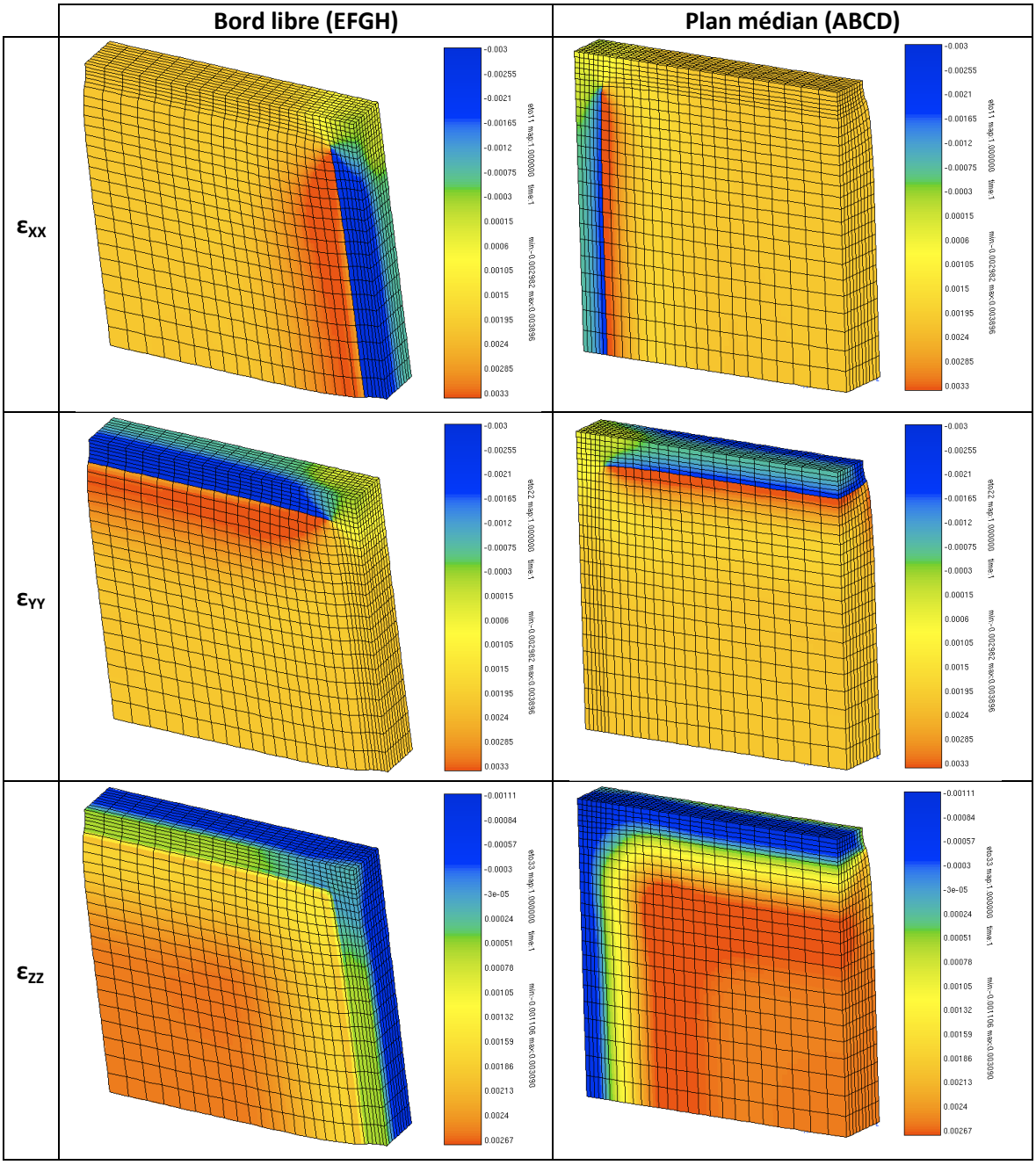
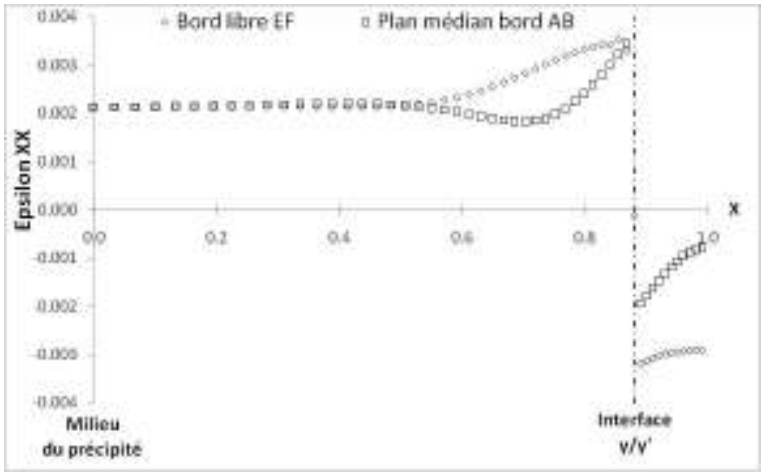


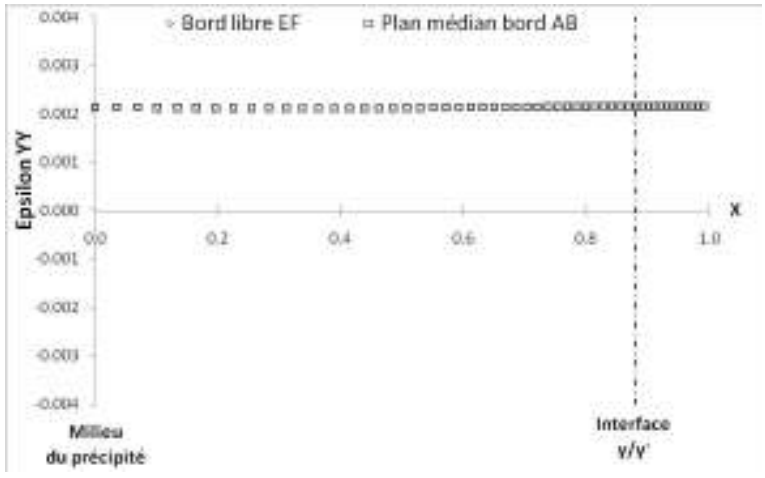
Figure IV- 18 : Représentation des déformations ε_{XX}, ε_{YY} et ε_{ZZ} pour le bord libre ainsi que pour le plan médian

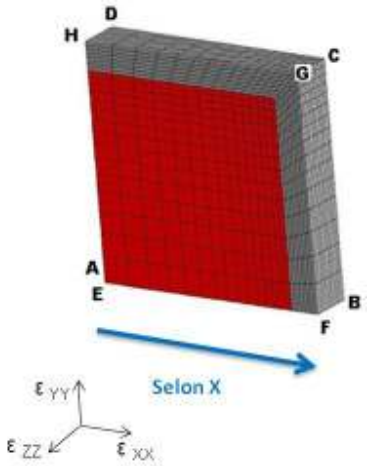
Les graphiques suivants viennent compléter la Figure IV- 18 en apportant les valeurs chiffrées des déformations suivant les directions XX, YY et ZZ au niveau du plan ABCD (plan médian) et du plan EFGH (bord libre) selon les directions [100] (Figure IV- 19) et [010] (Figure IV- 20). Les contraintes correspondant à ces simulations sont reportées à l'annexe E.

a)



b)





c)

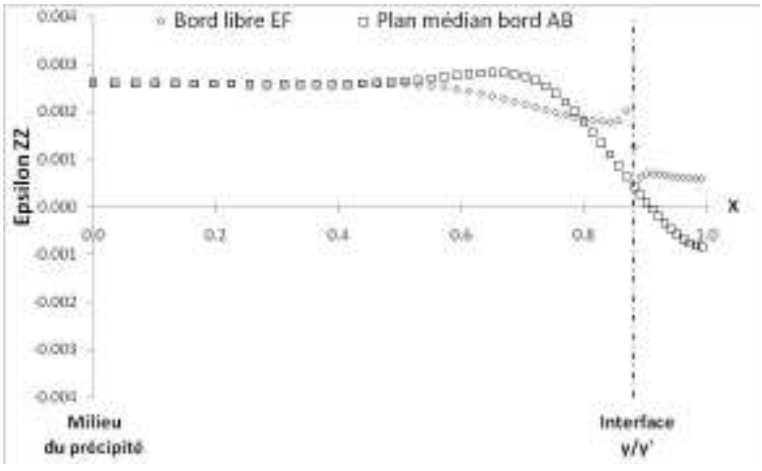
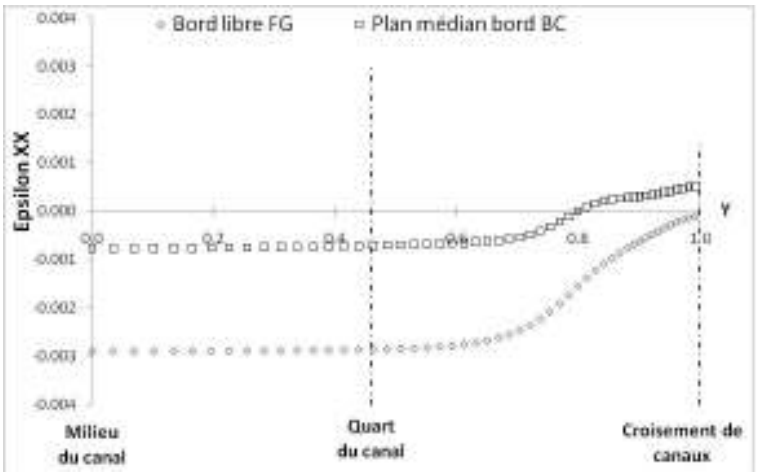


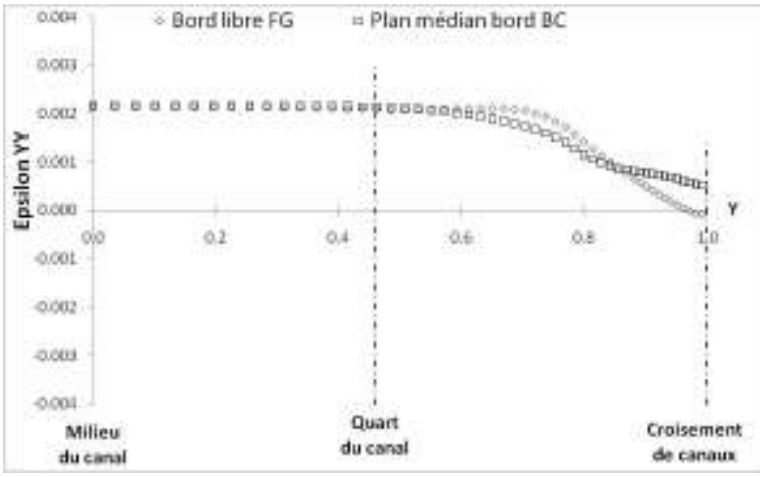
Figure IV- 19 : Déformations estimées sur le bord libre EF et le plan médian AB par les éléments finis selon la direction [100]

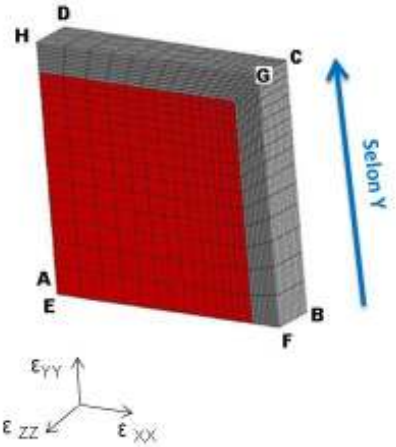
Les déformations sont identiques entre le bord libre et le plan médian dans la majeure partie du précipité. Le précipité est soumis à une déformation biaxiale selon les directions [100] et [010]. Dans la direction [001] la déformation est légèrement supérieure. Par contre à l'approche de l'interface un gradient de déformation apparaît entre le plan médian et le bord libre selon les directions [100] et [001]. Ce gradient s'annule à l'interface γ/γ'et réapparaît dans le canal. Ce gradient est certainement engendré par les contraintes de cohérence s'exerçant à l'interface γ/γ'. Les déformations dans la direction [010] restent constantes sur l'ensemble du précipité et dans la largeur du canal.

a)



b)





c)

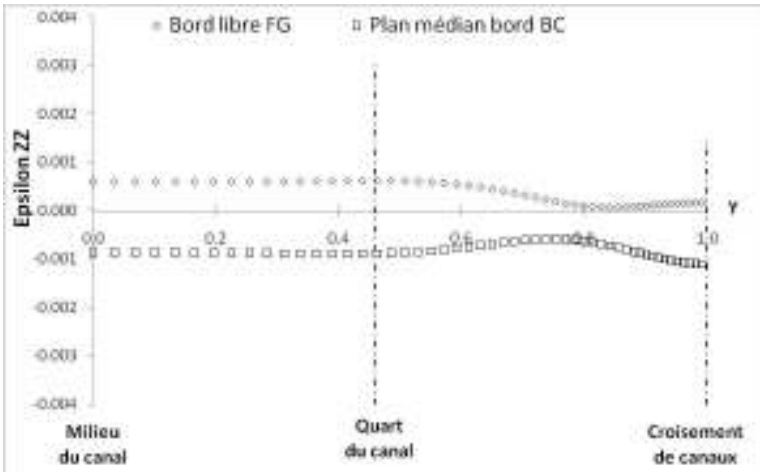


Figure IV- 20 : Déformations estimées sur le bord libre EF et le plan médian AB par les éléments finis selon la direction [010]

Le canal présente un gradient de déformation sur sa longueur pour les directions [100] et [001]. La direction [010] n'est soumise à ce gradient qu'entre le quart du canal et le croisement des canaux.

Les simulations présentées aux Figure IV- 19 et Figure IV- 20 laissent donc apparaître la présence d'un gradient de déformation dans l'épaisseur de la lame mince à l'approche de l'interface γ/γ' et le long du canal. La présence de ce gradient rend impossible la comparaison des résultats par éléments finis avec ceux obtenus par CBED. En effet, les déformations déterminées par CBED sont moyennées sur l'épaisseur de la lame mince.

Les résultats précédents n'étant pas exploitables dans le canal, une autre étude par éléments finis a donc été menée. Elle consiste à déterminer les valeurs moyennes des déformations dans l'épaisseur de la lame mince. Pour cette simulation, le canal a été maillé par des cellules de dimensions variables en fonction de l'épaisseur de la lame mince. Le nombre de cellules est constant dans la demi-largeur de canal (6 cellules) ainsi que dans l'épaisseur (10 cellules). Les déformations moyennes le long du canal pour une lame mince de 200 nm d'épaisseur sont représentées à la Figure IV- 21.

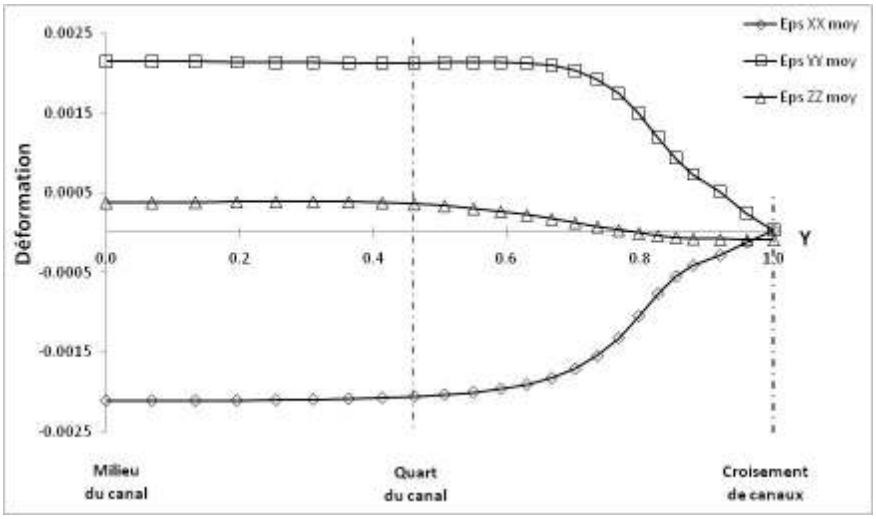


Figure IV- 21 : Représentation des déformations moyennes le long du canal pour une lame mince d'épaisseur 200 nm

Pour une épaisseur de lame de 200 nm, les déformations élastiques moyennes ont été représentées dans le Tableau IV- 4.

	Direction	ε moyen [%]
Milieu de canal	[100]	-0.210
	[010]	0.210
	[001]	0.038
Quart de canal	[100]	-0.210
	[010]	0.210
	[001]	0.036
Croisement de deux canaux	[100]	0.003
	[010]	0.003
	[001]	-0.009

Tableau IV- 4 : Déformations élastiques moyennes dans l'épaisseur d'une lame mince d'épaisseur 200 nm

Les données du tableau précédent mettent en évidence un comportement très proche entre le milieu et le quart du canal. Ce résultat est conforme à ceux présentés Figure IV- 20. Nous les considérerons donc comme correspondant à une seule localisation que nous nommerons "canal".

Les données présentées dans ce paragraphe seront interprétées au paragraphe suivant.

IV.5. Discussion générale

Comme nous l'avons évoqué, ce paragraphe est consacré à l'interprétation des données expérimentales et simulées présentées dans les paragraphes précédents. Cette discussion est scindée en trois parties. La première traitera de la présence d'un gradient de déformation dans l'épaisseur de la lame mince et de ses effets sur les clichés CBED. La seconde partie sera consacrée à la présentation d'une nouvelle méthode pour l'estimation du désaccord paramétrique d'un superalliage monocristallin à base nickel. Et la dernière abordera le phénomène de relaxation des contraintes dans la lame mince due à sa préparation.

IV.5.1. Gradient de déformation dans l'épaisseur de la lame mince

L'étude par éléments finis de l'état de déformation a mis en évidence la présence d'un gradient de déformation dans le canal suivant la direction [001], c'est-à-dire selon la direction du faisceau d'électrons. Si, dans le volume diffracté par le faisceau convergent d'électrons il existe un gradient de déformation, alors la qualité du cliché CBED en sera affectée. Cela se traduit par un élargissement des lignes de HOLZ qui peut prendre des valeurs importantes menant à la formation de "bandes de HOLZ" [Clément-2004]. Le cliché de diffraction devient donc inutilisable pour la détermination des LPs. Les effets de la dégradation du cliché ont été présentés précédemment au Chapitre 1 (§.I.3.3.2.1.). Lors de notre étude, nous n'avons pas observé dans nos clichés un tel phénomène. Les lignes de HOLZ que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail sont bien définies et ne présentent aucun élargissement (Figure IV- 9-b, c et d). Plusieurs travaux antérieurs ont abordé la détermination des contraintes par CBED dans des superalliages présentant la même microstructure [Mukherji-1996 et 1997, Völkl-1997, 1998 et 1998-2, Von Grossmann-2000], et il n'est jamais fait mention d'un élargissement des lignes de HOLZ pour les clichés de diffraction provenant des canaux de matrice. Comment alors concilier le fait expérimental et les résultats issus de la modélisation ? Nous ne pouvons émettre à ce stade que des hypothèses. La première serait que le gradient de déformation n'est pas assez important pour influer sur les conditions de Bragg et ainsi induire un élargissement des lignes de HOLZ. La seconde hypothèse concerne la géométrie de la microstructure de notre superalliage et repose sur des phénomènes de compensation des contraintes dans l'épaisseur de la lame mince qui ne seraient pas pris en compte par la modélisation.

La présence d'un gradient rend impossible l'exploitation des déformations au regard des données apportées par l'étude CBED. C'est pour cela que de nouvelles simulations ont été réalisées en en vue d'obtenir la déformation moyenne dans l'épaisseur de la lame mince (Figure IV- 21). Dans la suite de cette discussion nous ferons uniquement référence à ces dernières.

IV.5.2. Nouvelle approche pour la détermination du désaccord paramétrique

Les travaux menés par Völkl dans sa thèse [Völkl-1997] ainsi que l'article qui en découle [Völkl-1998] présentent une méthode expérimentale pour la détermination du désaccord paramétrique non contraint. Völkl associe l'analyse par CBED aux éléments finis pour aboutir à la conclusion que le désaccord paramétrique non contraint est accessible directement à partir des valeurs expérimentales des LPs déterminées au centre du précipité et au croisement des canaux. Nous allons vérifier si cette méthode est en accord avec nos simulations par éléments finis.

Les éléments finis estiment qu'une déformation élastique très faible est présente au croisement des canaux. Elle est de l'ordre de 0.003 % suivant les directions [100] et [010] et -0.009 % selon [001]. Nous pouvons donc effectivement considérer que la déformation à cette localisation est nulle. Il en découle que les LPs déterminés expérimentalement au croisement des canaux seraient donc égaux aux LPs non contraints de la phase γ. D'après la modélisation, le centre du précipité est soumis à une déformation biaxiale de 0.21 % suivant les directions [100] et [010] (Figure IV- 19-a et b). Cette déformation est composée de la déformation libre appliquée au précipité lors des simulations par éléments finis et de la déformation élastique résultant de l'interaction précipité/matrice lors de l'introduction du précipité dans la matrice. Les deux déformations étant additives nous pouvons quantifier la déformation élastique présente au centre du précipité : elle est égale à -0.02 %. Nous avons procédé à une vérification de cette valeur en appliquant la déformation libre à la matrice. Dans cette configuration de chargement, les éléments finis indiquent que la déformation élastique présente au centre du précipité est biaxiale et qu'elle s'élève effectivement à -0.02 %. Ceci confirme donc le calcul de déformation au centre du précipité. Nous considérerons donc la déformation présente au centre du précipité comme étant nulle pour la suite de notre étude. La détermination expérimentale des LPs *a* et *b* à cette localisation nous donnerait accès aux paramètres non contraints de la phase γ'.

En résumé, les LPs déterminés expérimentalement suivant les directions [100] et [010] au centre du précipité ainsi qu'au croisement des canaux correspondront respectivement aux paramètres cristallins non contraints des phases γ et γ'. Ces valeurs de LPs nous donneraient accès au désaccord paramétrique non contraint existant entre les deux phases. Ce premier point est en accord avec les travaux menés par Völkl et al. [Völkl-1997 et 1998]. Reste à savoir maintenant si la détermination des LPs aux centres des précipités et au croisement des canaux est suffisamment précise. En ce qui concerne le centre des précipités, la détermination expérimentale des LPs ne pose pas de problème particulier : une valeur de LP $a_{\gamma'}^{0} = a_{\gamma'}^{exp} = 0.3595\ nm$ a été obtenue pour cette localisation. Par contre, en ce qui concerne le croisement des canaux la tâche est plus difficile. Les éléments finis (Figure IV- 21) montrent que les déformations au niveau du croisement des canaux ne sont pas constantes dès que l'on s'écarte de la position centrale. Cet écart peut de fait conduire à des interprétations erronées pour toute étude nécessitant l'inclinaison de l'échantillon pour se rendre sur un axe de zone. En effet l'information apportée par les clichés de diffraction ne sera pas représentative du croisement exact des canaux de matrice. C'est le cas de notre approche multi-cliché car comme nous l'avons évoqué précédemment (§.IV.3.2.), la déformation estimée sera moyennée sur des volumes diffractants différents selon l'angle d'inclinaison utilisé. Nous ne pouvons donc pas avoir accès à la valeur non contrainte du LP de la phase γ par l'approche multi-clichés ou

par toute autre méthode nécessitant l'emploi d'une inclinaison de l'échantillon pour l'acquisition des clichés de diffraction.

Nous avons vérifié expérimentalement que la déformation autour du croisement des canaux n'est pas constante. Pour ce faire nous avons traité indépendamment les trois clichés de diffraction provenant de cette zone. Ils ont été obtenus pour des inclinaisons de -14°, +4° et +7°. Nous avons appliqué une configuration cubique qui nous parait adaptée pour cette vérification car les éléments finis montrent que la déformation au croisement est isotrope. En outre cette configuration présente une bonne précision pour la détermination des LPs à partir d'un seul cliché CBED ($4x10^{-4}$). Les valeurs des LPs ainsi déterminés sont $a_\gamma^{-14^\circ} = 0.3591nm$, $a_\gamma^{+4^\circ} = 0.3583nm$ et $a_\gamma^{+7^\circ} = 0.3587nm$. La dispersion existant entre les différentes valeurs de LPs met en évidence une variation des déformations de part et d'autre du croisement des canaux confirmant ainsi les prédictions de la modélisation par éléments finis. Le croisement des canaux constitue donc une zone très particulière avec des variations des états de déformation très importantes. Ceci pose le problème du positionnement du faisceau pour l'acquisition des clichés de diffraction, car dans un premier temps il est impératif de le placer exactement au croisement des canaux, ensuite il ne faut pas incliner l'échantillon. En raison de l'orientation de l'échantillon ([001] dans normal à la surface de l'échantillon), ces deux conditions nous placent en axe de zone [001] nous interdisant tout cliché CBED exploitable pour la détermination des LPs. Toute mesure au croisement des canaux est donc sujette à caution : la méthode proposée par Völkl n'est donc pas applicable ici. Nous présenterons dans la suite de ce paragraphe les différentes étapes qui nous ont permis de proposer une nouvelle méthode expérimentale pour la détermination du désaccord paramétrique non contraint par CBED.

Au niveau des canaux, les simulations par éléments finis montrent que le milieu et le quart du canal sont en compression suivant la direction [100] et en traction suivant [010]. Nous nous attendons donc à ce qu'il y ait une différence entre les valeurs expérimentales des LPs *a* et *b*. Le paramètre *a* devant être plus petit que le paramètre *b*. Nous retrouvons bien cette relation lors de la détermination expérimentales des LPs.

En plus des simulations pour la nuance CMSX-2 à 93 K avec un désaccord paramétrique de 0.23 %, nous avons réalisé des simulations pour la même nuance à 93 K mais avec δ<0 ainsi que pour la nuance AM1 à haute température (1473 K) avec δ<0. Les courbes de déformation ainsi que les conditions de simulation pour ces deux cas sont présentées à l'annexe D. L'analyse de ces courbes met en évidence qu'au milieu et au quart du canal les valeurs des déformations suivant [100] et [010] sont réparties symétriquement autour de la valeur zéro. L'allure générale des courbes est identique quelque soit la nuance, les différences proviennent de la valeur du désaccord paramétrique qui influence le signe et le niveau de la déformation (pour δ>0 : $\varepsilon_{XX}<0$ et $\varepsilon_{YY}>0$, pour δ<0 : $\varepsilon_{XX}>0$ et $\varepsilon_{YY}<0$) ainsi que l'écart à la déformation nulle. La ressemblance des comportements pour CMSX-2 et AM1 peut être expliquée par des compositions très proches pour ces deux nuances. Les mêmes constatations peuvent être faites pour la nuance MC2.

Les déformations au milieu du canal et au quart du canal sont réparties symétriquement de part et d'autre de la valeur de la déformation nulle. En associant les éléments finis et les résultats provenant de l'analyse CBED, nous pouvons donc en déduire que le LP non contraint de la phase γ correspond à

la valeur moyenne du LP calculée à partir des valeurs des LPs contraints *a* et *b* déterminés au milieu du canal. Le LP non contraint de la phase γ est donc :

$$a_\gamma^0 = \left(a_\gamma^{exp} + b_\gamma^{exp}\right)/_2 = 0.35905\ nm$$

Nous avons finalement à notre disposition les LPs non contraints des phases γ et γ', qui sont respectivement $a_\gamma^0 = 0.35905\ nm$ et $a_{\gamma'}^0 = 0.3595\ nm$. Ces valeurs de LPs non contraints conduisent à la détermination d'un désaccord paramétrique de 0.125 %.

Nous avons recalculé, en utilisant la valeur de ce désaccord paramétrique expérimental, les déformations présentes dans le matériau et nous cherchons à comparer les résultats obtenus aux déformations déterminées expérimentalement au milieu du canal.

La Figure IV- 22 présente les déformations moyennes dans le matériau à la température de 93 K pour un désaccord paramétrique de +0.125 %. Les valeurs des contraintes sont représentées à l'annexe E.

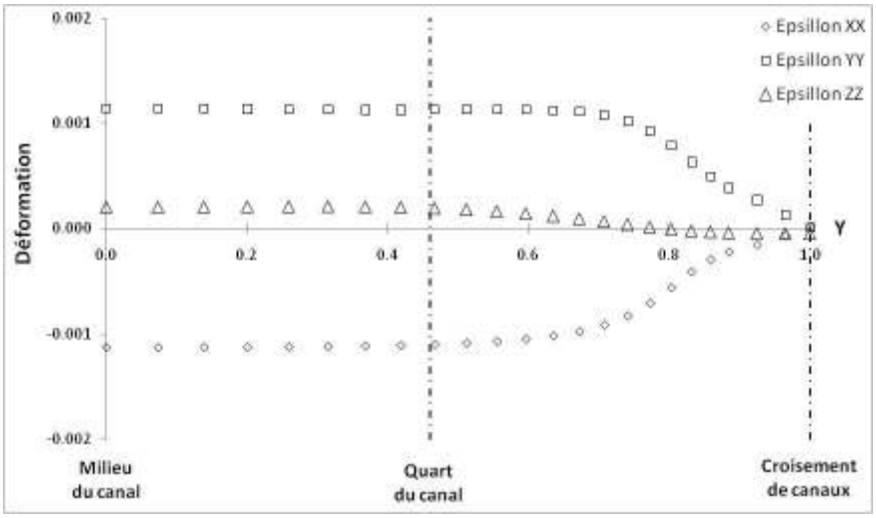


Figure IV- 22 : Déformations présentes la long du canal de la matrice pour un superalliage ayant un désaccord paramétrique de 0.125% à la température de 93 K

Cette courbe présente la même allure que celle que nous avions obtenue pour un désaccord paramétrique de +0.23 % (Figure IV-21). La déformation présente au milieu du canal est de -0.11 % selon la direction [100] et +0.11 % suivant [010]. La détermination expérimentale des déformations du canal conduisent à une déformation pour les paramètres *a* et *b* respectivement de -0.07 % et de +0.07 %. L'approche multi-clichés associée à la configuration orthorhombique a une précision de 0.04 % pour la détermination des LPs. Les résultats obtenus par éléments finis et ceux provenant de l'analyse CBED sont donc du même ordre de grandeur. Cette vérification confirme notre approche expérimentale pour la détermination du désaccord paramétrique non contraint.

Par ailleurs, nous avons clairement montré qu'il était impossible d'avoir accès expérimentalement à la déformation au niveau de la zone de croisement des canaux de la matrice. Cette localisation n'est donc pas propice à une détermination des LPs en vue d'une estimation du désaccord paramétrique. Ceci remet en cause la méthode proposée par Völkl [Völkl-1998] qui considère que le désaccord paramétrique peut être obtenu directement à partir des valeurs de LPs provenant du croisement des

canaux et du centre du précipité. Nous avons alors proposé une nouvelle méthode que nous avons validée à l'aide des éléments finis.

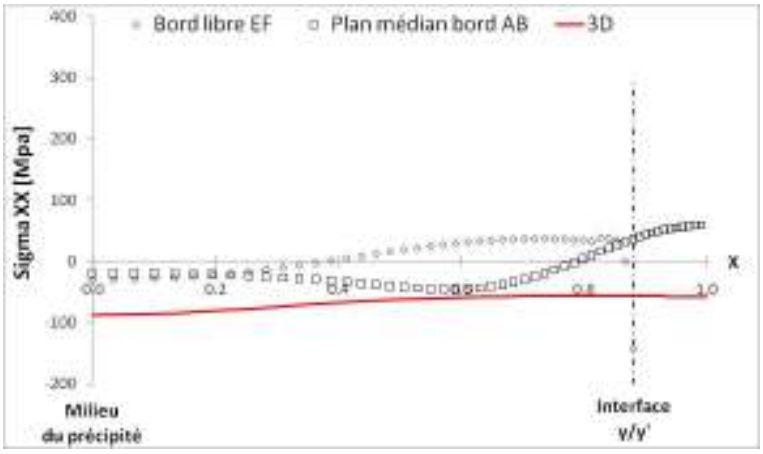
IV.5.3. Effet de la relaxation des contraintes

Dans les parties précédentes de la discussion nous avons analysé les déformations présentes dans le matériau pour être en mesure de comparer les prédictions issues des éléments finis avec notre approche expérimentale. Dans ce paragraphe nous analyserons les contraintes s'exerçant dans le matériau pour mieux comprendre les phénomènes de relaxation qui se produisent lors du passage matériau massif/lame mince. Nous avons vu au paragraphe précédent qu'il existe une concordance forte entre les éléments finis et l'approche expérimentale. Pour cette raison nous utiliserons les modélisations par éléments finis pour estimer les états de contraintes dans le matériau massif. Les différences qui apparaîtront entre le matériau massif et la lame mince seront attribuées à la relaxation des contraintes.

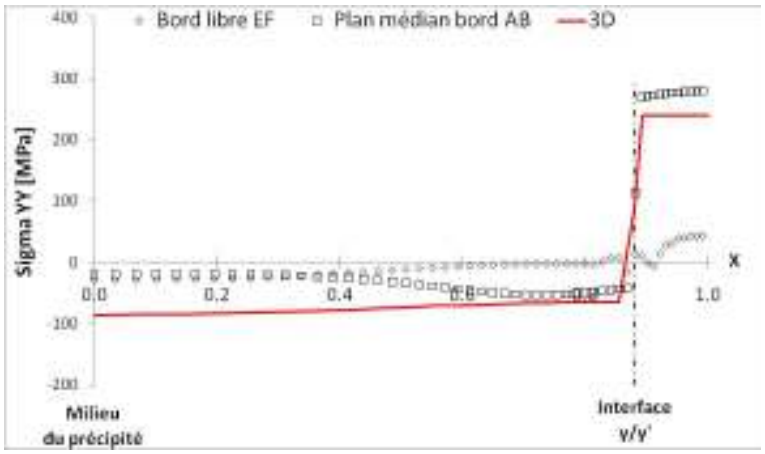
Les simulations du matériau massif (3D) ont été réalisées pour un désaccord paramétrique de 0.125 % à une température de 93 K. Sur les graphiques nous avons aussi fait figurer les contraintes relatives à une lame mince de 200 nm d'épaisseur ayant les mêmes propriétés que le matériau massif.

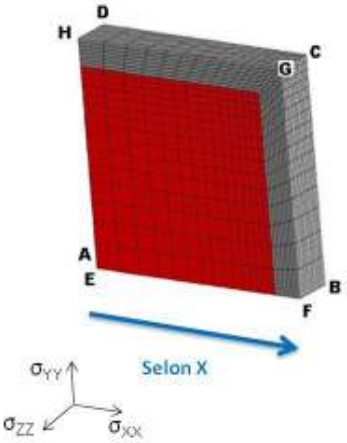
La Figure IV- 23 représente les contraintes s'exerçant dans le matériau selon la direction x, c'est-à-dire du milieu du précipité au milieu du canal. Les courbes représentant les déformations sont reportées à l'annexe E.

a)



b)





c)

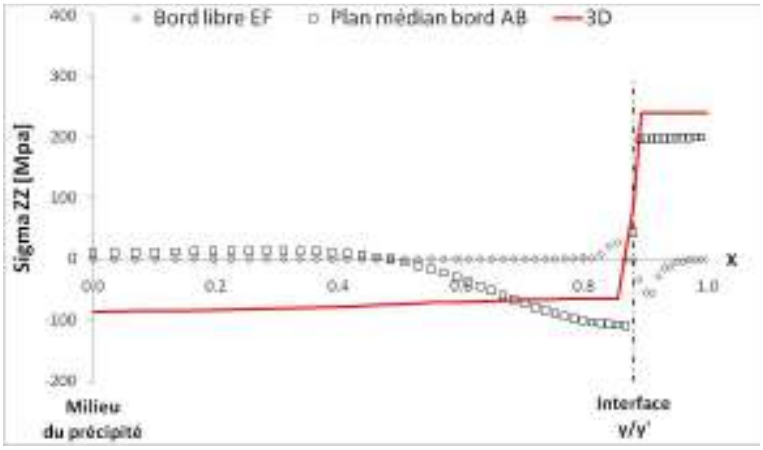
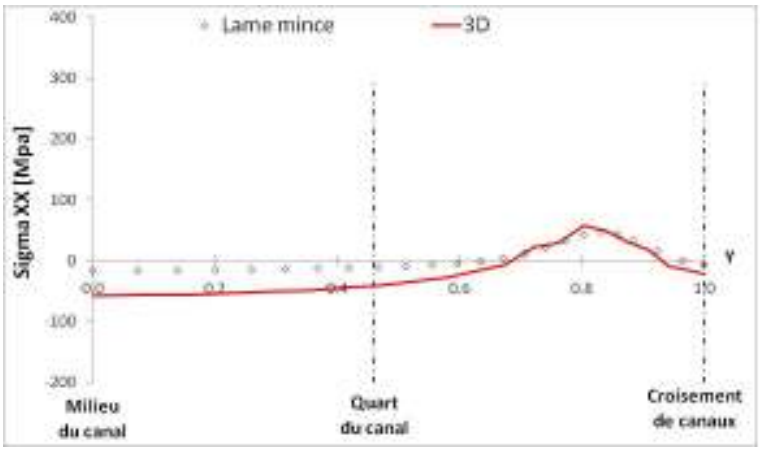


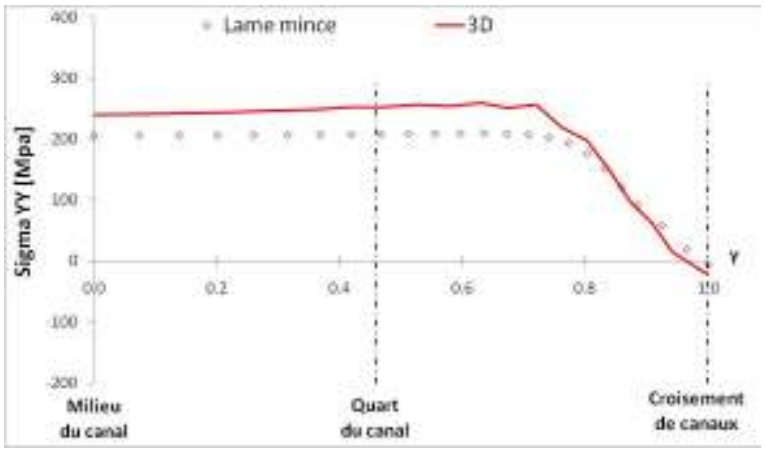
Figure IV- 23 : Contraintes présentes dans la lame mince et dans le matériau massif (3D) ε_{xx} (a), ε_{yy} (b) et ε_{zz} (c) selon la direction X à 93 K pour un désaccord paramétrique de 0.125 %

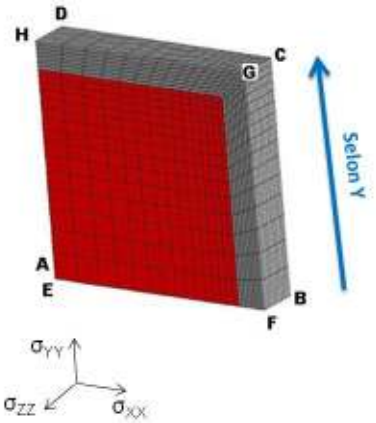
Les contraintes présentes le long du canal sont présentées à la Figure IV- 24. Une représentation des déformations associées est donnée à l'annexe E.

a)



b)





c)

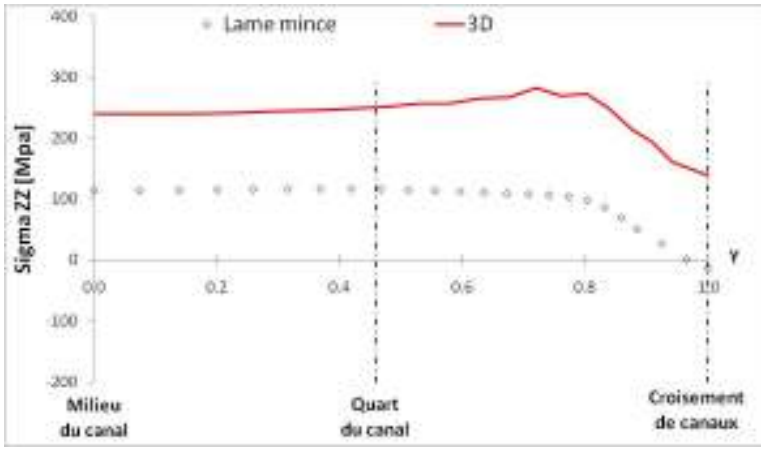


Figure IV- 24 : Contraintes présentes dans la lame mince (déformations moyennes) et dans le matériau massif (3D) ε_{xx} (a), ε_{yy} (b) et ε_{zz} (c) selon la direction Y à 93 K pour un désaccord paramétrique de 0.125 %

La première constatation que nous pouvons faire après l'analyse des Figures IV-23 et 24 concerne l'allure des différentes courbes : les évolutions des contraintes relatives à la lame mince et au matériau massif (3D) sont tout à fait semblables sauf au voisinage immédiat de l'interface. Par contre, les amplitudes ne sont pas identiques quelque soit la direction.

Nous traiterons successivement les données concernant le précipité puis celles relatives au canal.

Au centre du précipité, dans le matériau massif, les contraintes sont homogènes selon les trois directions, elles s'élèvent -87 MPa. Au niveau de la lame mince, les simulations par éléments finis mettent en évidence que le centre du précipité est soumis à une contrainte de -25 MPa suivant les directions [100] et [010]. La relaxation dans ces deux directions est de l'ordre de 60 MPa. Cette relaxation d'égale amplitude selon les directions [100] et [010] est justifiée au regard de la géométrie du précipité : les deux directions sont équivalentes dans le plan. La direction [001] est quant à elle soumise à une relaxation de l'ordre de 100 MPa, ce qui ramène σ_{ZZ} à une valeur proche de zéro. L'amplitude de cette relaxation est supérieure à celles s'appliquant dans les deux autres directions. Ceci s'explique par le fait que la direction normale à la surface de l'échantillon est connue pour être la plus affectée pas les phénomènes de relaxation.

Nous allons à présent nous intéresser à la relaxation dans le canal en nous référant aux graphiques présentés à la Figure IV- 24. Les modélisations 3D montrent que le milieu et le quart du canal sont en traction biaxiale suivant les directions [010] et [001] (σ_{YY}=σ_{ZZ}=240 MPa) et en compression selon

[100] (σ_{XX}=-57 MPa). Ces relations étaient attendues car pour un désaccord paramétrique positif les LPs de la phase γ sont supérieurs à ceux de la phase γ'. La phase γ' étant la phase durcissante elle imposera donc son LP à la phase γ. Dans le matériau massif les LPs *b* et *c* de la phase γ auront la même valeur (supérieure à a_γ^0), alors que dans la direction [100] le paramètre *a* sera plus petit. D'après les états de contraintes au niveau de la lame mince, la relaxation dans les directions [100] et [010] est de 40 MPa alors que selon [001] elle est plus importante (125 MPa). La relaxation est donc identique dans le plan de la lame mince et plus important selon la normale à la surface. La relaxation s'exerçant selon la direction [001] réduit les contraintes présentes dans la matériau massif d'environ la moitié de leur valeur quelque soit la position le long du canal

En conclusion, la relaxation des contraintes se produit dans toutes les directions et pour toutes les localisations mais avec des amplitudes différentes. Ses valeurs seront fonction de la contrainte présente initialement dans le matériau massif. Les directions [100] et [010] sont beaucoup moins affectées par la relaxation que la direction [001], où les contraintes présentes dans le matériau massif peuvent être réduites à zéro ou bien diminuées de moitié pour une lame mince de 200 nm d'épaisseur.

IV.6. Conclusion générale

L'étude menée dans ce chapitre constitue la première application de l'approche multi-clichés à un cas complexe. Nous avons associé une technique expérimentale à une technique calculatoire pour l'analyse des déformations présentes dans un superalliage monocristallin à base nickel. Différentes conclusions peuvent être tirées de nos travaux de recherche, elles seront présentées dans la suite de ce paragraphe.

Tout d'abord, les calculs micromécaniques par éléments finis ont apporté des informations importantes concernant les états de déformation relatifs à une lame mince. Ainsi, ils ont mis en évidence les deux points suivants :

- A partir de deux précipités du bord de la lame mince, le trou n'a plus d'effets sur les états de contraintes
- Il existe un gradient de déformation dans l'épaisseur de la lame mince au niveau du canal de matrice

La seconde partie de notre étude a consisté à associer la technique CBED aux éléments finis pour déterminer le désaccord paramétrique existant entre les deux phases γ et γ'. Lors de cette étude nous avons mis en évidence que le croisement des canaux de la matrice est un lieu soumis à des variations de déformation de part et d'autre de sa position centrale. Il n'est donc pas possible, comme nous l'avons clairement montré, d'utiliser cette localisation pour l'estimation du désaccord paramétrique. Cette constatation va à l'encontre des travaux menés par Völkl et al [Völkl-1997, qui estime que le désaccord paramétrique non contraint peut être estimé directement à partir des LPs déterminés expérimentalement au centre du précipité et au croisement des canaux. Les simulations

par éléments finis montrent que le centre des précipités n'est soumis qu'à une déformation élastique très faible et non mesurable par la technique CBED. Nous avons donc accès expérimentalement aux valeurs non contraintes des LPs de la phase γ'. En ce qui concerne la phase γ, les déformations au milieu du canal sont réparties symétriquement autour de zéro d'après les éléments finis. Nous pouvons donc estimer les valeurs de LPs non contraints en calculant la moyenne des LPs *a* et *b* déterminés expérimentalement au milieu du canal. Les LPs non contraints ainsi déterminés nous donnent accès à la valeur du désaccord paramétrique. Notre étude propose une nouvelle méthode pour la détermination du désaccord paramétrique présent dans les superalliages monocristallins à base nickel.

L'étude du phénomène de relaxation des contraintes nous a apporté des renseignements utiles concernant la répartition et l'ampleur de la relaxation. Ainsi, nous avons mis en évidence que la relaxation est identique selon les directions [100] et [010] alors que sa valeur dans la direction [001] est plus importante. Au niveau du milieu et du quart du canal, la relaxation réduit les contraintes dans les directions [100] et [010] de la même valeur. Alors qu'elle conduit à une réduction de la contrainte d'environ 50 % selon la direction [001].

Références

[Biermann-1995] H. Biermann, M. Strehler, H. Mughrabi, Scripta Metall. Mater. 32 (1995) 1405-1410

[Blavette-2007] D. Blavette, E. Cadel, C. Pareige, B. Deconihout, P. Caron, Microsc. Microanal 13 (2007) 464-483

[Caron-1983] P. Caron, T. Khan, Materials Science and Engineering 61 (1983) 173-184

[Clément-2004] L. Clément, R. Pantel, L.F.Tz. Kwakman, J.L. Rouvière, Applied Physics Letters Vol. 85 No. 4 (2004) 651

[Duval-1994] S. Duval, S. Chambreland, P. Caron, D. Blavette, Acta Metall. Mater 42 (1994) 185-194

[Hazotte-1991] A. Hazotte, A. Racine, S. Denis, A. Simon, Scripta Metallurgica et Materialia 25 (1991) 2491-2496

[Hazotte-1996] A. Hazotte, T. Grosdidier, S. Denis, Scripta Materialia Vol. 34, No. 4 (1996) 601-608

[Hazotte-1996-2] A. Hazotte, A. Racine, S. Denis, Journal de Physique IV, colloque C1, supplément au journal de physique III, Vol. 6, C1 (1996) 119-128

[Hazotte-2000] A. Hazotte, "Sur les contraintes de cohérence dans les superalliages monocristallins – Parcours personnel et synthèse bibliographique", Habilitation à Diriger des Recherches, 2000

[Kriege-1969] O.H. Kriege, J.M. Baris, Trans. ASM 62 (1969) 195-200

[Lahrman-1988] D.F. Lahrman, R.D. Field, R. Darolia, H.L. Fraser, Acta. Metall. 36 No. 5 (1988) 1309-1320

[Miller-1994] M.K. Miller, R. Jayaram, L/S. Lin, A.D. Cetel, Appl. Surf. Sci. 76/77 (1994) 172-176

[More-1988] K.L. More, M.K. Miller, J. de Phys. C6 49 (1988) 391-396

[Mukherji-1996] D. Mukherji, R.P. Wahi, Scripta Materialia, Vol. 35, No. 1 (1996) 117-122

[Mukherji-1997] D. Mukherji, R.P. Wahi, Scripta Materialia, Vol. 36, No. 11 (1997) 1233-1238

[Nathal-1983] M.V. Nathal, L.J. Ebert, Scripta Metallurgica 17 (1983) 1151-1154

[Nathal-1987] M.V. Nathal, Metallurgical Transactions A, 18A (1987) 1961-1970

[Nathal-1987-2] M.V. Nathal, R.A. Mac Kay, Materials Science and Engineering 85 (1987) 127-138

[Nembach-1997] E. Nembach, "Particles strengthening of metals and alloys", John Wiley & Son (1997)

[Ohno-1988] K. Ohno, H. Harada, T. Yamataga, M. Yamazaki, Trans. ISIJ 28 (1988) 218-221

[Pearson-1980] D.D. Pearson, F.D. Lemkey, B.H. Kear, Proc. 4th Int. Symposium on Superalloys, ASM (1980) 513-519

[Qiu-1996] Y.Y. Qiu, Journal of Alloys and Compounds 234 (1996) 157-166

[Racine-1995] A. Racine-Kirsch, Thèse, "Instabilité chimique et morphologique des précipités gamma' lors d'essais de fluage de superalliages monocristallins à base nickel", 1995

[Schmidt-1993] R. Schmidt, M. Feller-Kniepmeier, Scripta Metallurgica and Materialia 29 (1993) 1859-1874

[Schulze-2004] C. Schulze, M. Feller-Kniepmeier, Materials Science and Engineering A281 (2000) 204-212

[Settefrati-2008] A. Settefrati, "Calcul par éléments finis des contraintes internes dans un superalliage à base nickel", Stage de fin d'études, 2008

[Völkl-1997] R. Völkl, Dissertation, Verlag Köster, Berlin, Schriftenreihe Werkstoffwissenschaften, 12, 1997, ISBN 3-89574-271-6

[Völkl-1998] R. Völkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, Scripta Mater. Vol. 38 No. 6 (1998) 893-900

[Völkl-1998-2] R. Völkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, Acta Mater. Vol. 46 No. 12 (1998) 4395-4404

[Von Grossmann-2000] B. von Grossmann, H. Biermann, U. Tetzlaff, F. Pyczak, H. Mughrabi, Scripta Mater. 43 (2000) 859-864

Chapitre 5

Contribution à l'étude des hétérogénéités de déformation d'un matériau déformé plastiquement

V.1. Introduction

Le caractère polycristallin et hétérogène des matériaux oblige à une description multi-échelle des contraintes résiduelles ou contraintes internes dans les matériaux. De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, elles trouvent leurs origines dans les différentes échelles de la microstructure : macroscopiques à l'échelle de plusieurs grains dans le matériau, mésoscopiques à l'échelle du grain et microscopiques à une échelle encore plus fine. Dans le cas des matériaux multi-phasés polycristallins, cette description est encore plus complexe du fait des différences de propriétés mécaniques des phases et des constituants, et des interactions possibles entre phases (Cf. Figure I-1).
Quelle que soit l'échelle d'observation du matériau, les contraintes résiduelles que l'on cherche à déterminer sont associées à des déformations élastiques.

Selon une classification aujourd'hui admise par les chercheurs, on peut classer les contraintes résiduelles en trois ordres, liés aux échelles évoquées précédemment. Elles se définissent de la façon suivante :

- Les contraintes résiduelles *macroscopiques* ou d'ordre I (σ_I) : elles sont homogènes sur un très grand nombre de domaines du matériau (plusieurs grains soit quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres). Les forces internes liées à ces contraintes sont en équilibre dans chaque section, et les moments liés à ces forces sont nuls autour de tout axe.
- Les contraintes résiduelles *mésoscopiques* ou d'ordre II (σ_{II}) : elles sont homogènes sur de petits domaines du matériau (un grain ou une phase soit à une échelle de quelques dizaines de micromètres).
- Les contraintes résiduelles *microscopiques* ou d'ordre III (σ_{III}) : elles sont inhomogènes sur des domaines de très petite dimension du matériau (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres).

Dans le cas de matériaux polycristallins, l'état de contrainte résiduelle résulte nécessairement de la superposition des contraintes d'ordre I, II et III.

Sur un schéma (Figure V- 1) emprunté à Maeder et al. [Maeder-1986], on représente la courbe relatant les variations de la contrainte totale en fonction de l'abscisse traversant plusieurs grains :

- Les contraintes d'ordre I s'étendent, par définition, sur plusieurs grains et correspondent à une valeur moyenne dans le matériau.
- Les contraintes d'ordre II s'étendent sur un grain et peuvent être considérées comme des variations de contraintes autour de la valeur moyenne représentée par σ_I.
- Les contraintes d'ordre III, de la même façon, oscillent autour de la valeur moyenne des contraintes dans un grain, de telle sorte qu'elles correspondent à la variation locale de la somme des contraintes d'ordre I et II.

On peut donc écrire intuitivement que la contrainte σ_R en un point est égale à : $\sigma_R = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}$

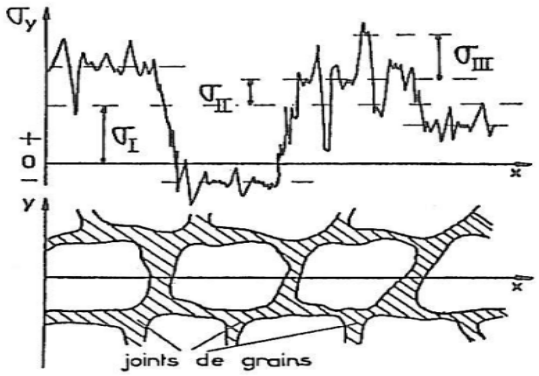


Figure V- 1 : Définition schématique des différents ordres de contraintes pour un matériau monophasé [Maeder-1986]

Cette séparation théorique des différents ordres de contraintes ne permet cependant pas de pouvoir les déterminer indépendamment car aucune méthode de mesure ne permet à l'heure actuelle de les mesurer individuellement. Le travail présenté dans ce paragraphe apporte quelques éléments et pistes de réflexion sur ce problème.

L'objet de ce chapitre correspond donc à une extension d'une méthode généralement, la méthode CBED, réservée à des matériaux déformés élastiquement à des matériaux déformés plastiquement. En ce sens, il s'agit d'essais exploratoires qui ont pour seule vocation d'étudier la pertinence d'une telle approche.

V.2. Mise en évidence des hétérogénéités à différentes échelles après déformation

V.2.1. Introduction

Pour cette étude nous avons travaillé sur un échantillon d'aluminium T1050. Nous lui avons appliqué un traitement associant écrouissage critique et recuit de recristallisation en vue d'obtenir des grains de taille millimétrique. Les différentes étapes de ce processus sont décrites au §.II.3.3.1. Lors de ce processus les échantillons sont découpés pour obtenir des éprouvettes de traction. Nous avons choisi une éprouvette présentant des grains de taille suffisante (> 3 mm).

Une cartographie EBSD de la partie utile de l'éprouvette de traction nous permet de définir les contours de grains et de déterminer leur orientation. Elle servira de donnée d'entrée pour les simulations par éléments finis. Cette première étape terminée, nous procédons à la déformation par traction de l'éprouvette. Les conditions de traction sont les suivantes : déformation de 4 % avec une vitesse de déplacement des mors de 22.3 µm/s. La contrainte maximale atteinte est de 25.8 MPa. Après cela nous enregistrons une cartographie EBSD pour connaître les nouvelles orientations des grains et voir s'il apparaît un changement dans leur forme. La cartographie EBSD après déformation est présentée à la Figure V- 2.

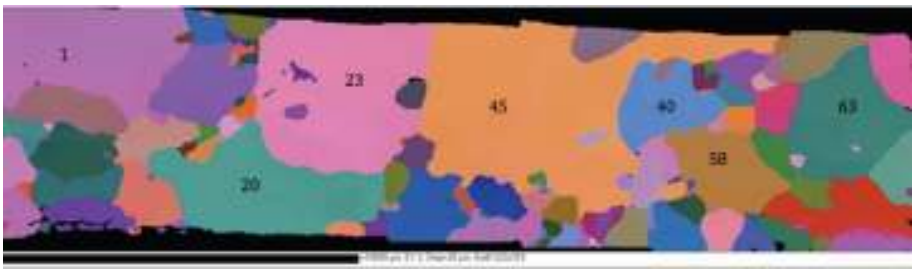


Figure V- 2 : Cartographie EBSD de la partie utile de l'éprouvette après traction

Toutes les analyses présentées dans la suite de cette étude ont été réalisées sur l'éprouvette déformée que nous venons de présenter.

Pour caractériser les hétérogénéités de la déformation nous utiliserons les techniques adaptées aux différentes échelles :

- échelle macroscopique : microscopie optique / MEB
- échelle mésoscopique : MEB / AFM
- échelle microscopique : MET / AFM

Les observations et analyses présentées par la suite seront relatives au grain n°45 de l'éprouvette.

V.2.2. Caractérisation de la déformation par éléments finis

Les calculs numériques ont été traités dans le projet de fin d'étude réalisé par Morgane Senellier [Senellier-2009] que j'ai encadrée durant son stage. Toutes les simulations ont été effectuées sur un échantillon massif (éprouvette de traction) et à température ambiante.

Nous avons employé les données issues de la cartographie EBSD avant déformation de l'éprouvette de traction pour établir le modèle servant aux simulations. La première étape du processus de simulation a été de mailler la partie utile de l'éprouvette de traction, cette opération a été réalisée en utilisant Hypermesh. Le maillage employé est bidimensionnel et a été réalisé avec un pas de 200 µm. Nous avons introduit les propriétés mécaniques de l'aluminium pur avec une structure cubique à faces centrées dans le modèle de calcul [Bonnet-2007]. La représentation du maillage est donnée à la Figure V- 3.

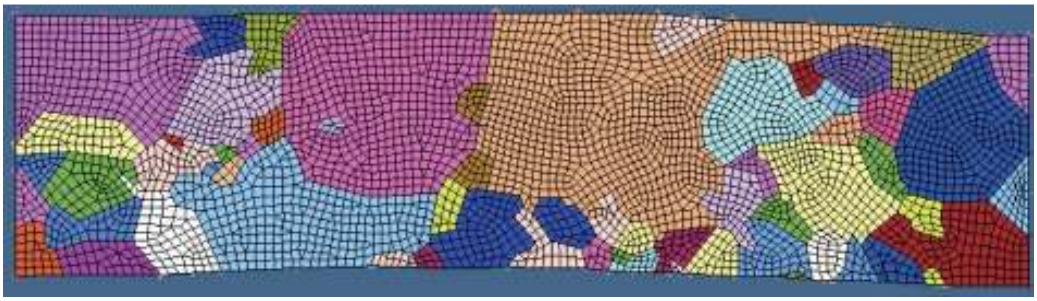


Figure V- 3 : Représentation de la partie utile de l'éprouvette de traction sous Hypermesh

Le fichier Hypermesh sera ensuite retravaillé pour être utilisé sous ABAQUS® en fixant les conditions aux limites permettant de simuler un essai de traction et le déchargement tout en interdisant un vrillage de l'éprouvette.

Nous pouvons à la suite de cette simulation comparer la prédiction des orientations estimées par éléments finis aux orientations issues de l'analyse EBSD. Le Tableau V-1 regroupe les orientations du grain n°45 ainsi que la désorientation existant entre l'expérimental et la simulation. La désorientation est exprimée par une rotation (Δg) autour d'un axe. Nous ne présentons que les données relatives au grain n°45 car c'est lui qui sera analysé lors de ce travail.

	Etat déformé (expérimental)			**Etat déformé (simulé)**			**Désorientation expérimental/simulé**			
Grain n°	**ϕ_1**	**Φ**	**ϕ_2**	**ϕ_1**	**Φ**	**ϕ_2**	**Δg**	**Axe**		
45	354.52	45.84	25.28	351.85	43.21	28.83	3.6	-0.881	-0.130	0.454

Tableau V – 1 : Orientations expérimentales et simulées après traction ainsi que la désorientation associée

Après analyse des orientations, nous pouvons noter un léger décalage entre les valeurs numériques simulées et expérimentales après déchargement de l'éprouvette. Cette désorientation pourrait résulter d'un problème de positionnement de l'échantillon lors de la mesure au MEB malgré la mise en œuvre d'un porte-échantillon spécifique.

Nous allons maintenant considérer les contraintes dans l'éprouvette après traction. Les calculs par éléments finis donnent la répartition suivante pour les contraintes de Von Mises (Figure V- 4).

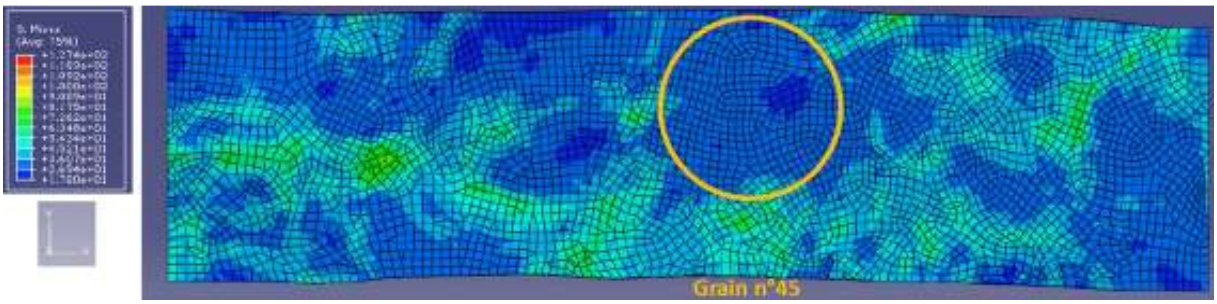


Figure V- 4 : Représentation de la contrainte de Von Mises d'après les simulations numériques

Une représentation de la densité de dislocation est données à la Figure V- 5.

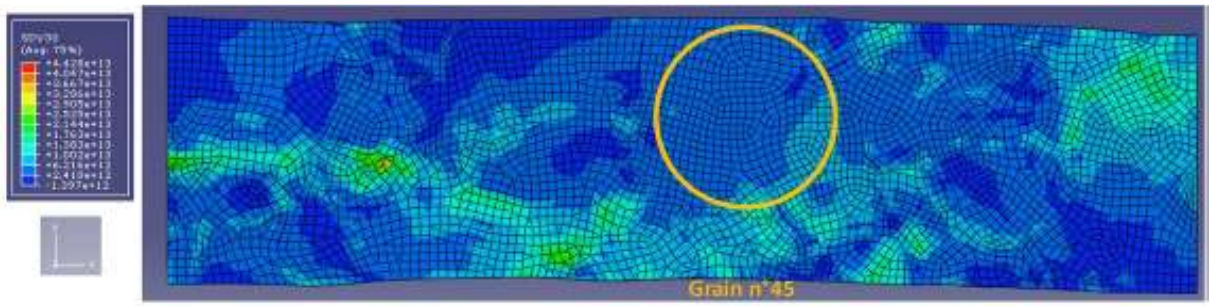


Figure V- 5 : Représentation de la densité de dislocation d'après les simulations numériques

Nous pouvons nettement remarquer une concentration de contraintes au niveau des joints de grains (~40 MPa) ainsi qu'au niveau des agglomérats de petits grains (~50-75 MPa) au bas de l'éprouvette.

Pour le grain n°45, cerclé sur la Figure V- 4, nous obtenons une contrainte moyenne de Von Mises relativement uniforme d'environ 30 MPa On constate toutefois une certaine inhomogénéité des contraintes au centre de ce grain à la température de 298 K.

En résumé, le grain n°45 présente une contrainte de Von Mises équivalente de l'ordre de 30 MPa à température ambiante et une densité de dislocation de l'ordre de $2x10^{12}$ m^{-2}. Cette étude met en évidence des hétérogénéités de déformation ainsi que de densité de dislocation dans le matériau.

V.2.3. Caractérisation expérimentale des hétérogénéités

L'analyse par éléments finis a montré une hétérogénéité de déformation dans l'échantillon et en particulier dans le grain n°45. Nous allons donc, dans cette partie, caractériser les hétérogénéités présentes dans l'échantillon et nous examinerons plus particulièrement le grain n°45. Dans ce but nous allons avoir recours à différentes techniques expérimentales qui opèrent à des échelles différentes.

V.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué une analyse des désorientations dans les grains avant et après déformation. Les profils de désorientation sont reportés à la Figure V- 6 pour le grain n°45.

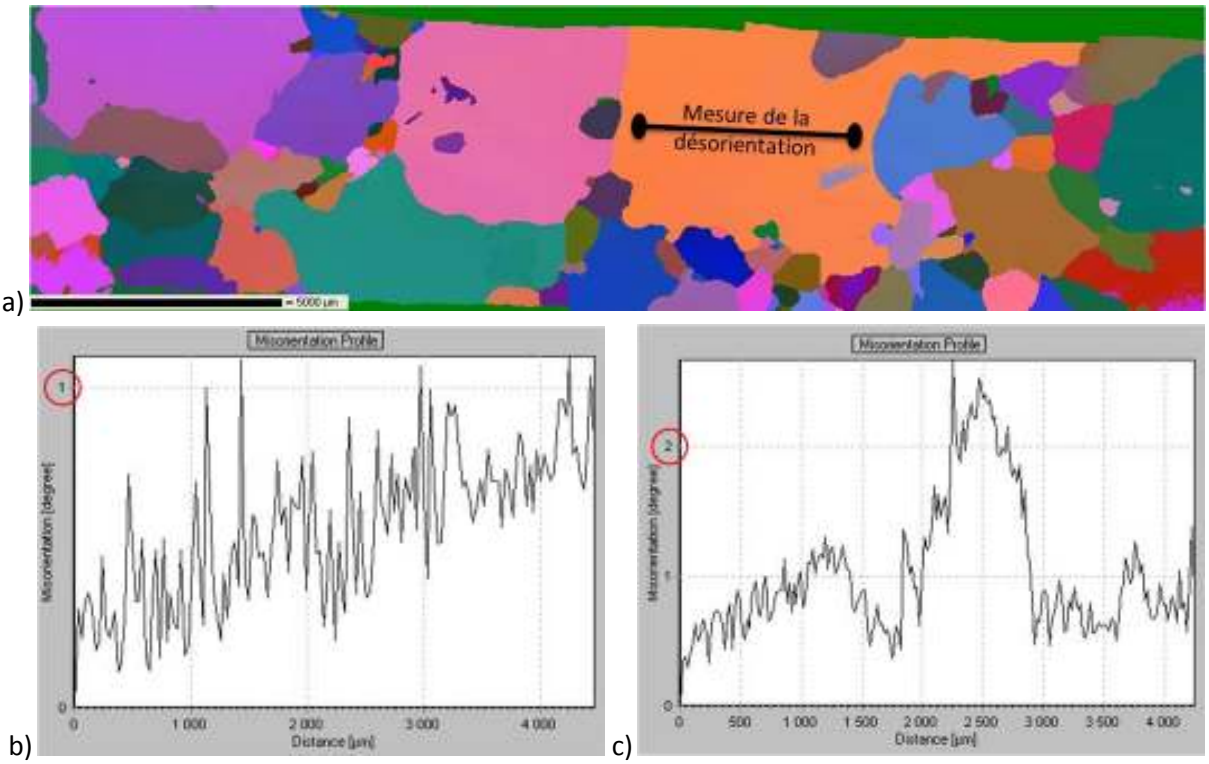


Figure V- 6 : Mesure du profil de désorientation le long de l'éprouvette (a) avant (b) et après traction (c)

Ces profils montrent des variations d'orientation plus importantes dans le grain n°45 lorsqu'il a été déformé. Ces désorientations ne sont pas constantes à l'intérieur du grain comme le montre la Figure V- 6-c. Ceci met en évidence une hétérogénéité des déformations résultant de l'activité plastique à l'intérieur du grain. Cette hétérogénéité des orientations est confirmée par la désorientation mesurée dans l'ensemble du grain, comme cela est représenté à la Figure V- 7.

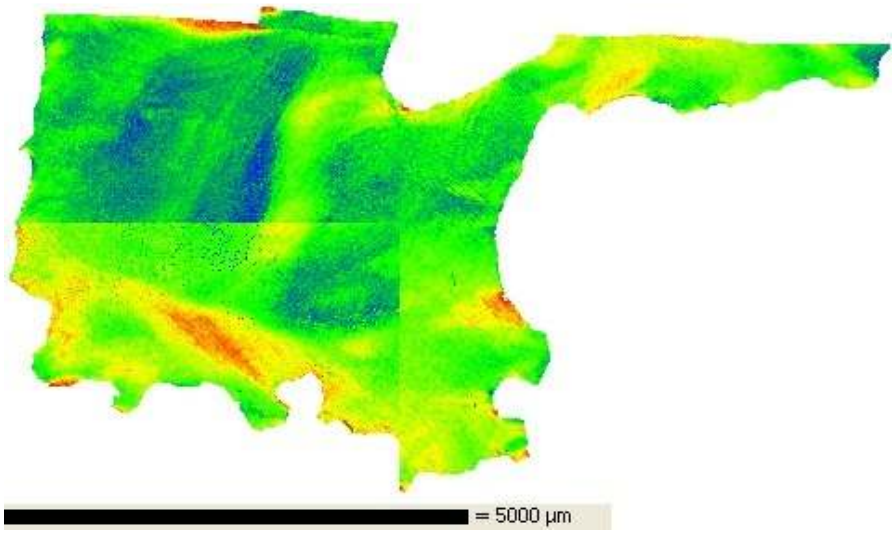


Figure V- 7 : Désorientation dans le grain n°45 calculées à partir du centre du grain après traction. Echelle de couleur arc en ciel allant de 0° de désorientation en bleu à 4° en rouge.

V.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons réalisé une analyse par microscope à force atomique de l'échantillon au niveau du joint de grain séparant les grains n°23 et 45. La position de la zone d'analyse par AFM est représentée à la Figure V- 8 extraite d'une cartographie EBSD.

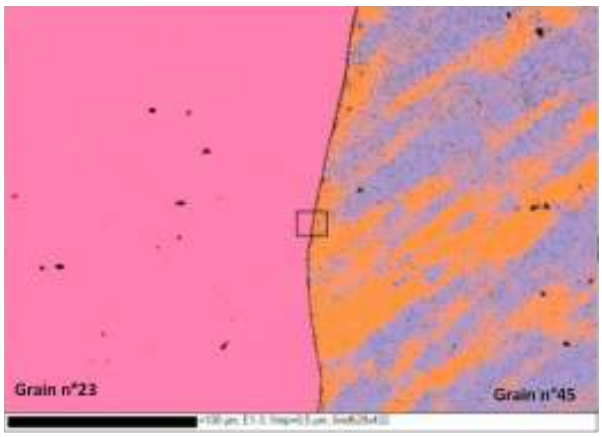


Figure V- 8 : Représentation sur une cartographie EBSD de la zone analysée par AFM

Une pointe d'un rayon de 10 nm a été utilisée pour décrire la zone à analyser d'une surface de 5 µm x 5 µm. La représentation 3D de la zone est donnée à la Figure V- 9.

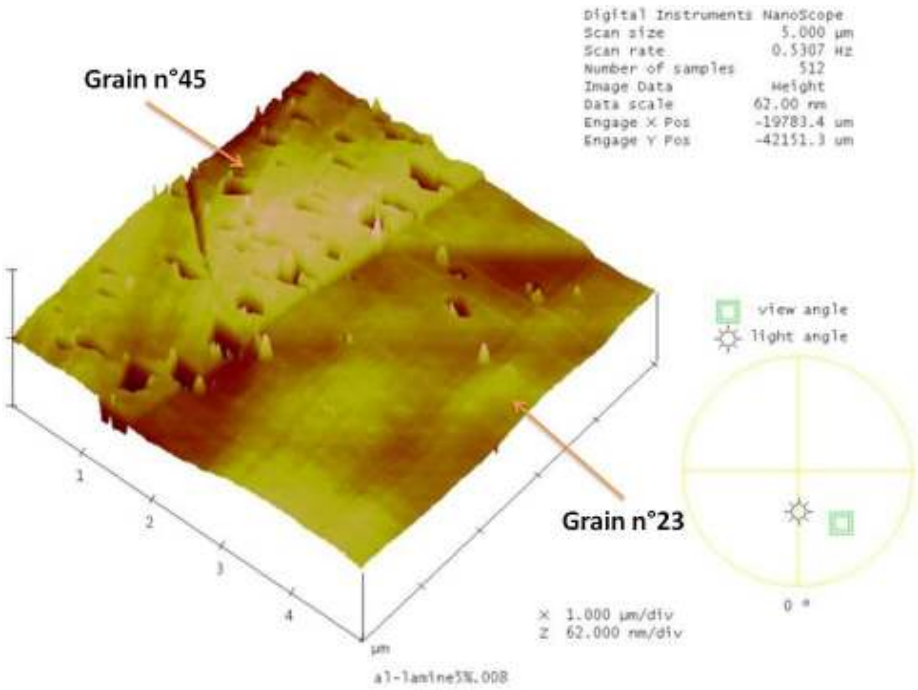


Figure V- 9 : Représentation 3D du joint de grains 45-23 sur l'éprouvette après traction

Cette représentation 3D met en évidence la présence d'un relief topographique en surface de l'échantillon. Celui-ci correspond en particulier à la présence d'une succession de bandes de glissement. La présence de bandes de glissement est directement liée à la déformation plastique subie par l'éprouvette lors de sa traction. Comme le montre la Figure V- 10 présentant la partie centrale du grain n°45, le relief n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface confirmant une fois de plus l'hétérogénéité des déformations dans le grain étudié.

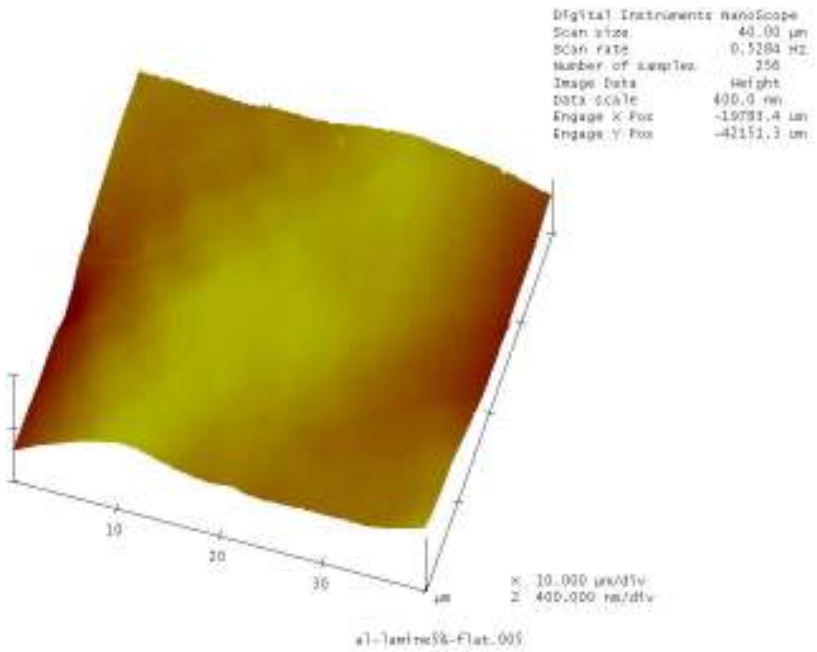
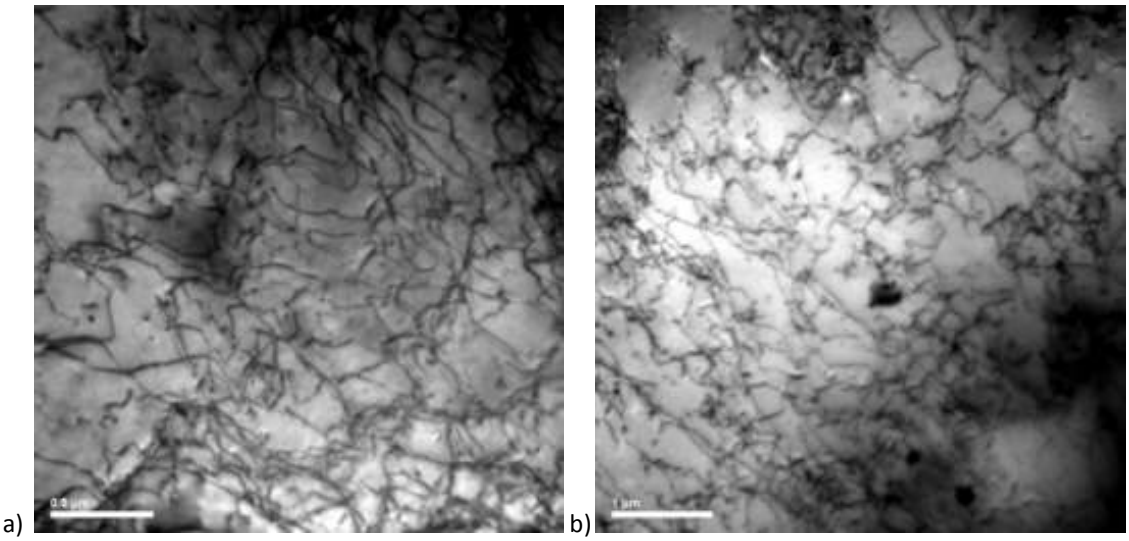


Figure V- 10 : Représentation 3D du centre du grain n°45

V.2.3.3. Microscope électronique en transmission (MET)

Le matériau a été déformé plastiquement par traction jusqu'à une valeur de 4 %, nous avons donc naturellement cherché à observer les dislocations et à définir leur organisation. Les clichés de la Figure V- 11 mettent en évidence une répartition homogène des dislocations.



a) b)

Figure V- 11 : Dislocations présentes dans un échantillon d'aluminium T1050 après traction à 4% et relâchement

Cette répartition des dislocations va nécessairement introduire des fluctuations locales de déformation.

V.3. Contraintes à l'échelle microscopique par CBED

V.3.1. Étude en microscopie électronique en transmission

C'est l'étude EBSD qui a conduit au choix du grain n°45. En effet son diamètre est supérieur à 3 mm, ce qui nous permet de prélever notre lame mince en son centre et ainsi de n'avoir qu'un seul grain dans la totalité de la lame mince. D'autre part ce grain ne contient aucune inclusion de plus petits grains en son centre comme c'est le cas pour le grain n°23. Cette sélection nous permet de nous placer dans des conditions particulières pouvant être considérées comme celles d'un "monocristal". Le mode de préparation de la lame mince est présenté au §.II.3.3.1.

Lors de l'analyse de la lame mince nous avons traité six zones d'intérêt, qui sont référencées à la Figure V- 12. Nous présentons aussi des clichés CBED acquis dans le matériau déformé pour une longueur de chambre de 1600 mm.

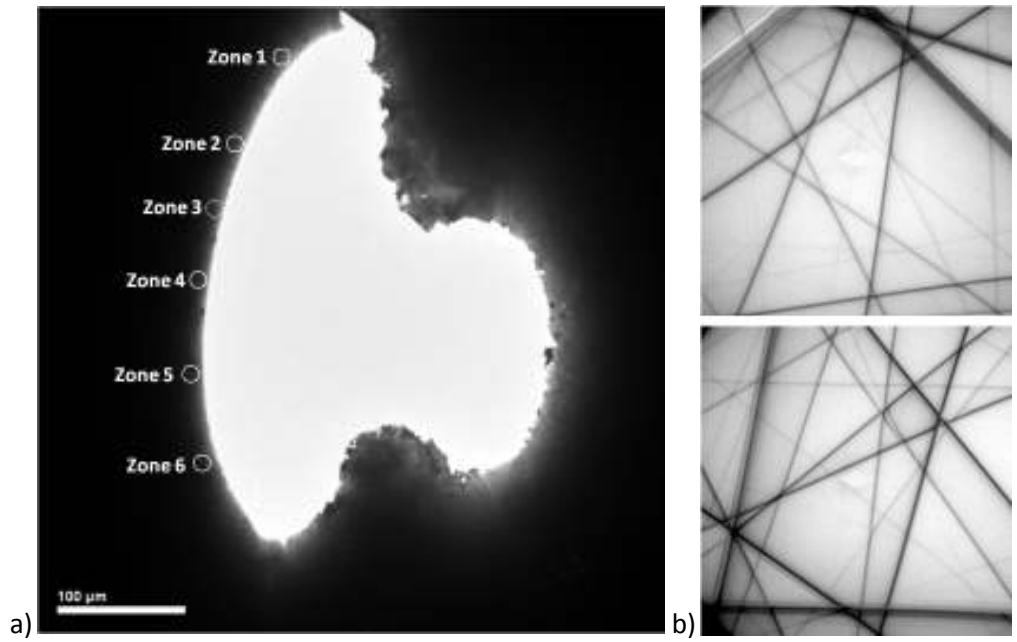


Figure V- 12 : Localisation des zones d'intérêt (a) et exemples de clichés de diffraction acquis à une longueur de chambre de 1600 mm (b)

Lors du positionnement de la lame mince dans le porte-objet, nous avons orienté la lame mince de manière à ce que la direction de traction soit parallèle à l'axe [100] dans le repère du microscope. Les zones étudiées présentent une épaisseur de l'ordre de 100 nm.

Le trou présent dans cette lame mince n'est pas circulaire, ceci est dû aux conditions de préparation et est indépendant de notre volonté. Néanmoins la lame mince présente des zones minces exploitables pour notre étude.

Pour l'application de la méthode multi-clichés, nous avons acquis quatre clichés de diffraction à des inclinaisons différentes pour chacune des zones présentées à la figure précédente.

V.3.2. Détermination des contraintes par CBED

Nous déterminerons les contraintes dans les conditions de contrainte plane à l'aide de l'approche KLEBS. Cette hypothèse est parfaitement justifiée au regard de la géométrie de la lame mince analysée. La précision associée est de l'ordre de $3x10^{-4}$ (0.03 %) pour des projets comportant quatre clichés CBED. La précision de notre approche étant de l'ordre de la déformation maximale correspondant à la limite élastique, nos résultats seront donc à prendre avec prudence.

Les contraintes que nous déterminons correspondent aux contraintes après relaxation dues à l'amincissement de l'échantillon.

Le Tableau V- 2 rassemble les contraintes déterminées à 93 K pour chacune des six zones. Elles sont exprimées dans le repère échantillon et pourraient donc être comparées aux résultats obtenus par modélisation.

	σ_{11} [MPa]	σ_{22} [MPa]	σ_{33} [MPa]	$\sigma_{12}=\sigma_{21}$ [MPa]	$\sigma_{13}=\sigma_{31}$ [MPa]	$\sigma_{23}=\sigma_{32}$ [MPa]
Zone 1	15	1	14	3	14	4
Zone 2	29	28	13	18	5	18
Zone 3	59	0	22	-8	-33	8
Zone 4	8	-23	7	8	9	7
Zone 5	20	14	11	-10	14	-2
Zone 6	7	-7	17	13	13	9

Tableau V- 2 : Contraintes associées à chacune des cinq zones analysées à 93 K

On constate que les valeurs des contraintes sont très disparates d'une zone à l'autre bien que de faibles amplitudes.

La question qui se pose est de savoir comment interpréter ces variations de contraintes ? La réponse à cette question fait l'objet de la discussion qui va suivre.

V.4. Discussion et conclusion

Quelque soit la technique utilisée, les contraintes mesurées résultent toujours de la superposition de différents états de contraintes agissant aux diverses échelles de la microstructure.

Les mesures réalisées à l'EBSD dans le grain n°45 montrent très clairement l'activité de la déformation plastique : les désorientations relatives mesurées par rapport au centre du grain présentent de notables variations et mettent en évidence que le grain comprend, à l'échelle mésoscopique, différentes zones pour lesquelles l'activité plastique est différente (zones au centre du grain, zones autour des joints triple ou le long de joints de grains de forte désorientation). Cette hétérogénéité de la déformation plastique doit correspondre également à une hétérogénéité de la déformation élastique.

A une échelle plus fine, celle de la microscopie à force atomique, nous constatons la présence de bandes de glissement au voisinage des joints de grains alors qu'au centre du grain ces bandes apparaissent moins nettement. La microscopie électronique à transmission quant à elle nous indique un arrangement assez homogène des dislocations. Les mesures de contraintes réalisées au MET s'étendent sur une plage d'environ 300 µm au centre du grain. Dans cette zone la désorientation est relativement uniforme. On peut donc penser que les images obtenues par MET des champs de dislocations sont donc représentatives de l'ensemble de la zone.

Si nous considérons à présent la Figure V- 1 présentant les différents types de contraintes, les contraintes déterminées par CBED devraient contenir les fluctuations des contraintes d'ordre III. En ce sens, la valeur moyenne des contraintes mesurées par CBED conduira à la contrainte d'ordre II.

Nous rappelons que notre échantillon a été prélevé dans un grain unique et a donc les caractéristiques microstructurales d'un "monocristal". Cette contrainte d'ordre II peut donc être considérée comme une contrainte d'ordre I puisqu'elle s'applique à tout l'échantillon.

La question posée est donc : ces fluctuations sont elles vraiment l'image des variations des contraintes d'ordre III ?

Lorsque nous sélectionnons la zone de mesure c'est nécessairement une zone qui permet de réaliser l'indexation et de mesurer la déformation dans des conditions de précision acceptables. C'est donc déjà une zone privilégiée en ce sens où le champ de déformation introduit par les dislocations perturbe peu la mesure. Les choix des positions de mesure introduisent un biais puisque l'on n'a accès aux déformations qu'en des points éloignés du cœur des dislocations, réalisant en quelque sorte un écrêtage des fluctuations associées aux contraintes d'ordre III.

Ces considérations permettent donc d'obtenir par un simple calcul de moyenne l'état de contrainte associé à l'ordre II :

$$\overline{\sigma_{ij}} = \begin{pmatrix} 16 & 6 & 11 \\ 6 & 2 & 3 \\ 11 & 3 & 10 \end{pmatrix} \qquad \text{à 93 K}$$

Le nombre de points utilisé pour le calcul de cette valeur moyenne n'est sans doute pas suffisant pour assurer une valeur réaliste de σ_{II}. Une étude de la représentativité de cette mesure apparait donc nécessaire.

La technique CBED semble donc être promise à de forts développements dans la détermination des contraintes d'ordre II et III. En effet, la prise en compte possible de la géométrie de l'échantillon et la mise en œuvre de modélisations, devraient permettre la restitution des contraintes aux échelles macro et mésoscopique par des techniques d'intégration.

Cependant ces résultats devraient être confirmés par des outils, en cours de développement aujourd'hui (micro-Kossel, EBSD – techniques présentées au Chapitre 1) pour la détermination des contraintes à l'échelle mésoscopique. Notons aussi que l'apparition récente d'une technique par MET (Nanobeam) permettra de déterminer les contraintes pour tout type de matériau et quelque soit l'état de déformation.

Références

[Maeder-1986] G. Maeder, Ann. Chim. Fr. 11 (1986) 159-175

[Bonnet-2007] N. Bonnet, "Contribution à l'étude expérimentale et numérique du comportement des tôles d'épaisseur submillimétrique", thèse 2007

[Senellier-2009] M. Senellier, "Measurement of macro and microscopic deformation in plasticaly deformed grains of a thin aluminium sheet", Projet de fin d'étude 2009

Conclusion
et
Perspectives

Conclusion

Dans ce travail de thèse nous avons abordé la détermination des déformations en proposant une nouvelle approche dite multi-clichés. Nous avons tout d'abord estimé l'incertitude associée à cette nouvelle approche puis nous l'avons appliquée à des cas complexes provenant du domaine de la métallurgie. Dans cette conclusion nous synthétiserons les points les plus importants mis en évidence lors de notre étude.

Notre première étude a consisté à quantifier l'incertitude associée à la détermination des paramètres cristallins. Deux points importants se détachent. Le premier concerne la détermination des LPs à partir d'un seul cliché de diffraction : la précision associée à cette détermination se dégrade dès que nous quittons la configuration cubique. Ensuite, nous avons mis en évidence que l'approche multi-clichés réduit nettement l'incertitude. Cette réduction est optimale par l'utilisation d'au moins trois clichés de diffraction. Pour des projets comportant trois clichés de diffraction, la précision est de $2.0x10^{-4}$ et $3.3x10^{-4}$ respectivement pour les configurations cubique et orthorhombique.

Ensuite nous avons appliqué l'approche multi-clichés au cas complexe des superalliages monocristallins à base nickel. Dans cette étude nous avons proposé et validé une nouvelle méthode pour la détermination du désaccord paramétrique. En outre une analyse de la relaxation des contraintes est venue compléter notre étude. Elle montre que la relaxation peut atteindre 50 % de la valeur nominale suivant la direction normale à l'échantillon.

Enfin, nous avons tenté de caractériser l'état de déformation au sein d'un grain d'un multicristal sujet à une faible déformation plastique. Nous avons établi, de façon qualitative, que la déformation était hétérogène et ce à différentes échelles : macro, méso et microscopique correspondant respectivement aux différents ordres de contraintes I, II et III. Les mesures faites au MET illustrent les fluctuations de la contrainte d'ordre III autour de la contrainte d'ordre II. Cette étude confirme que pour réaliser les transitions d'échelle nécessaires à une étude quantitative, il est primordial d'améliorer les méthodes de mesures locales des contraintes d'ordre II.

Perspectives

Cette étude ouvre des perspectives intéressantes tant pour le développement de la méthode CBED elle-même que pour l'application de cette méthode au domaine de la métallurgie.

Ainsi, dans le domaine des transformations de phases, elle permet de mesurer les contraintes de cohérences, les contraintes associées au changement de forme ou les contraintes thermiques développées lors des traitements thermiques.

Dans le domaine de la déformation plastique, les modèles micromécaniques prennent en compte les caractéristiques de la microstructure à une échelle de plus en plus fine, il est donc indispensable d'avoir des méthodes qui permettent de caractériser les champs de déformation et les champs de rotation à très fine échelle.

En ce qui concerne le développement des méthodes de mesure des déformations par MET, il serait intéressant :

- De développer une méthode basée sur la comparaison des diagrammes CBED par rapport à un diagramme de référence de façon à réaliser des cartographies de déformation
- De coupler ces cartographies de déformation avec les cartographies d'orientation
- De suivre les développements d'une méthode de détermination des déformations basée sur les diagrammes de points (Nanobeam scanning). En effet, cette méthode est plus universelle que la méthode CBED car elle permet de déterminer des déformations même lorsque l'échantillon est fortement déformé plastiquement

Annexes

ANNEXE A

Détermination des paramètres de maille à basse température à l'aide des coefficients de dilatation thermique

Il existe des plages de température pour lesquelles les coefficients de dilatation ne sont pas constants ; le coefficient de dilatation sera dépendant de la température et s'écrira sous la forme $\alpha(T)$. $\alpha(T)$ représente la fonction polynomiale approximant la courbe représentant les coefficients de dilatation en fonction de la température.

Il est possible de déterminer une expression pour le calcul d'un LP à une température donnée incluant $\alpha(T)$.

Considérons la relation linéaire définissant le LP à une température T

$$L(T) = L(T_0)(1 + \alpha\Delta T)$$

En considérant une faible variation de température dT :

$$L(T + dT) = L(T) + L(T)\alpha(T)dT$$

$$\frac{L(T + dT) - L(T)}{L(T)} = \alpha(T)dT$$

$$\frac{\frac{L(T + dT) - L(T)}{dT}}{L(T)} = \alpha(T)$$

$$\alpha(T) = \frac{dL/dT}{L(T)}$$

$$\int_{T_0}^{T} \alpha(T)dT = [\ln(L(T))]_{T_0}^{T}$$

Il en résulte l'expression suivante :

$$L(T) = exp\left[\int_{T_0}^{T} \alpha(T)dT + \ln\left(L(T_0)\right)\right]$$

Cette expression permet de calculer la valeur d'un LP à une température donnée par rapport à une température de référence pour des domaines de température où le coefficient de dilatation n'est pas constant.

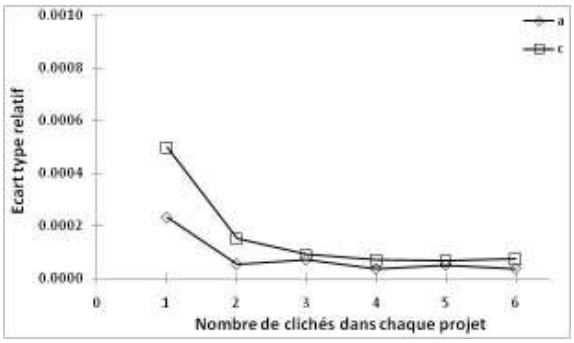
ANNEXE B

Courbes représentant l'évolution de la précision en fonction du nombre de clichés par projet dans le cas de clichés simulés cinématiquement et dynamiquement

Dans cette annexe, nous avons fait figurer tous les graphiques que nous n'avons pas pu présenter au Chapitre 3 pour des raisons de clarté.

B.1. Erreur aléatoire associée au traitement des clichés simulés cinématiquement

B.1.1. Configuration quadratique

a) 

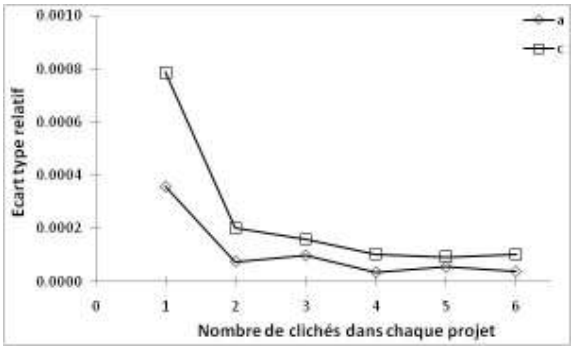
b) 

Figure D- 1: Écart type relatif associé à la détermination des LP a et c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b) à partir des clichés simulés cinématiquement

B.1.2. Configuration triclinique

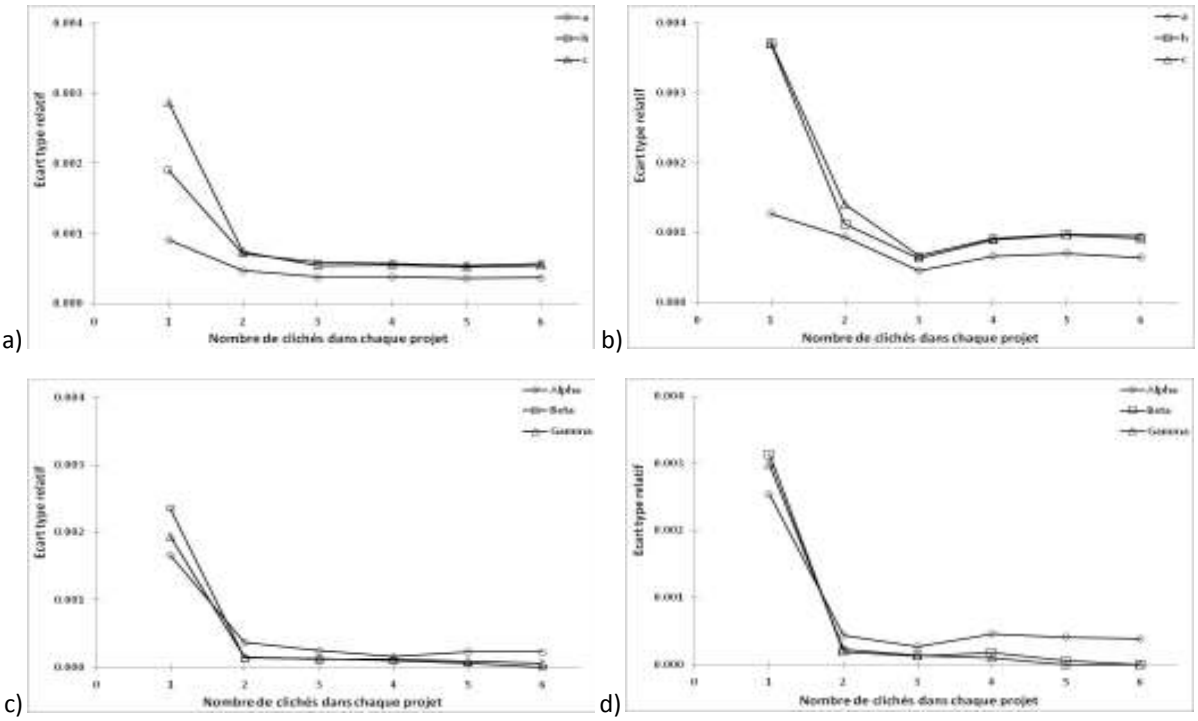


Figure D- 2Figure D- 4: Écart type relatif associé à la détermination des LP a, b, c (a) et Alpha, Beta, Gamma (c) par l'approche KLEBS ainsi que par l'approche ID (b-d) à partir des clichés simulés cinématiquement

B.2. Traitement des clichés simulés dynamiquement

B.2.1. Erreur aléatoire associée au traitement des clichés simulés dynamiquement

B.2.1.1. Configuration cubique

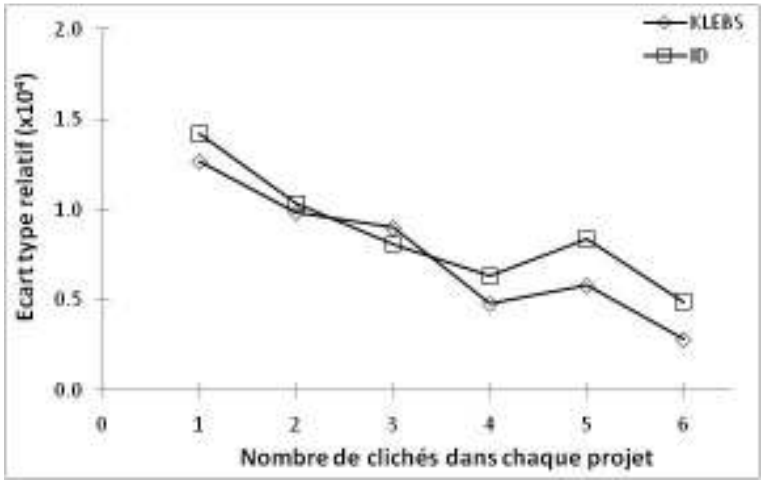
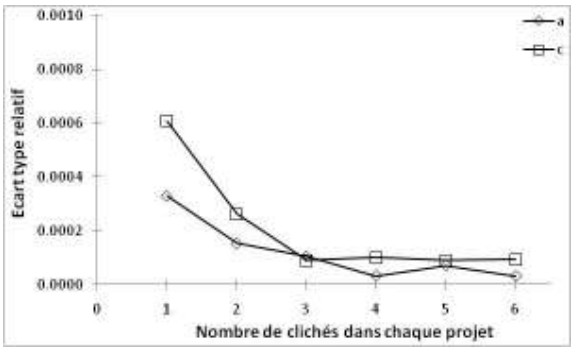


Figure D- 3 : Ecart type relatif associé à la détermination du paramètre cristallin a par les approches KLEBS et ID à partir des clichés simulés dynamiquement

B.2.1.2. Configuration quadratique

a)



b)

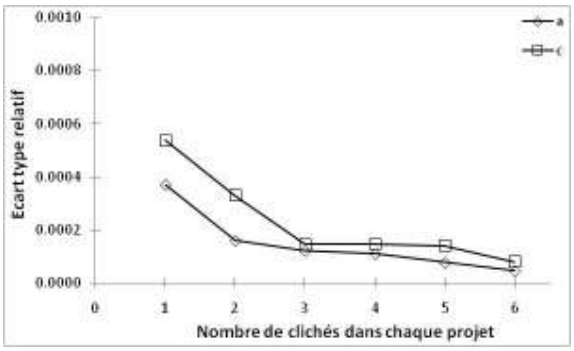
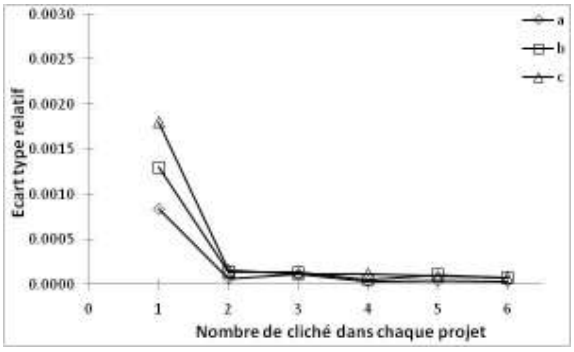


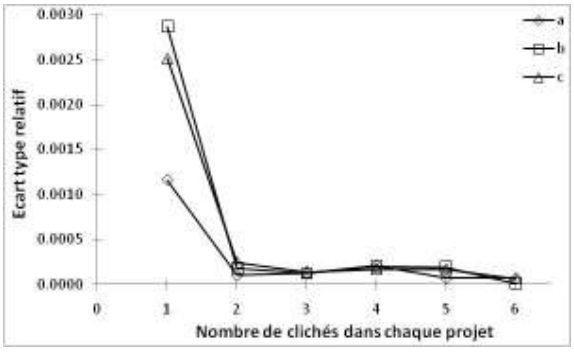
Figure D- 4: Écart type relatif associé à la détermination des LP a et c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b) à partir des clichés simulés dynamiquement

B.2.1.3. Configuration orthorhombique

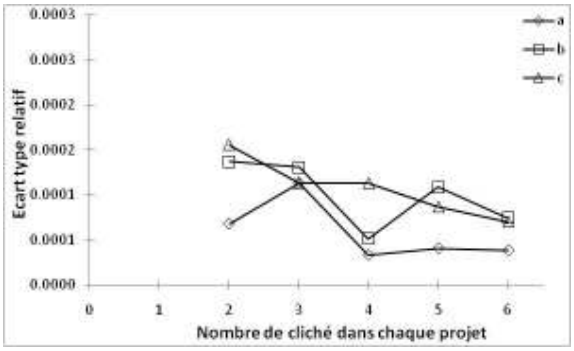
a)



b)



c)



d)

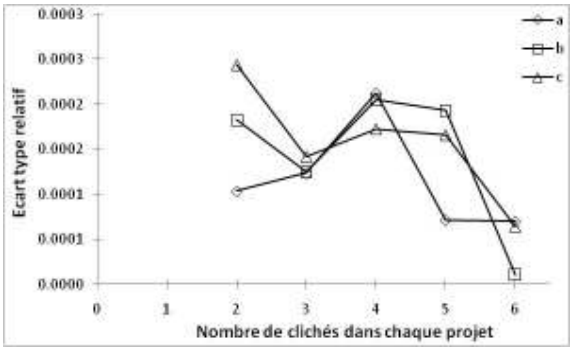


Figure D- 5 : Écart type relatif associé à la détermination des LP a, b et c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b) à partir des clichés simulés dynamiquement, recentrage sur les courbes KLEBS (c) et ID (d)

B.2.1.4. Configuration triclinique

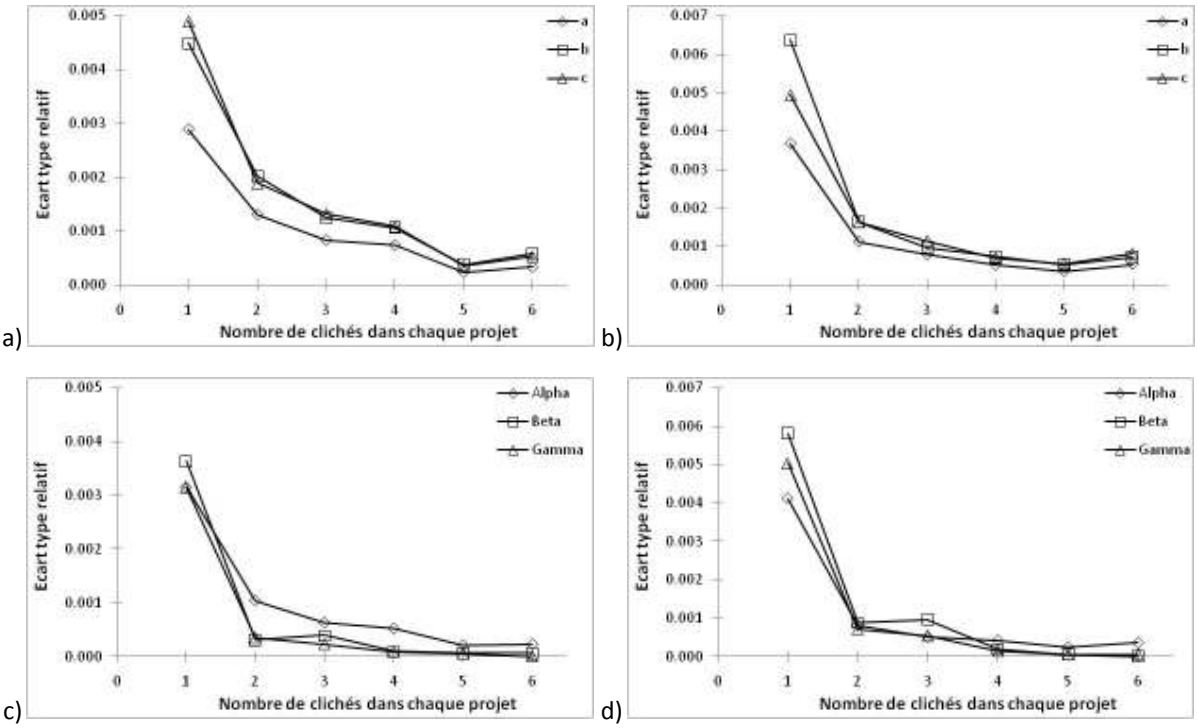


Figure D- 6: Écart type relatif associé à la détermination des LP a, b, c (a) et Alpha, Beta, Gamma (c) par l'approche KLEBS ainsi que par l'approche ID (b-d) à partir des clichés simulés dynamiquement, recentrage sur les courbes KLEBS (c) et ID (d)

B.1.2. Estimation de l'erreur aléatoire due à la non-correction dynamique

B.1.2.2. Configuration quadratique

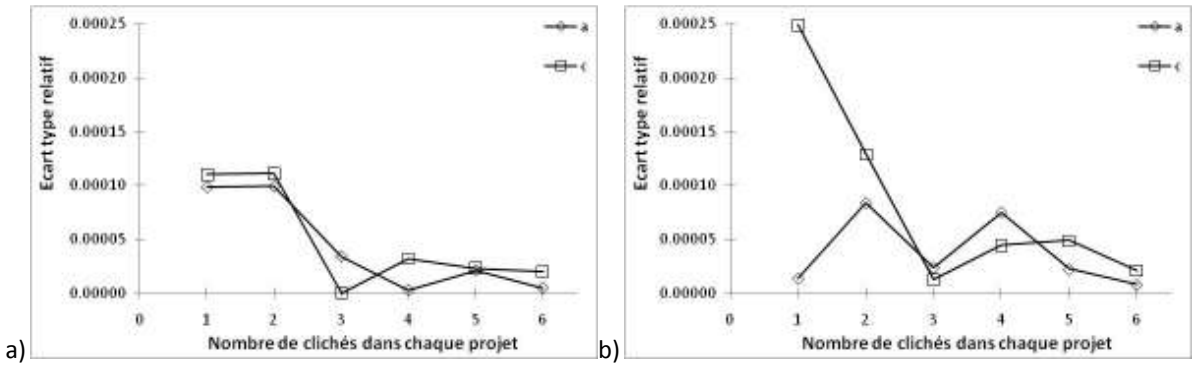


Figure D- 7 : Écart type relatif associé à la non-correction dynamique des clichés de diffraction pour la détermination des LPs a et c par l'approche KLEBS (a) ainsi que par l'approche ID (b)

B.1.2.3. Configuration triclinique

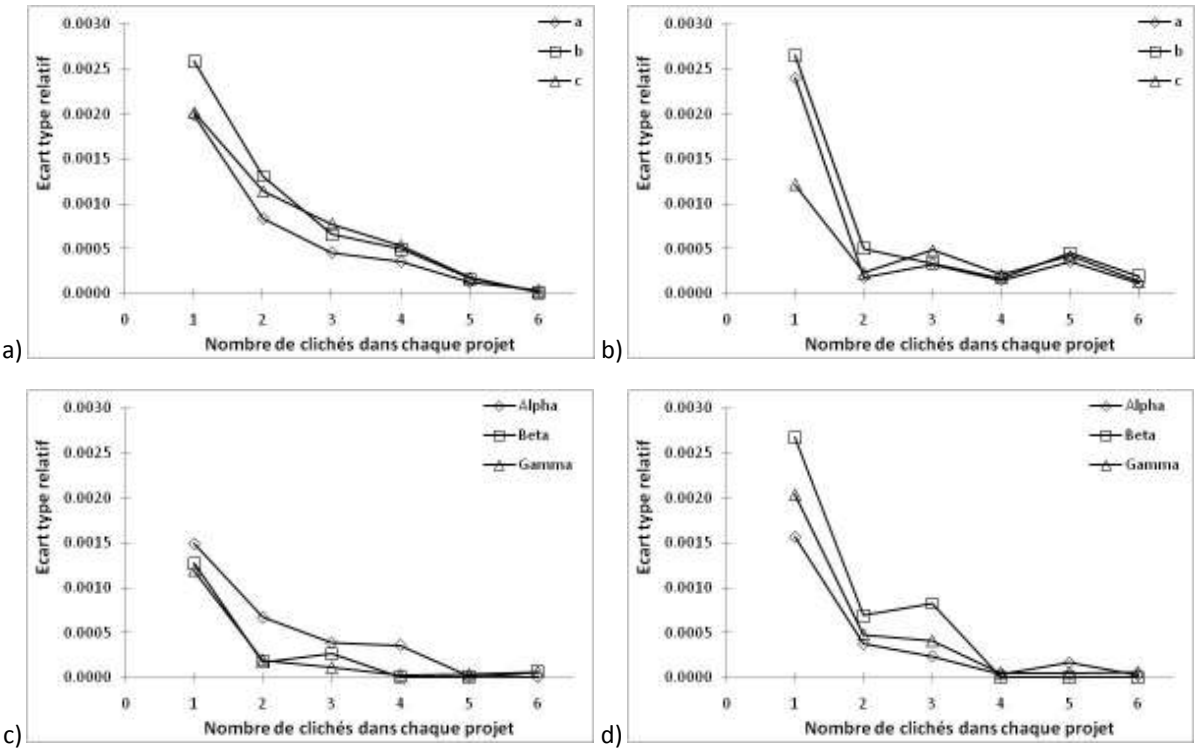


Figure D- 8 : Écart type relatif associé à la non-correction dynamique des clichés de diffraction pour la détermination des LPs a, b, c (a) et Alpha, Beta, Gamma (c) par l'approche KLEBS ainsi que par l'approches ID (b-d)

ANNEXE C

Détermination des propriétés mécaniques du superalliage monocristallin à base nickel CMSX-2 à 93 K

Cette annexe est consacrée à la détermination des modules de rigidité ainsi que du désaccord paramétrique à la température de 93 K. Ces données ont servi aux simulations numériques par éléments finis présentés au Chapitre 4.

Les équations suivantes relient les modules d'Young apparents dans les directions <001>, <111> et <011> (E_{001}, E_{111}, E_{011}) ainsi que les modules de rigidité (C_{11}, C_{22}, C_{33}) aux modules de souplesse (S_{11}, S_{12}, S_{44}).

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{\nabla}\,, \qquad C_{12} = -\frac{S_{12}}{\nabla} \quad et \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}}\,, \qquad avec\ \nabla = (S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})$$

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{\nabla}\,, \qquad S_{12} = -\frac{C_{12}}{\nabla} \quad et \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}\,, \qquad avec\ \nabla = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})$$

$$E_{001} = \frac{1}{S_{11}}\,, \qquad E_{011} = \frac{2}{S_{11} + S_{12} + {}^{1}/_{2}\,S_{44}}\,, \quad E_{111} = \frac{3}{S_{11} + 2S_{12} + S_{44}} \quad et \quad \nu_{001} = -\frac{S_{12}}{S_{11}}$$

En introduisant le facteur d'anisotropie, A :

$$A = \frac{2.C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Nous obtenons :

$$\boldsymbol{C_{44} = \frac{A.(C_{11} - C_{12})}{2}} \qquad \text{(C-1)}$$

Ensuite,

$$C_{11} = S_{11}.\Delta - C_{12} = \frac{1}{E_{001}}.\Delta - C_{12} = \frac{1}{E_{001}}(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2.C_{12}) - C_{12}$$

$$C_{11} = \frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}(C_{11} + 2.C_{12}) - C_{12} = \frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.C_{11} + \frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}C_{44}.2.C_{12} - C_{12}$$

$$C_{11}\left(1 - \frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}\right) = C_{12}\left(\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.2 - 1\right)$$

$$\boldsymbol{C_{12} = C_{11}.\frac{\left(1-\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}\right)}{\left(\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.2-1\right)}} \qquad \text{(C-2)}$$

De plus :

$$C_{11} = \frac{2}{A}.C_{44} + C_{12}$$

Ce qui implique :

$$C_{11} = \frac{2}{A}.C_{44} + C_{11}.\frac{\left(1-\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}\right)}{\left(\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.2-1\right)}$$

$$C_{11}\left(1-\frac{\left(1-\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}\right)}{\left(\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.2-1\right)}\right) = \frac{2}{A}.C_{44}$$

$$\boldsymbol{C_{11} = \frac{2}{A}.C_{44}.\frac{1}{\left(1-\frac{\left(1-\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}\right)}{\left(\frac{1}{E_{001}}.\frac{2}{A}.C_{44}.2-1\right)}\right)}} \qquad \text{(C-3)}$$

Nous avons extrait les relations définissant les trois modules de rigidité C_{11}, C_{12}, C_{44}. Pour leur calcul, nous pouvons déterminer les valeurs des différentes variables à partir des graphiques présentés dans les figures suivantes (Figure C-1, 2, 3, 4).

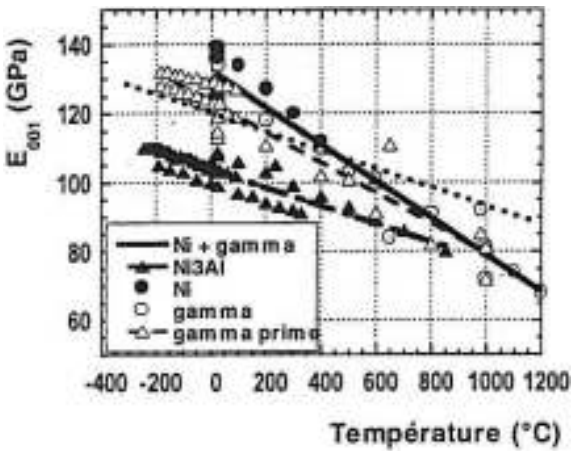


Figure C-1 : Evolution avec la température du module E_{001} des phases Ni, Ni_3Al, γ et γ ' [1]

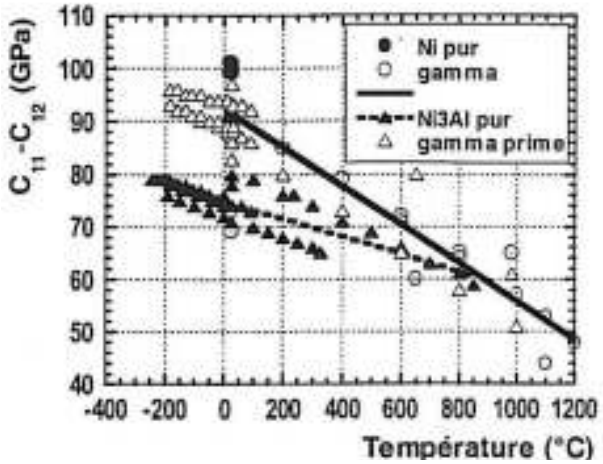


Figure C-2 : Evolution avec la température du module effectif E_{eff} des phases Ni, Ni_3Al, γ et γ' [1]

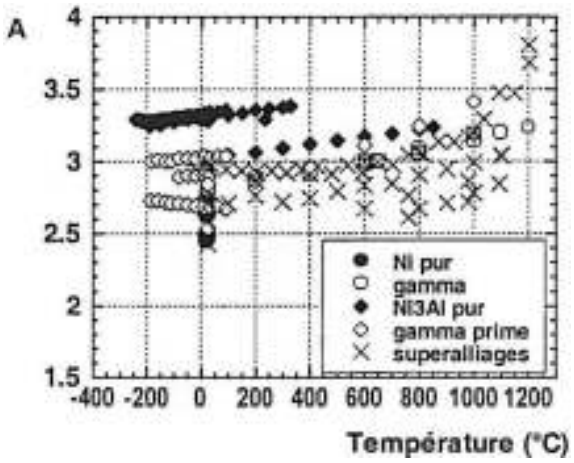


Figure C-1 : Evolution avec la température coefficient d'anisotropie des phases Ni, Ni_3Al, γ et γ ' ainsi que de quelques superalliages [1]

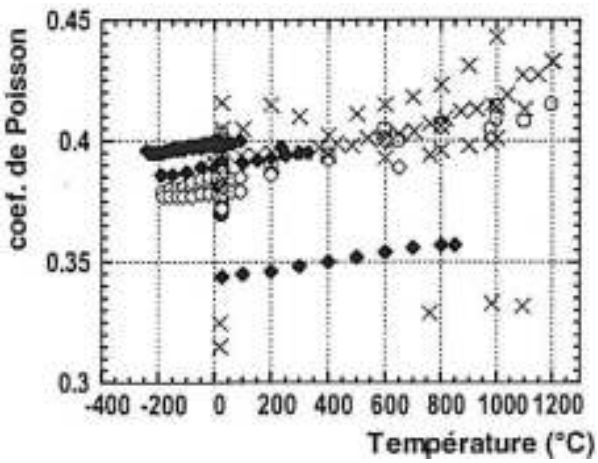


Figure C-2 : Evolution avec la température du coefficient de Poisson des phases Ni, Ni_3Al, γ et γ ' ainsi que de quelques superalliages [1]

Pour la température de 93K, nous avons regroupés les valeurs des différentes constantes dans le Tableau C- 1.

	γ	γ'
$C_{11} - C_{12}$ [GPa]	98	94
E_{001} [GPa]	142	130
A	3.00	
υ	0.38	

Tableau C- 1: Valeurs du module effectif, du module d'Young selon la direction <001>, du coefficient d'anisotropie et du coefficient de Poisson pour les phases γ et γ ' à la température de 93 K

En appliquant ces valeurs aux équations C-1,2 et 3 nous pouvons estimer les valeurs numériques des modules de rigidité pour *γ* et *γ'*. Les résultats sont présentés dans le Tableau C- 2.

	γ	γ'
C_{11} [GPa]	532	247
C_{12} [GPa]	434	153
C_{44} [GPa]	147	141

Tableau C- 2 : Valeurs des modules de rigidité employés pour les simulations par éléments finis au Chapitre 4

Les valeurs des modules de rigidité présentés dans le tableau précédent seront utilisées pour les simulations par éléments finis au Chapitre 4.

[1] A. Hazotte, "Sur les contraintes de cohérence dans les superalliages monocristallins – Parcours personnel et synthèse bibliographique", Habilitation à Diriger des Recherches, 2000

ANNEXE D

Simulations par éléments finis des déformations présentes dans les nuances CMSX-2 et AM1 respectivement à basse et haute température pour des désaccords paramétriques négatifs

Des simulations identiques à celles effectuées sur la nuance CMSX-2 (IV.4.) ont été réalisées sur les nuances CMSX-2 et AM1 respectivement à basse et à haute température. Cette annexe regroupe les graphiques représentant les déformations présentes dans la microstructure des deux nuances ainsi que les conditions de simulation.

D.1. Nuance CMSX-2 à 93 K pour δ=-0.15 %

Nous avons effectué cette simulation pour apprécier l'influence du désaccord paramétrique négatif sur les déformations présentes dans le matériau. Le Tableau D-1 regroupe les différentes données employées par les calculs micromécaniques par éléments finis lors des simulations [1].

	Matrice *γ*	**Précipité *γ'***
C_{11} [GPa]	532	247
C_{12} [GPa]	434	153
C_{44} [GPa]	147	141
Fraction volumique [%]	32	68
Désaccord paramétrique [%]	-0.15	

Tableau D- 1 : Propriétés de la nuance CMSX-2 à 93K pour un désaccord paramétrique négatif

Les différents états de déformation ont été représentés sur les graphiques de la Figure D-1 et D-2.

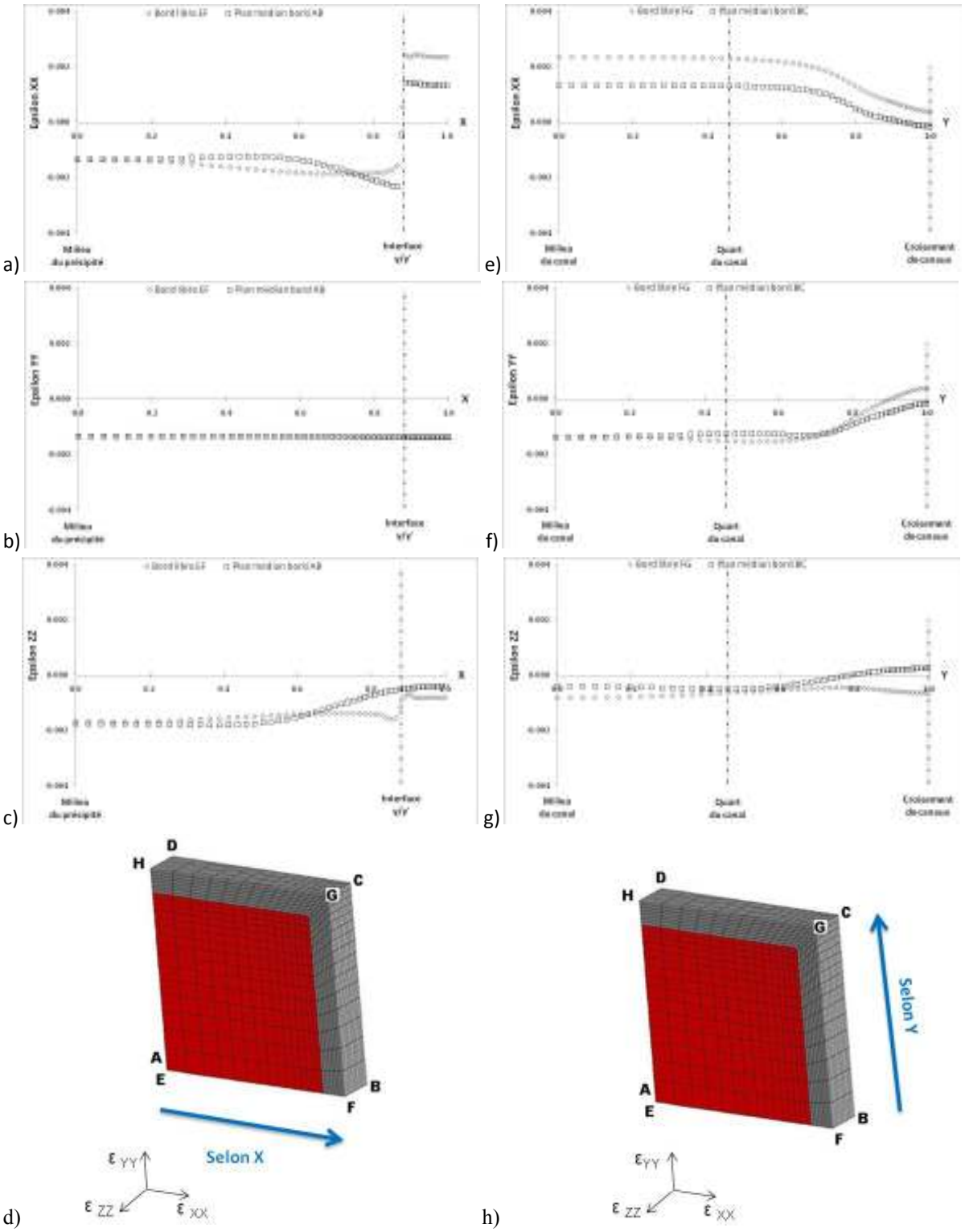


Figure D-1 : Déformations estimées sur le bord libre EF et le plan médian AB par les éléments finis pour la nuance CMSX-2 à la température de 93 K pour un désaccord paramétrique égal à -0.15 %

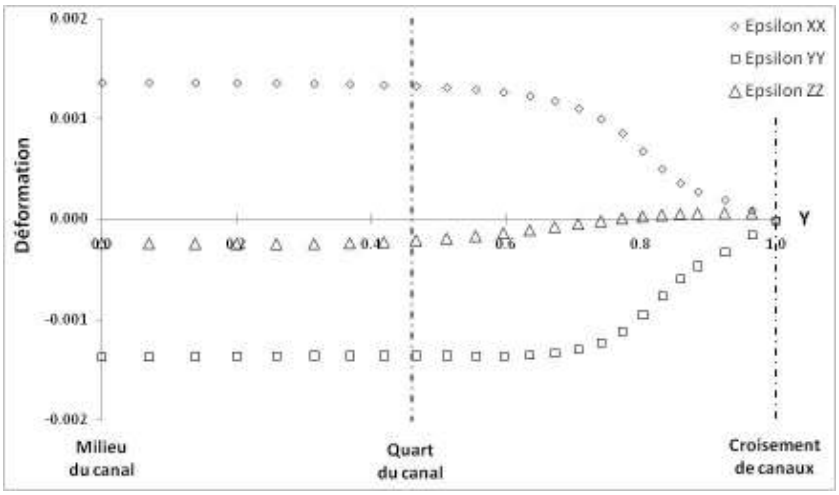


Figure D-2 : Déformations moyennes présentes le long du canal pour la nuance CMSX-2 ayant un désaccord paramétrique de -0.15% à la température de 93 K

Les graphiques précédents présentent la même allure générale au signe près que ceux présentés au chapitre 4 pour un désaccord paramétrique positif.

Au milieu du canal les valeurs des déformations sont réparties symétriquement autour de la valeur zéro. La même constatation a été faite au chapitre 4 ce qui confirme notre approche pour la détermination du LP non contraint de la phase γ.

D.2. Nuance AM1 à 1473 K pour δ=-0.4 %

Nous avons aussi réalisé des simulations pour la nuance AM1 à haute température. Cette nuance présente un désaccord paramétrique négatif à la température de 1473 K. Le Tableau D-2 regroupe les différents données employées par les calculs micromécaniques par éléments finis pour effectuer les simulations [1, 2].

	Matrice γ	**Précipité γ'**
C_{11} [GPa]	169	120
C_{12} [GPa]	121	69
C_{44} [GPa]	81	85
Fraction volumique [%]	32	68
Désaccord paramétrique [%]	-0.40	

Tableau D- 2 : Propriété de l'alliage AM1 à 1473 K

Les différents états de déformation ont été représentés sur les graphiques de la Figure D- 3 D- 4.

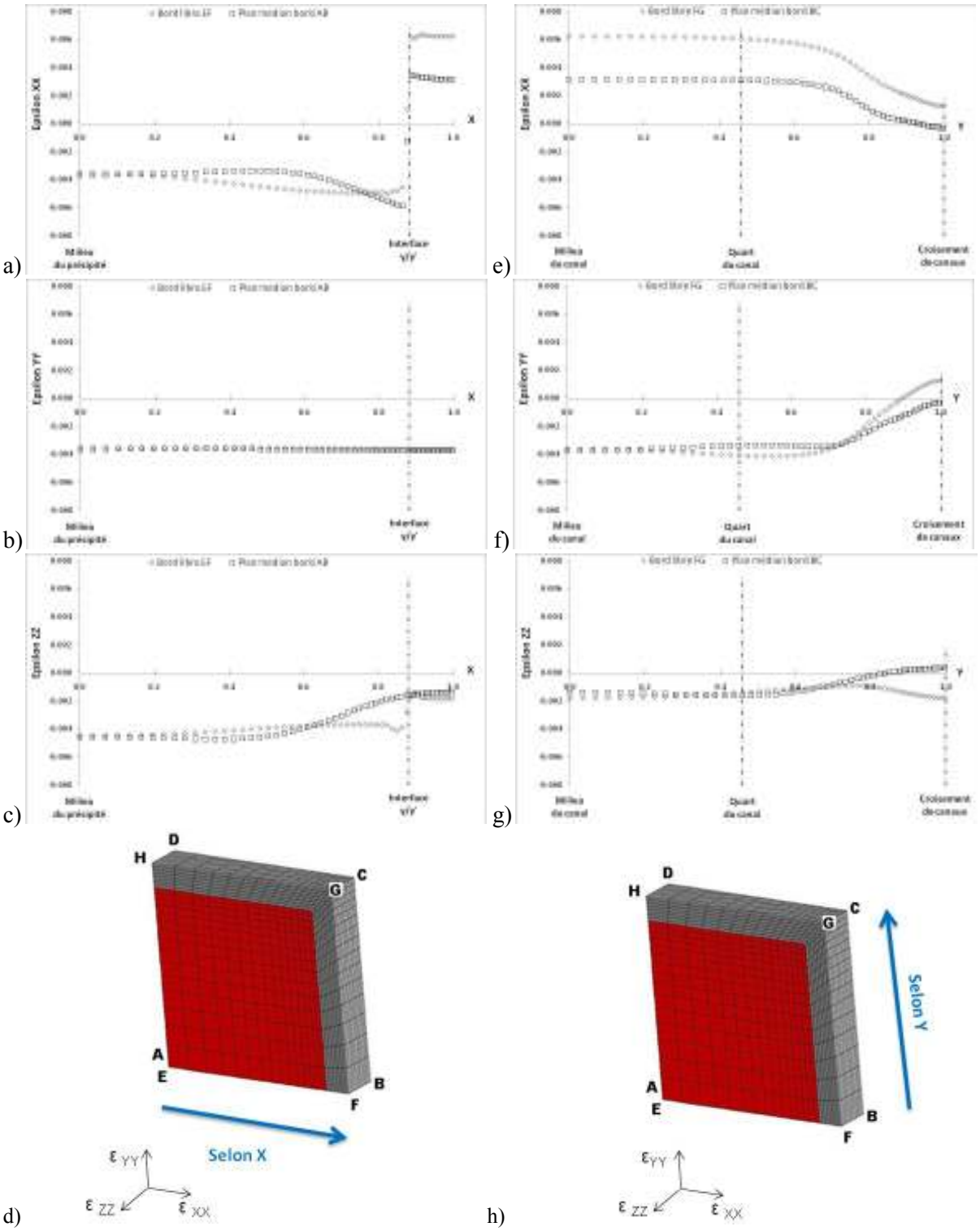


Figure D- 3 : Déformations estimées sur le bord libre EF et le plan médian AB par les éléments finis pour la nuance AM1 à la température de 1473 K pour un désaccord paramétrique égal à -0.40 %

L'allure générale des courbes présentées à la figure précédente est identique à celle de la Figure D-1. La différence entre les valeurs des déformations provient des valeurs de désaccord paramétrique qui ne sont pas égales pour les températures de simulation. Cette comparaison confirme que les états de déformation au niveau de la lame mince sont dépendants du désaccord paramétrique et de son

signe. Les allures des courbes restent semblables quelque soit la nuance employée pour la simulation.

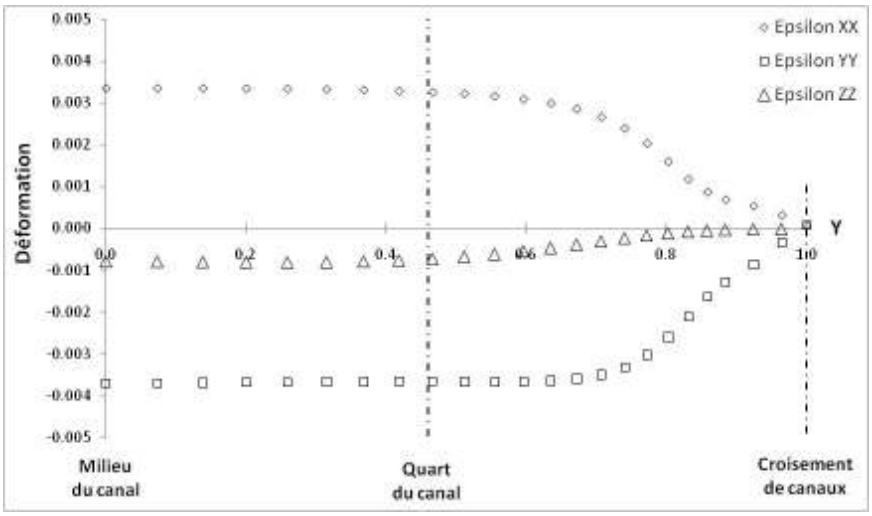


Figure D- 4 : Déformations moyennes présentes le long du canal pour la nuance AM1 ayant un désaccord paramétrique de +0.40% à la température de 1473 K

Les états de déformation pour la nuance AM1 confirme la répartition des contraintes symétriquement autour de la valeur zéro au milieu du canal.

[1] A. Hazotte, "Sur les contraintes de cohérence dans les superalliages monocristallins – Parcours personnel et synthèse bibliographique", Habilitation à Diriger des Recherches, 2000

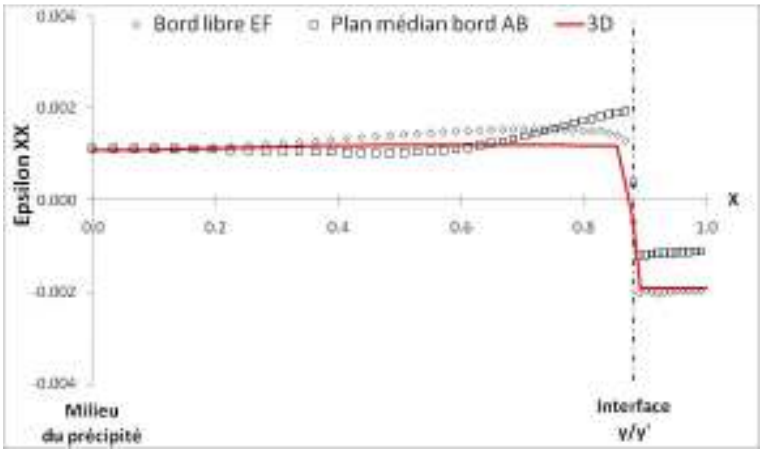
[2] A. Hazotte, A. Racine, S. Denis, A. Simon, Scripta Metallurgica et Materialia 25 (1991) 2491-2496

ANNEXE E

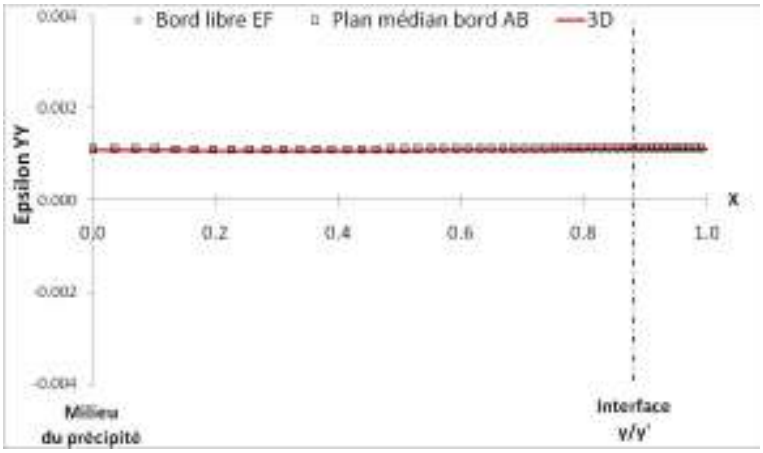
Simulations par éléments finis des déformations présentes dans un superalliage monocristallin à base nickel CMSX-2 à 93 K pour un désaccord paramétrique de 0.125 %

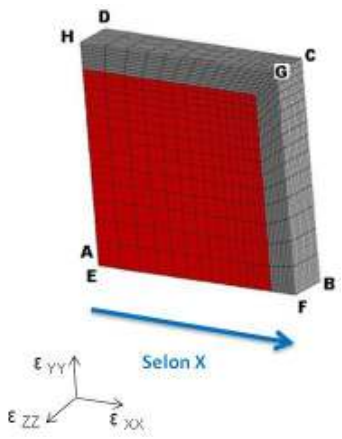
Cette annexe est associée au Chapitre 4 et regroupe les courbes des déformations présentes dans la nuance CMSX-2 à 93 K pour un désaccord paramétrique de 0.125 %.

a)



b)





c)

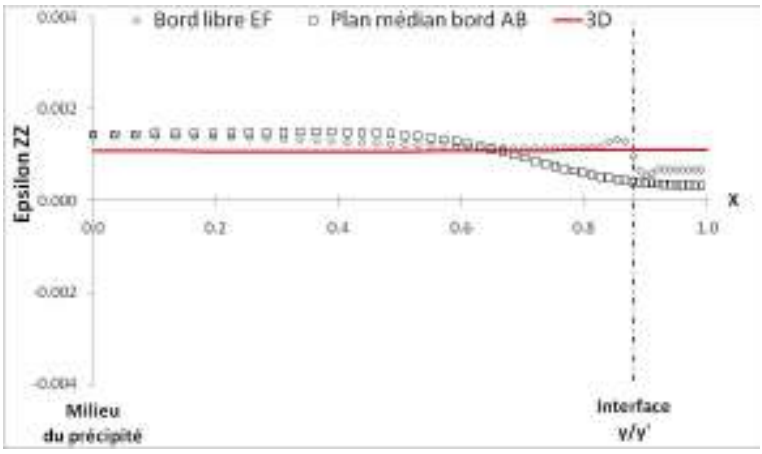
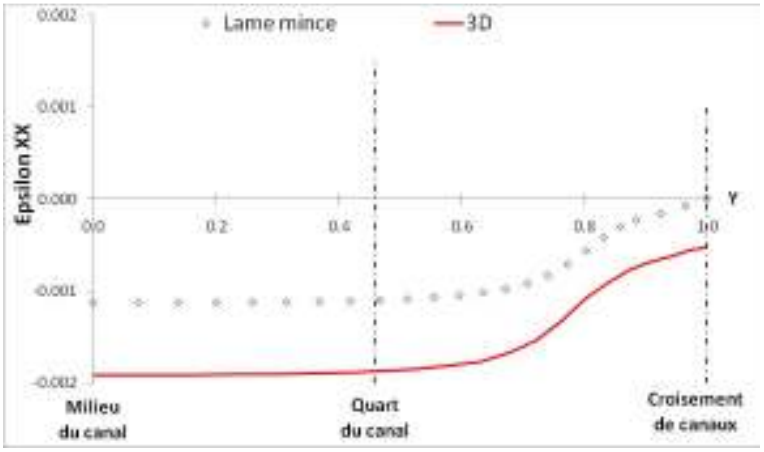
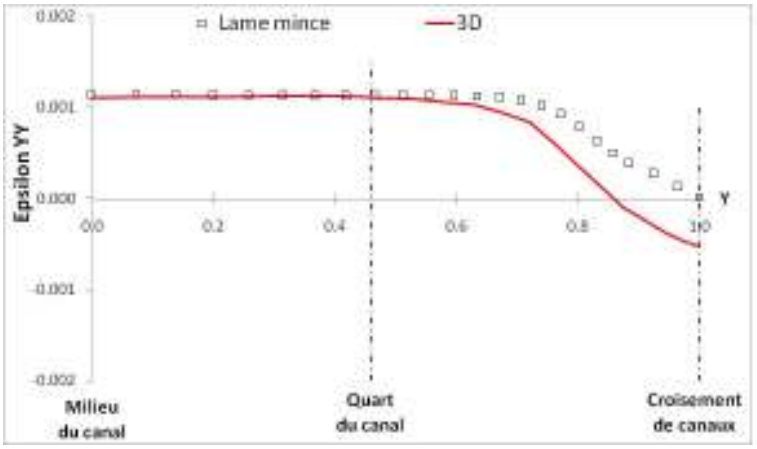


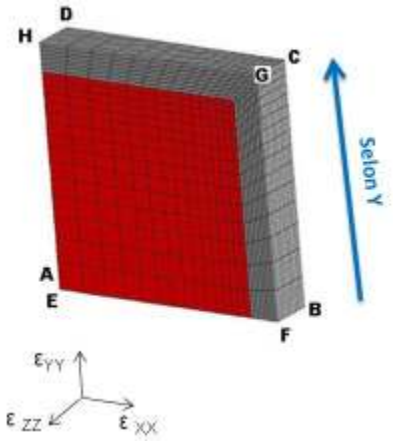
Figure E- 1 : Déformations estimées sur le bord libre EF et le plan médian AB et dans le matériau massif par les éléments finis pour la nuance CMSX-2 à la température de 93 K pour un désaccord paramétrique égal à 0.125 %

a)



b)





c)

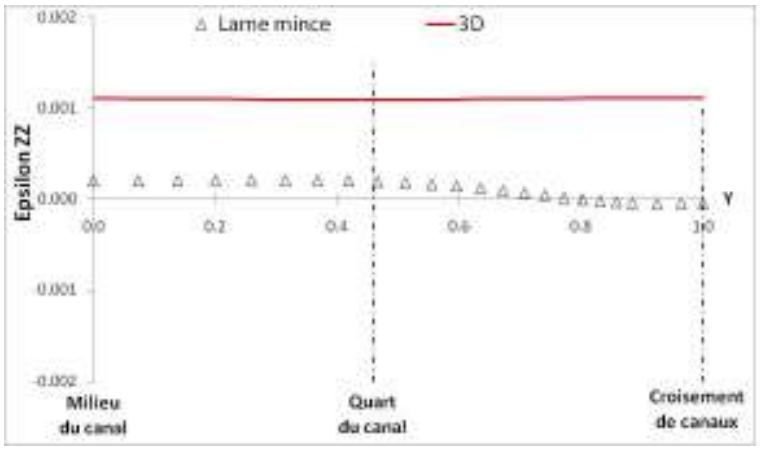


Figure E- 2 : Déformations estimées par les éléments finis le long du canal (contraintes moyenne) et dans le matériau massif pour la nuance CMSX-2 à la température de 93 K pour un désaccord paramétrique égal à 0.125 %

ANNEXE F

Publication
Determination of lattice parameters from multiple CBED patterns: a statistical approach

Ce travail de thèse a donné lieu à une publication relative au Chapitre 3, qui a été acceptée par la revue *Ultramicroscopy* au mois de novembre 2009. Le texte de cette publication est présenté dans cette annexe.

Determination of lattice parameters from multiple CBED patterns: a statistical approach

G. Brunetti[1], E. Bouzy[1*], JJ. Fundenberger[1], A. Morawiec[2], A. Tidu[1]

[1] Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM), UMR CNRS 7078, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 1, France
[2] Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Materials Science, Kraków, Poland.

Corresponding author*: Tel: +33387315396; Fax: +33387315377
E-mail address: bouzy@univ-metz.fr (E. Bouzy)

Abstract
This study deals with the uncertainty of the measurement of lattice parameters by CBED using the kinematic approximation. The analysis of a large number of diffraction patterns acquired on a silicon sample at 93K with a LaB_6 TEM without energy filter shows the presence of both the systematic and the random parts of errors. It is established that random errors follow the normal statistical distribution and that the precision quantified by the relative standard deviation is about $3\text{-}4x10^{-4}$ for lattice parameter measurements made from single pattern. The error sources are analyzed, different ways of enhancement are reviewed, and a new approach is proposed. It is shown that both accuracy and precision can be simply improved by taking into account multiple patterns analysis for the determination of the actual voltage, the single lattice parameter "*a*" or the complete set of lattice parameters. The precision of about $1.5\text{-}2x10^{-4}$ can be reached using a minimum of three HOLZ line patterns for the single "*a*" parameter and about $5x10^{-4}$ for the complete set of lattice parameters using six diffraction patterns. The use of multiple patterns also allows to overcome the non-uniqueness of solution linked to the CBED studies.

Keywords: CBED, lattice parameters, strain, accuracy, precision, uncertainty, error, multiple patterns, statistics

1-Introduction

Transmission electron microscopy is a powerful technique for materials characterization. In particular, several methods have been developed for the lattice parameters (LPs) determination. The oldest one and the most used is the convergent beam electron diffraction (CBED) method, but recently new methods like nano beam diffraction [1, 2] and nanoscale electronic holographic interferometry [3] have been developed. The nanobeam electron diffraction can be combined with STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) to do strain maps and they can also be used on relatively thick samples to reduce the influence of thin-film relaxation, the precision is equal to $6x10^{-4}$ [4] The nanoscale electronic holographic interferometry is a very promising technique with a precision of $2x10^{-4}$ and the strain can be mapped across a field of view of 300x1600 nm² with a spatial resolution of 4 nm [5]. The CBED method has a better precision for the LP determination but it is affected by the sample relaxation. In particular conditions, the relaxation may have some effects on the HOLZ lines causing their broadening or splitting [6, 7]. These effects are harmful for the CBED method because such diffraction patterns can't be used for LP determination.

Various computational schemes based on the kinematic theory have been developed for strain or lattice parameter determination by the CBED technique. Two of them are often used; the first one was devised by Jones et al. [8] and then adapted by Zuo [9]. This method (ID) is based on comparing the distances between intersections of HOLZ lines. To calculate the values of lattice parameters or strain, experimental and simulated diffraction patterns are matched with the help of a χ^2 best-fit parameter. The second method, called triangle method (TM), uses areas of triangles formed by the intersections of the HOLZ lines [10]. Both methods are similar because the areas are directly linked to the distances between intersection points (by Heron formula). These methods have been implemented in non-commercial [9, 11] and commercial [12] software. The procedure for line detection is based on Hough transform. In more recent studies [13], a new way of computing lattice parameters from CBED patterns has been proposed; the "K-line equation based scheme" (KLEBS) is more fundamental than ID because it is directly based on the underlying algebraic equation of ''K-lines'' [14], of which HOLZ lines in CBED patterns are a particular case. The reader is referred to [13] for details. A software named TEM*Strain* [15] combines several methods of lattice parameter determination including KLEBS and ID approaches (with the use of multiple patterns, use of off-axis patterns, dynamic simulation of the central disk).

A technique of lattice parameter determination can be characterized by its spatial resolution and its uncertainty. The CBED method is known for its high resolution (of a few nanometers) but there is no consensus on its uncertainty. The uncertainty, composed of the precision (degree of reproducibility) and of the accuracy (degree of veracity), originates from different sources such as errors in the determination of the HOLZ line positions, the dynamic effects or errors in the estimation of the actual voltage. These are three main factors which increase the uncertainty if they are not controlled.
For many years, the CBED method (ID and TM approaches) has been used in numerous studies and various uncertainties have been declared. A non exhaustive list of the different numbers reported in the literature is given in Table 1. The studies listed in the table are all based on the CBED but they concern different materials and were carried out in different experimental conditions. The heterogeneity of conditions explains the discrepancy in conclusions reached by the different groups. This data will constitute the base of comparison for the present study.

References	Material	Energy filter	Temperature	Method	Dynamical corrections	Parameters determined	Accuracy reported
[9]	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	No	Nitrogen	ID	Yes	*a, b*	$15x10^{-4}$
[10]	"Theoretical study"			TM	No	*a* *α*	$5\text{-}19.8x10^{-4}$ $8x10^{-3}$– $5x10^{-4}$
[16]	Dispersion strengthened aluminium	Yes	RT	TM	Yes	*a, b, c, α, β, γ*	10^{-4}
					No	*a, b, c, α, β, γ*	$3\text{-}5x10^{-4}$
[17]	Al interconnects	Yes	RT	ID	Yes	*a*	10^{-4}
[18]	LOCOS	Yes	RT	ID	No	Plane strain	$1.8x10^{-4}$
[19]	LOCOS	No	Nitrogen	ID	No	Plane strain	$2x10^{-4}$
[11]	Al interconnects	No	RT	ID	Yes	*c, α, β*	$2x10^{-4}$

Table 1: Accuracy of the lattice parameters determination (RT: Room Temperature)

The aim of the present work is to define and estimate the uncertainty of CBED based LP measurements with a new approach based on multiple patterns. Only the uncertainty linked to this approach will be assessed. The uncertainty caused by sample relaxation is not considered here. For this reason a silicon sample cut out of a high purity wafer is used. Twenty diffraction patterns were recorded and processed with the software TEM*Strain*. Then a new statistical approach to LP determination was used. Both KLEBS and ID were applied. It is shown that the new approach based on multiple pattern analysis allows to reduce considerably the uncertainty of the lattice parameter estimation (with the additional benefit of resolving the ambiguity problem [20, 21]).

2-Experimental

The present study was performed on a Philips CM200 transmission electron microscope equipped with a LaB_6 cathode, operating at the nominal voltage of 200kV. All patterns were acquired without energy filter. A double tilt holder cooled with liquid nitrogen was used in order to reduce the impact of thermal diffuse scattering. The major disadvantage of the cooling is the modification of the lattice parameters due to the thermal expansion but this effect can be precisely corrected because the thermal expansion data for Silicon are well known. Si has been chosen because it represents a standard case for the CBED method, i.e. a lot of studies deal with this material, and this gives us lots of data for comparison. Moreover, the values of the LPs are known accurately at a wide temperature range. The value of the lattice parameter for high purity silicon at room temperature is a_{RT}=0.543102122±2x10^{-8}nm [22]. The lattice parameter at 93K (a_{93K}=0.542966172±2x10^{-8}nm) was calculated using highly accurate thermal expansion coefficients [23].

Thin foils for TEM observations were prepared by tripod polishing on a high purity silicon wafer. The advantage of this mechanical sample preparation is that it doesn't introduce perturbation of the kinematic Bragg lines due to foil bending and the diffraction pattern can be considered to be coming from a perfect crystal [24]. The diffraction patterns were acquired using a 1K x 1K GATAN 791 slow scan CCD camera, and the binning by 2 led to the final resolution of 512x512 pixels.

Precise crystal orientations were determined from CBED patterns using dedicated software [25]. The calculations of the lattice parameters (*a, b, c, α, β, γ*) were carried out by the package TEM*Strain* [15], which allows for working with multiple diffraction patterns. A combination of simultaneously used patterns is called "a project". The package comprises a number of computational schemes for the lattice parameters or strain determination including ID and KLEBS.

The TEM*Strain* software can be seen as a set of optimization procedures minimizing the difference between the experimental and simulated diffraction patterns of a project. In the optimization process, some parameters can be kept constant and some others are adjusted depending which goal is followed. The first step, for instance, is to determine the actual voltage; in this case, lattice parameters are kept constant and the voltage is adjusted. Once the actual voltage is estimated, it is assumed to be the same for all patterns acquired in the session. Here is a brief description of the applied protocol:
i) Acquisition of the diffraction patterns coming from the same region of interest but with different alpha tilt angles (Fig. 1a).
ii) Determination of the orientation. Kinematic simulation of the HOLZ lines and matching with the experimental ones (Fig. 1b). For the simulations, a unique camera length is used for all the patterns.
iii) Automatic detection of the HOLZ lines by the software using Hough transform (Fig. 1c) and indexation of the lines (Fig. 1d).
iv) Verification of positions of detected lines and selection of lines (Fig. 1e).
v) Estimation of the actual voltage or lattices parameters.

If necessary, dynamic simulation (with absorption neglected) can be made for comparison with the experimental pattern (Fig. 1f).

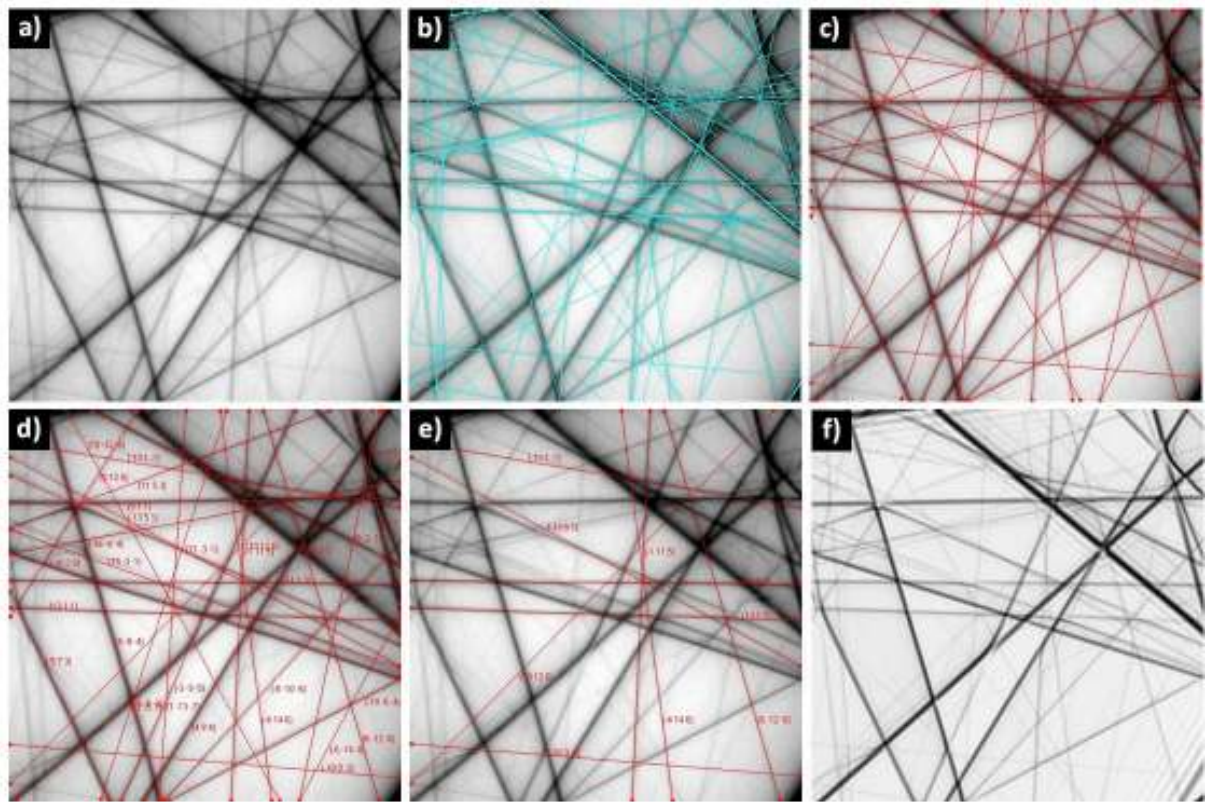


Figure 1: a) Experimental diffraction pattern $<\bar{7}\ \ \overline{45}\ 89>$ of Si single crystal recorded at the camera length of 4400mm, **b)** kinematically simulated pattern (blue lines) superimposed on the experimental pattern, **c)** automatically detected (red) lines, **d)** automatic indexation, **e)** "manually" selected lines, **f)** dynamically simulated pattern.

Different types of voltage can be defined for a TEM. The operating voltage is controlled through the TEM knob. However, the operating voltage can be different from the actual voltage. The actual voltage corresponds to the voltage in the TEM taking into account the drift and the different fluctuations which happen during pattern acquisition [26]. It is used to simulate the diffraction patterns in the kinematical approach. The determination of the actual voltage is an important point for the LP determination. A false estimation of the voltage has the same effect on HOLZ line positions as a change in the lattice parameter "*a*". Another possibility would be to work with an effective voltage. The effective voltage allows to compensate the shift of the HOLZ lines from their kinematical position

through the simulation of quasi-kinematical diffraction patterns [9, 27]. However, it depends on the material, the chosen zone axis, and the potential depth at the incidence direction [27]. Application of effective voltage would be beneficial if the same low-index zone axis was used in all measurements. In our approach, several CBED patterns were used simultaneously in order to determine the LPs. Consequently, what we measured would correspond to an averaged effective voltage, which has no real meaning. Moreover, since the software allows us to choose any orientation, we preferentially selected high-index zone axes. In this case, the dynamical effects can be considered to be low. To support the latter claim, we have determined the uncertainty linked to the software TEM*Strain* itself based on a set of kinematically simulated patterns corresponding to the 20 off-axis orientations used in this study. The uncertainty turned out to be around $2x10^{-5}$ for the determination of the "*a*" parameter and around $5x10^{-5}$ for the determination of the complete set of parameters. Similar numbers were obtained when the same test was repeated for dynamically simulated patterns. Therefore, the dynamical effects can be disregarded and what is measured is rather the actual voltage than an averaged effective voltage.

Another important point is the stability of the voltage during the acquisition of the diffraction patterns. It cannot be directly determined by the measurement of the voltage on the sample level because of technical limitations. Therefore, its variation was measured through the feedback voltage in the high tension generator. The maximum voltage variation during the acquisition of the diffraction patterns was about 5V. This change is much smaller than the minimum voltage variation measurable by CBED method (~90V).

3-Results

In the first part of this work, the objectives are to assess what could be the probability distribution of the random errors made in the lattice parameter measurements from a single CBED pattern, and to give an estimate of the systematic error. In the second part, the possibility of reducing the random error by using a statistical approach to the determination the lattice parameters from multiple patterns is considered.

To carry out the study a large number of diffraction patterns were acquired. Figure 2 shows the location of twenty diffraction patterns used in our analysis. They were obtained for alpha tilt angles between -24° and +24° from the same area of the silicon single crystal at 93K.

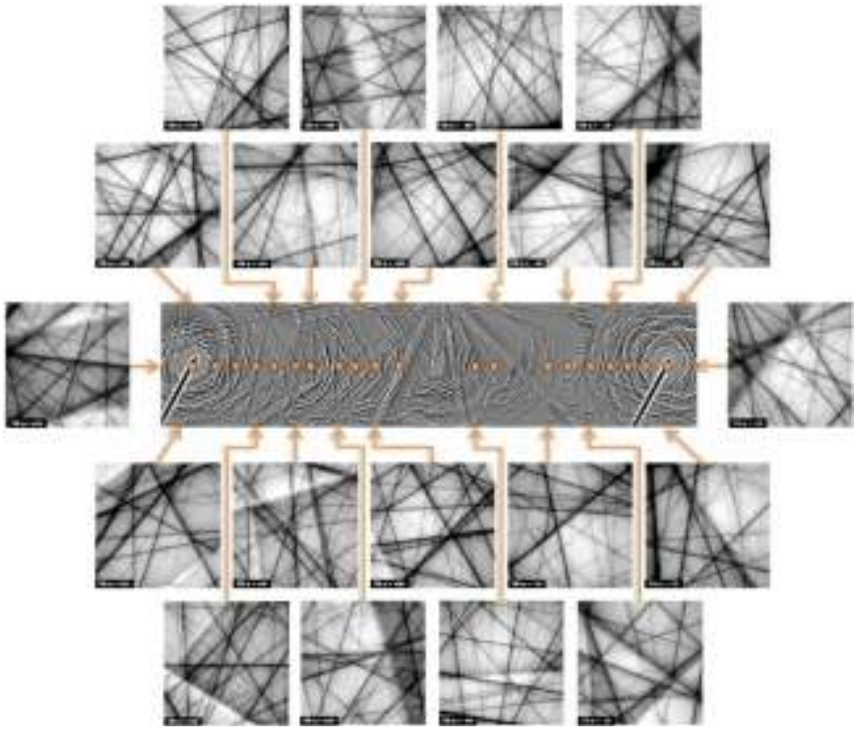


Figure 2: Location in the orientation space of the 20 diffraction patterns. All external patterns were recorded at the camera length of 4400 mm.

Particular tilt angles and the corresponding (approximate) zone axes are listed in Table 2. The table shows that no low index zone axes (for which dynamic effects are more important) were used.

α tilt angle	Approximate zone axes	α tilt angle	Approximate zone axes
-24	$[\bar{1}8\ \bar{9}0\ 39]$	+06	$[\bar{1}0\ \bar{5}9\ 80]$
-22	$[\bar{1}8\ \bar{8}9\ 42]$	+08	$[\bar{1}0\ \bar{5}6\ 82]$
-20	$[\bar{1}8\ \bar{8}7\ 45]$	+10	$[\bar{9}\ \bar{5}4\ 84]$
-18	$[\bar{1}7\ \bar{8}6\ 48]$	+12	$[\bar{9}\ \bar{5}1\ 86]$
-16	$[\bar{1}7\ \bar{8}4\ 52]$	+14	$[\bar{7}\ \bar{4}8\ 87]$
-14	$[\bar{1}6\ \bar{8}2\ 55]$	+16	$[\bar{7}\ \bar{4}5\ 89]$
-12	$[\bar{1}6\ \bar{8}0\ 58]$	+18	$[\bar{6}\ \bar{4}2\ 91]$
-06	$[\bar{1}4\ \bar{7}4\ 66]$	+20	$[\bar{5}\ \bar{3}9\ 92]$
-04	$[\bar{1}3\ \bar{7}2\ 68]$	+22	$[\bar{5}\ \bar{3}6\ 93]$
+04	$[\bar{1}1\ \bar{6}2\ 78]$	+24	$[\bar{4}\ \bar{3}3\ 94]$

Table 2: Tilt angles (α) and corresponding approximate zone axes for the patterns shown in Fig.2.

Random and systematic error in lattice parameter measurements:

To get an idea of the distribution of the estimated "*a*" parameter each of the twenty patterns was used separately as an input for both approaches (KLEBS, ID). The distribution of the estimated lattice parameter is shown in Figure 3 as a frequency histogram including four classes of equal amplitude.

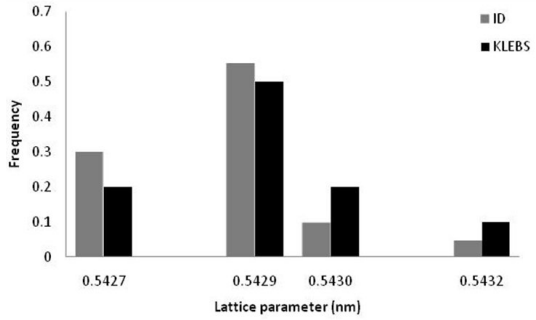


Figure 3: Distribution of the 20 lattice parameters determined from the 20 diffraction patterns of Figure 2

The Henry's straight line test was used to assess the normality of the distribution law of the "*a*" values. The normality of the distribution law was quantified using two different tests: the χ^2 test and the Lilliefors test; the latter is a graphical test known to be more reliable for low sampling [28]. Both tests give the same result: the statistical distribution of the "*a*" parameter is a normal distribution at 5% uncertainty. This means that the distribution is close to normal, and the data can be interpolated by the Gaussian curve (Fig. 4).

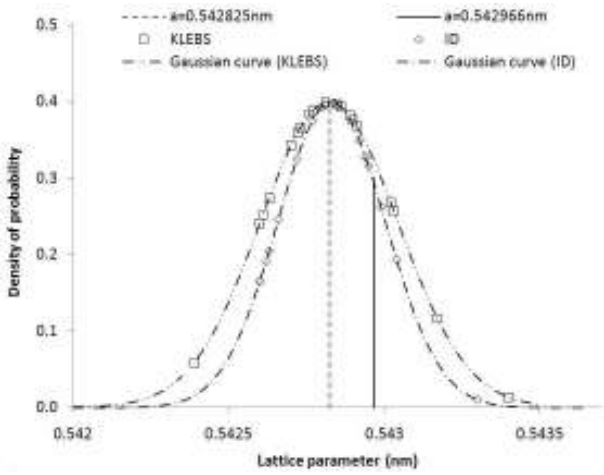


Figure 4: Gaussian interpolation of the "*a*" parameter determined by both approaches (ID and KLEBS)

This statistical distribution highlights the presence of random and systematic errors. They define respectively the precision and the accuracy, and their sum is equal to the uncertainty linked to measurements. The random error can be characterized by the standard deviation (σ*), which is estimated without bias by $\sigma^* = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\bar{a} - a_i\right)^2 / \left(n-1\right)}$, where n is the number of projects, $\bar{a}$ the estimated average of the set of experimental lattice parameters, and is a_i the value of the lattice parameter obtained from the ith project. In the following, to quantify precision, we will rather use the relative standard deviation E_r, which is the standard deviation divided by $\bar{a}$:

$$E_r = \frac{\sigma^*}{\bar{a}} \quad . \qquad (1)$$

When only single patterns are considered, the relative standard deviation for the "*a*" parameter is around 3-4x10^{-4}.

The relative systematic error E_s, which is related to the accuracy, is defined as follows:

$$E_s = \frac{\left(a_{true} - \overline{a_{\exp}}\right)}{a_{true}} \quad , \qquad (2)$$

where a_{true} denotes the true value of the lattice parameter, and $\overline{a_{\exp}}$ is the average of the experimental results. The expression (2) is valid only if the sampling is infinite. In fact, the average of the experimental values is itself a random variable and thus dependent on sampling variations. A simple statistical test gives the probability of 15%[4] to have a systematic error equal to zero with the values $a_{true} = a_{93K}$ = 0.54297 nm and $\overline{a_{\exp}}$ =0.54288 nm (for the temperature of 93K).

Thus, it is likely that the systematic error is not zero. If one assumes that the systematic error is mainly linked to the actual voltage determination (and this will be discussed below), it is possible to estimate it directly. By keeping the lattice parameters constant, the actual voltage can be determined from the twenty patterns. With the statistical distribution of the actual voltage interpolated by a Gaussian curve (Figure 5), the mean value of the actual voltage is 198930V and its standard deviation is around 200V for both approaches (KLEBS and ID). This means that the actual voltage is in the range 198930V±200V with a confidence of 68%. Its relative standard deviation of 1x10^{-3} corresponds to the relative standard deviation of 5x10^{-4} for the "*a*" parameter determined from only one pattern.

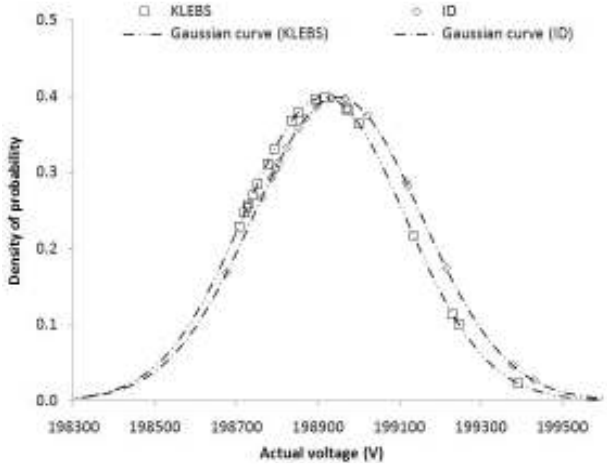


Figure 5: Gaussian interpolation of the actual voltage determined by both approaches (ID and KLEBS)

Statistical approach: lattice parameters measurements from multiple patterns:

With the statistical approach, it is possible to reduce the random error by increasing the number of patterns taken into account in the determination of the lattice parameters. The twenty recorded diffraction patterns were combined to build different projects. As was mentioned before, a project is a combination of a certain number of patterns, which are to be processed together with the same weight for each pattern. Each project of this study is independent i.e. there is no repetition of the same pattern in two different projects. In this way, we obtain: 20 projects of 1 pattern, 10 projects of 2 different patterns and so on up to 3 projects of 6 different patterns.

[4] If the systematic error is equal to 0 i.e. $\overline{a_{\exp}} = a_{true}$ for an infinite sampling, then the probability that $\overline{a_{\exp}}$ ≤0.54288 nm for a finite sampling is such that: $t_\alpha = \frac{(0.54297 - 0.54288)}{\sigma^* / \sqrt{n}}$ (n is the number of the "*a*" values), here n=20, σ^* is the estimated standard deviation of a and t_α is obtained from a Student-Fischer Table with (n - 1) degrees of freedom and an asymmetric risk taken at left. It is found that the risk αis about 15%.

First, only the "*a*" lattice parameter was determined. The relative standard deviations associated to the value of "*a*" were calculated from each set of projects containing the same number of patterns[5]. This simple case was used to validate the statistical approach. The relative standard deviations versus the number of patterns used in each project are shown in Figure 6a) for the KLEBS approach and 6b) for the ID approach.

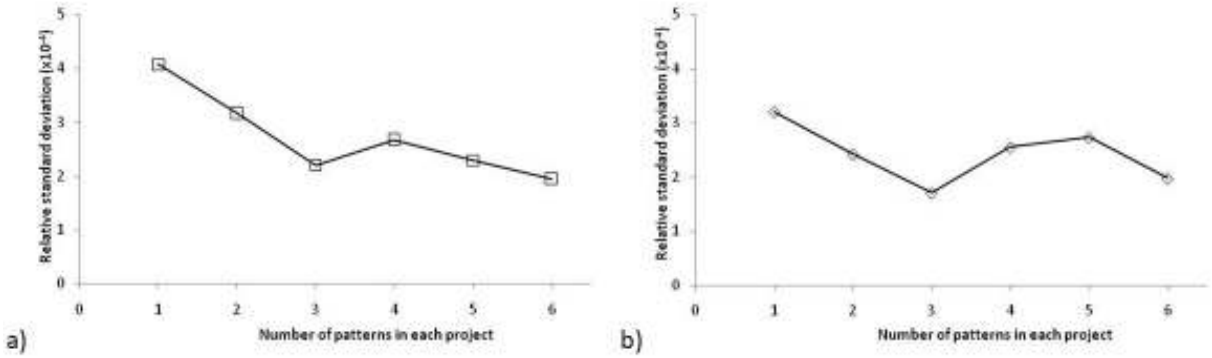


Figure 6: Relative standard deviation for the determination of "*a*": a) the KLEBS approach and b) the ID approach.

If there is more than one pattern per project, a decrease of the relative standard deviation value is observed for both KLEBS and ID. The deviation reaches the minimum of about 1.5-2x10^{-4}. Similarly, the relative standard deviation of the systematic error related to the actual voltage determination decreases with the number of patterns used for its determination. Its value for three patterns is 3-3.5x10^{-4}. Fig. 7 shows the relative systematic errors associated with the determination of the "*a*" parameter versus the number of patterns used in particular projects. The relative systematic error is almost constant (around 2x10^{-4}) for all the cases.

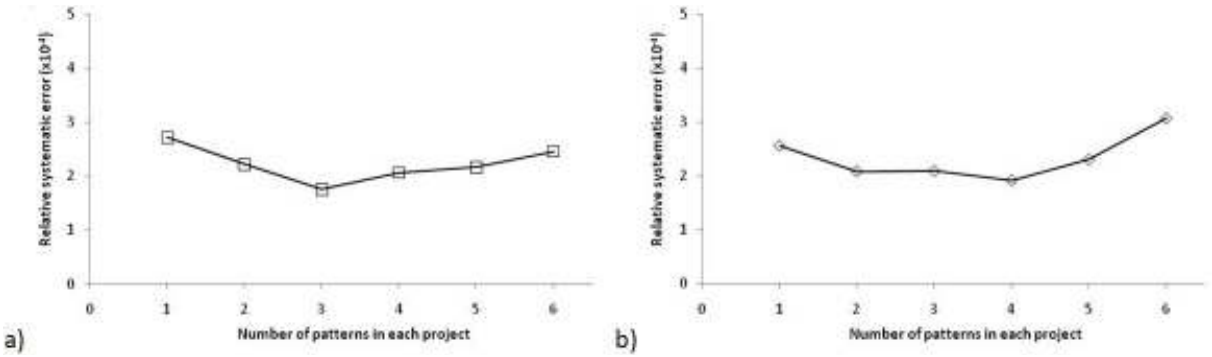


Figure 7: Relative systematic error for the determination of "*a*": a) the KLEBS approach and b) the ID approach.

The second step was to determine the relative standard deviation for each of the six lattice parameters (*a, b, c, α, β, γ*). The relative standard deviation versus the number of patterns is given in Figure 8. For both approaches, KLEBS and ID, the relative standard deviation drops from 6-12x10^{-3} to 2-3x10^{-3} for projects containing three patterns. The increase of number of patterns per project leads to a threshold value of the relative standard deviation of about 5x10^{-4} for six patterns.

[5] It must be stressed that the number of *k*-pattern projects is not the same for different values of *k*, and the spread of results increases with decreasing number of projects. This has been verified with six projects for each *k* (=1 to 6), and the result is that the curve maintains its shape and the order of values.

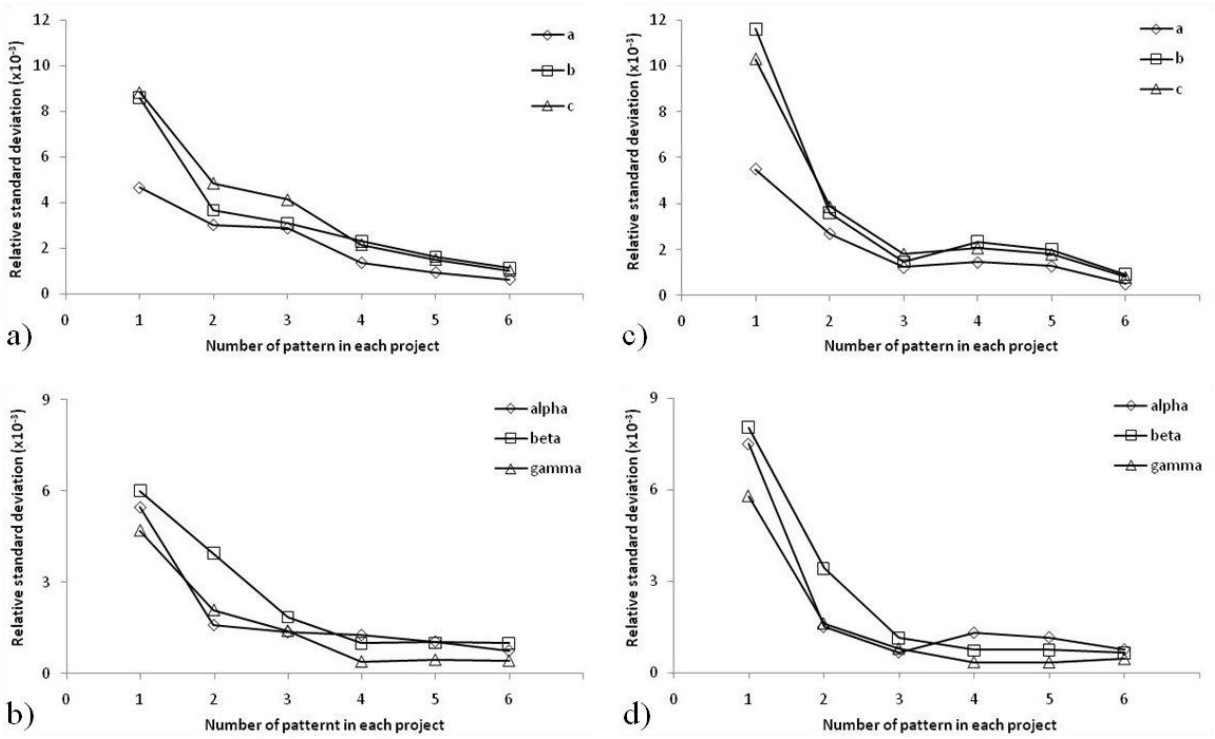


Figure 6: Relative standard deviation for the KLEBS method for (a) *a, b, c* lattice parameter ; (b) *α, β, γ* lattice parameters ; Relative standard deviation for the ID method for (c) a, b, c lattice parameter ; (d) *α, β, γ* lattice parameters

4-Discussion

The statistical distribution of the determined lattice parameters highlights the presence of a random and a systematic error, which respectively determine the precision and the accuracy.
Below, these different errors are characterized and ways of reducing them are considered.

4.1-Random error

The random errors follow a normal statistical distribution. This case is frequently observed when the random error depends on many causes whose effects are themselves random. In the previous section, it was indicated that the reduction of this error is possible by correcting or improving each main error source. In our study, the random error is reduced, according to a statistical approach, by taking into account multiple patterns in the determination of the LPs.

The major errors come from the determination of the HOLZ line positions. The positions of-lines are affected by various factors like mistakes in line detection, dynamic effects or limited resolution of the CCD camera, which contribute to random errors. It's well known that dynamical effects can shift or distort HOLZ lines and the outcome depends on line indices. Moreover, the multiple patterns taken into account in the LP measurements correspond to different zone axes, and this means that the dynamic effects change from one pattern to another. For all these reasons, the errors caused by dynamic effects can be considered as random.

Positioning of the HOLZ lines has an impact on the determination of the actual voltage. Also in this case, the errors have random character. The value of the actual voltage is used for the computation of each kinematical pattern. Thus, the same random error associated to the voltage is present in each simulated diffraction pattern, and this also introduces some uncertainties on the real position of the HOLZ lines. These uncertainties led to an error that appears to be systematic as seen in Figure 4 (E_s=2.6x10^{-4}) and Figure 7, but the true character of this error is random.

Some errors linked to TEM settings have been neglected in this study. This applies to the camera length and the diffraction focus; both have been kept constant in the limits of the lens current stability, which is in the order of 2 to 20ppm/min [29].

One may consider a number of ways to decrease the level of random errors. The first one is the improvement of the experimental conditions. The use of an energy filter would be advantageous for reducing the background inelastic scattering in the diffraction patterns [30]. Thermal noise can be reduced further by cooling the sample. One might also attempt to improve the determination of HOLZ lines positions by using more sophisticated numerical techniques of line detection; cf. [31]. Moreover, an improvement could be achieved with the help of dynamic corrections to kinematic simulations [9, 11, 16, 31, 32].

In our approach, the random error is reduced by increasing the number of elements of the sampling, that is in the present case, the number of patterns in each project.

As shown in Figure 6, in the case of the "*a*" parameter, the curves of the relative standard deviation versus to the number of patterns for the KLEBS an ID approaches are similar. The relative standard deviations for "*a*" obtained from single-pattern projects are respectively equal to $3x10^{-4}$ and $4x10^{-4}$ for ID and KLEBS approaches. These values are large in comparison with those obtained from multiple-pattern projects. Typically, when a minimum of three diffraction patterns is used, the relative standard deviation associated to the lattice parameters determination reaches value of about $2x10^{-4}$.
This simple case shows that the precision of the LP measurement could be adequately improved by using the statistical approach. Based on Fig. 6, the use of three-pattern projects seems to be a good choice.

As for the determination of the complete set of lattice parameters, the results for "*a, b, c, α, β, γ*" are summarized in Figure 8. The shapes of the curves are similar to those obtained for the "*a*" parameter. Moreover, the minimization of the relative standard deviation with growing number of patterns is almost monotonic; the deviation is about $2\text{-}3x10^{-3}$ for three-pattern projects and it falls to about $5x10^{-4}$ for six-pattern projects.

4.2-Systematic errors

Systematic errors may originate from several sources. For instance, the HOLZ "lines" are not really lines but conical sections. However due to the high magnification used for the recording of the diffraction patterns, and for a simplification of the data treatment, they are approximated by straight lines. The relative error of this approximation has been calculated from the scattering geometry to be $5x10^{-5}$ [33]; this value is below the maximal detection threshold of the technique and can be neglected.

Worth mentioning is also a spiral distortion (also referred to as anisotropic distortion). It is produced by the magnetic electron lenses, particularly by the final projector lens [34]. In the case of CBED pattern, this distortion affects the straightness of the HOLZ lines in corners of images. It has been observed in some of the diffraction patterns recorded in this study; the lines affected have not been taken into account for the calculations, and thus the impact of this distortion is considered to be negligible.

Thus, the intrinsic systematic errors due to conical section or spiral distortion are negligible because of its small values (about $5x10^{-5}$, i.e. not measurable by the CBED technique). As mentioned above, the error of the actual voltage may appear as systematic but actually it has random character.

4.3-Analysis of the results

In this study, the error sources have been listed and error levels have been estimated. The first conclusion is that the main contribution to the systematic error is related to the determination of the

actual voltage. This error is an apparent systematic error. Indeed, after its determination, the same value of the actual voltage is used for the simulation of each kinematical pattern. However, as mentioned before, the error in the actual voltage determination is caused by an error in line positioning, and thus, it is a random error. The same causes giving the same effects, it is expected that this error leads to the same relative standard deviation as the one for the "a" LP determination analysed in the paragraph 4-1. It decreases with the number of patterns used for the actual voltage determination and is about 3-3.5x10^{-4} for three patterns. The uncertainty is the sum of the precision (E_r) and of the accuracy (E_s). It equals 3x10^{-4} for measurements using three patterns for the actual voltage determination and also three patterns for the "*a*" LP determination.

The comparison of the uncertainty determined in this study with numbers reported in the literature is not easy. First, the experimental conditions can be different (energy filter or not, cooled holder, LaB_6 cathode or FEG …). Second, the data treatment can be based on the kinematic approximation, or it can include dynamic corrections. In addition, the uncertainty expected for the complete set of LP determination is not the same as the one for a single parameter. Another difficulty comes from the word "accuracy" which is not always clearly defined and designates sometimes a standard deviation, sometimes a variation or an error margin. Moreover, the systematic error is most often omitted. Taking all these factors into account, the following comparison with declarations of references listed in Tab.1 can be made.

The determination of the single lattice parameter "*a*" using one-pattern projects, gives the precision of about 3-4x10^{-4} for both approaches (ID and KLEBS). This result is below the lower limit of values given by Roseveld et al. [10] in their theoretical study. Another comparison can be made with Armigliato et al. [19], who used the same experimental conditions as in this study but they determined three LPs; the accuracy of 2x10^{-4} reported in [19] is below the one found in the present work. With multiple pattern approach, the precision is improved to about 2x10^{-4} for three-pattern projects. This threshold (~2x10^{-4}) is in accordance with several studies [11, 18, 19] but there it was assumed to be accessible based on single patterns.

The precision of the determination of six LPs from a single pattern stands between 4x10^{-3} and 12x10^{-3} respectively for KLEBS and ID approaches. The use of multiple patterns approach allows to improve the precision to 5-6x10^{-4} for six-pattern projects. Wittmann et al. [16] are the only ones to have determined the six LPs by CBED. They claimed accuracy of about 3-5x10^{-4} for the kinematic approximation and 1x10^{-4} using dynamic approximation; this is better than the uncertainty reached in this study. However, they have used an energy filter to record the diffraction patterns, which improves greatly the quality of the patterns and thus allows a better localization of the lines. Moreover, they have used a particular silicon zone axis [114], and for each lattice parameter they selected only the lines, which are most sensitive to the variations of this parameter. On the other hand, our approach is more general and can be applied to any material without any limitation of zone axis.

The precision in the determination of the complete set of LPs (5x10^{-4}) is worse than for a single parameter (2x10^{-4}) but the study of all LPs allows to determine a real strain state, and thus, it can legitimate some assumptions for the strain determination by CBED (e.g., plane strain approximation).

Our approach based on multiple patterns was validated here only for particular experimental conditions, but it is general, and one can expect that with better experimental conditions (like energy filtering), or a better determination of the HOLZ lines positions, a smaller uncertainty can be reached.

5-Conclusion

This work is devoted to the analysis of the uncertainty in lattice parameter measurements by CBED and to methods of decreasing it. The analysis of a large number of diffraction patterns acquired from a high purity silicon sample at 93K with the CBED technique has highlighted the presence of both types of errors: random and systematic. The random error follows the normal distribution, and the relative standard deviation is about 3-4x10^{-4} for lattice parameter measurements made from one single pattern

with a LaB_6 TEM without energy filter. The main systematic error apparently comes from the determination of the actual voltage. Actually, it is a random error with normal distribution. It appears as a systematic error only because of the experimental protocol according to which the same actual voltage value is assigned for all patterns acquired in a session.

It is shown that both random and apparent systematic errors can be reduced by a statistical approach based on multiple patterns. The accuracy is about $3\text{-}3.5\text{x}10^{-4}$ using three-pattern projects to the actual voltage determination and a precision of about $1.5\text{-}2\text{x}10^{-4}$ can be reached using a minimum of three patterns for the determination of the single "*a*" parameter and about $5\text{x}10^{-4}$ for the determination of the complete set of LPs for six diffraction patterns. Moreover, the use of three (or more) patterns allows also to overcome the ambiguity problem linked to the CBED study.

The multiple patterns approach has the drawback of reducing the spatial resolution due to the different tilt angles used for the acquisition of the diffraction patterns. However, for usual study, when only three patterns are necessary, the effect of the tilt, which can be relatively small, is not detrimental.

Acknowledgments : One of the authors (G.B.) would like to thank the French Ministry of Research for the financial support of his Ph.D. program.

References

[1] K. Usada, T. Numata, T. Tezuka, N. Sugiyama, Y. Moriyama, S. Nakaharai, S. Takagi, Strain evaluation for thin strained-Si on SGOI and strained-Si on nothing (SSON) structures using nano-beam electron diffraction (NBD), IEEE International SOI Conference Proceeding (2003) 138
[2] K. Usada, T. Numata, S. Takagi, Strain evaluation of strained-Si layers on SiGe by the nano-beam electron diffraction (NBD) method, Materials Science in Semiconductor Processing 8 (2005) 155-159
[3] M. Hÿtch, F. Houdellier, F. Hüe, E. Snoeck, Nanoscale holographic interferometry for strain measurement in electronic devices, Nature 453 (2008) 1086-1089
[4] A. Béché, J.L. Rouvière, L. Clément, J.M. Hartmann, Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction, Applied Physics Letters 95, 123114 (2009)
[5] F. Hüe, M. Hÿtch, F. Houdellier, H. Bender, A. Claverie, Strain mapping of tensiley strained silicon transistors with embedded $Si_{1-y}C_y$ source and drain by dark-field holography, Applied Physics Letters 95, 073103 (2009)
[6] L. Clément, R. Pantel, L.F.Tz. Kwakman, J.L. Rouvière, Strain measurements by convergent-beam electron diffraction : The importance of stress relaxation in lamelle preparations, Applied Physics Letters Vol. 85 No. 4 (2004) 651-653
[7] F. Houdellier, C. Roucau, L. Clément, J.L. Rouvière, M.J. Casanove, Quantitative analysis of HOLZ line splitting in CBED patterns of epitaxially strained layers, Ultramicroscopy 106 (2006) 951-959
[8] P.M. Jones, G.M. Rackham, J.W. Steeds, HOLZ effects in electron diffraction and their use in lattice parameter determination, Proc. R. Soc. Lond. A. 354 (1977) 197-222
[9] J.M. Zuo, Automated lattice-parameter measurement from HOLZ lines and their use for the measurement of oxygen-content in $YBa_2Cu_3O_7$-delta from nanometer-sized region, Ultramicroscopy 41 (1992) 211-223
[10] S.J. Rozeveld, J.M. Howe, Determination of multiple lattice parameters from convergent-beam electron diffraction patterns, Ultramicroscopy 50 (1993) 41-56
[11] M. Kim, J.M. Zuo, G.S. Park, High-resolution strain measurement in shallow trench isolation structures using dynamic electron diffraction, Applied Physics Letters, Vol. 84 No. 12 (2004) 2181-2183
[12] Soft Imaging System GmbH, Johann-Frane-Weg 39, 48149 Münster, Germany - www.soft-imaging.net
[13] A. Morawiec, An algorithm for refinement of lattice parameters using CBED patterns, Ultramicroscopy 107 (2007) 390-395
[14] J.M. Cowley, Electron microdiffraction studies of the potential field at crystal surfaces, Diffraction Physics, North-Holland, Amsterdam, 1981
[15] A. Morawiec, A program for refinement of lattice parameters based on multiple convergent-beam electron diffraction patterns, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 618-6222
[16] R. Wittmann, C. Parzinger, D. Gerthsen, Quantitative determination of lattice parameters from CBED patterns accuracy and performance, Ultramicroscopy 70 (1998) 145-159
[17] S. Krämer, J. Mayer, Using the Hough transform for HOLZ line identification in convergent beam electron diffraction, Journal of Microscopy 194 Pt. 1 (1999) 2-11
[18] A. Toda, N. Ikarashi, H. Ono, Local lattice strain measurements in semiconductor devices by using convergent-beam electron diffraction, Journal of Crystal Growth 210 (2000) 341-345
[19] A. Armigliato, R. Balboni, S. Balboni, S. Frabboni, A. Tixier, G.P. Carnevale, P. Colpani, G. Pavia, A. Marmiroli, TEM-CBED determination of strain in silicon-based submicrometric electronic devices, Micron 31 (2000) 203-209
[20] H.J. Maier, R.R. Keller, H. Renner, H. Mughrabi, A. Preston, On the unique evaluation of local lattice parameters by convergent-beam electron diffraction, Phylos. Mag. A, Vol. 74 No. 1 (1996) 23-43
[21] A. Morawiec, Formal conditions for unambiguous residual strain determination by CBED, Philos. Mag, Vol. 85 No. 15 (2005) 1611-1623

[22] http://physics.nist.gov/
[23] K.G. Lyon, G.L. Salinger, C.A. Swenson, G.K. White, Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 K, J. Appl. Phys. 48 (1977) 865
[24] F. Houdellier, D. Jacob, M.J. Casanove C. Roucau, Effect of sample bending on diffracted intensities observed in CBED patterns of plan view strained samples, Ultramicroscopy 108 (2008) 295-301
[25] J.J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J.S. Lecomte, Polycrystal orientation maps from TEM, Ultramicroscopy 96 (2003) 127-137
[26] D.V.S Rao, A simple technique for the estimation of the voltage of a transmission electron microscope, Jounal of Electron Microscopy, Vol. 1, No. 0 (2008) 1-4
[27] Y.P. Lin, D.M. Bird, R. Vincent, Errors and correction term for HOLZ line simulations, Ultramicroscopy 27 (1989) 233-240
[28] NIST/SEMATECH *e-Handbook of Statistical Methods*, http://www.itl.nist.gov/div898/handbook
[29] Philips documentation of the TEM CM200
[30] C. Deininger, G. Necker, J. Mayer, Determination of structure factors, lattice strains and accelerating voltage by energy-filtered convergent beam electron diffraction, Ultramicroscopy 54 (1994) 15-30
[31] S. Krämer, J. Mayer, C. Witt, A. Weickenmeier, M. Rühle, Analysis of local strain in aluminium interconnects by energy filtered CBED, Ultramicroscopy 81 (2000) 245-262
[32] F. Houdellier, A. Altibelli, C. Raucau, M.J. Casanove, New approach for the dynamical simulation of CBED patterns in heavily strained specimens, Ultramicroscopy 108 (2008) 426-432
[33] J. C. H. Spence, J. M. Zuo, Electron Microdiffraction, Plenum Press, New York, 1992
[34] F.Z. Marai, T. Mulvey, Scherzer's formula and the correction of spiral distortion in the electron microscope, Ultramicroscopy 2 (1977) 187-192