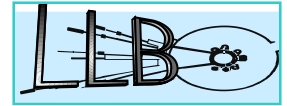


# La réflectivité des neutrons

A. Menelle

Laboratoire Léon Brillouin

CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex



**1 - Spécificités  
neutrons**

**2 - Indice neutron**

**3 - Le contraste**

**4 - Les réflectomètres  
Temps de vol**

## **Plan**

**5 - Mesures typiques**  
Couches pour guides  
Diffusion de polymères  
Solides-liquides  
Non-spéculaire

## Références de base

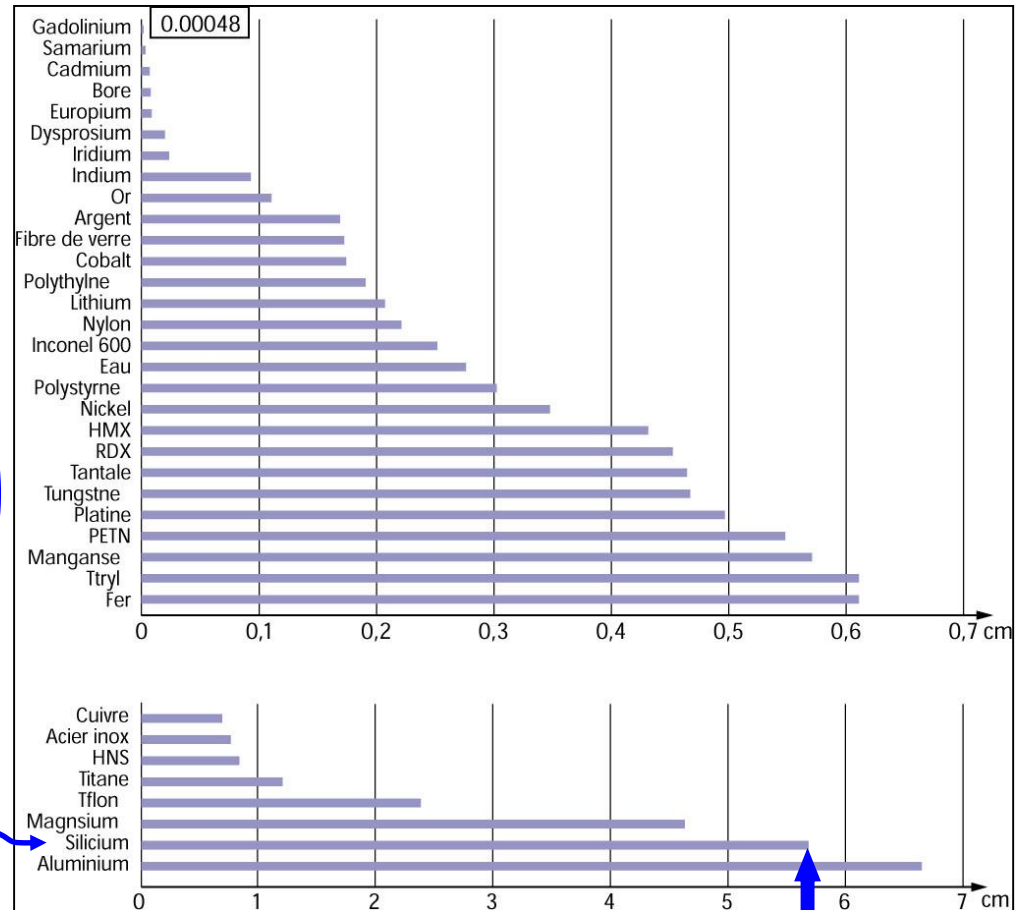
- T.P. Russell, Materials Science reports, 5 (1990), 171-271
- J. Penfold, R.K. Thomas, J. Phys. Condens. Matter., 2 (1990), 1369-1412
- C. Fermon, F. Ott, A. Menelle, « X-Ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications » 163-195 , J. Daillant A. Gibaud (Eds), Springer 1999
- C. Fermon, « La réflectivité de Neutrons » Journal de Physique IV, Proceedings, Ecole thématique SFN, Colleville sur Mer, 22-24 Mai 2000

# Spécificités neutrons

- Faible absorption (sauf B, Gd, Li, ...)
- Interaction nucléaire
  - non proportionnelle à  $z$
  - dépendant de l'isotope et non de l'élément
- Sensibilité au magnétisme
- Faible énergie des neutrons (qq meV)
- Faibles flux (max  $10^6 \text{n/cm}^2/\text{s}$ )

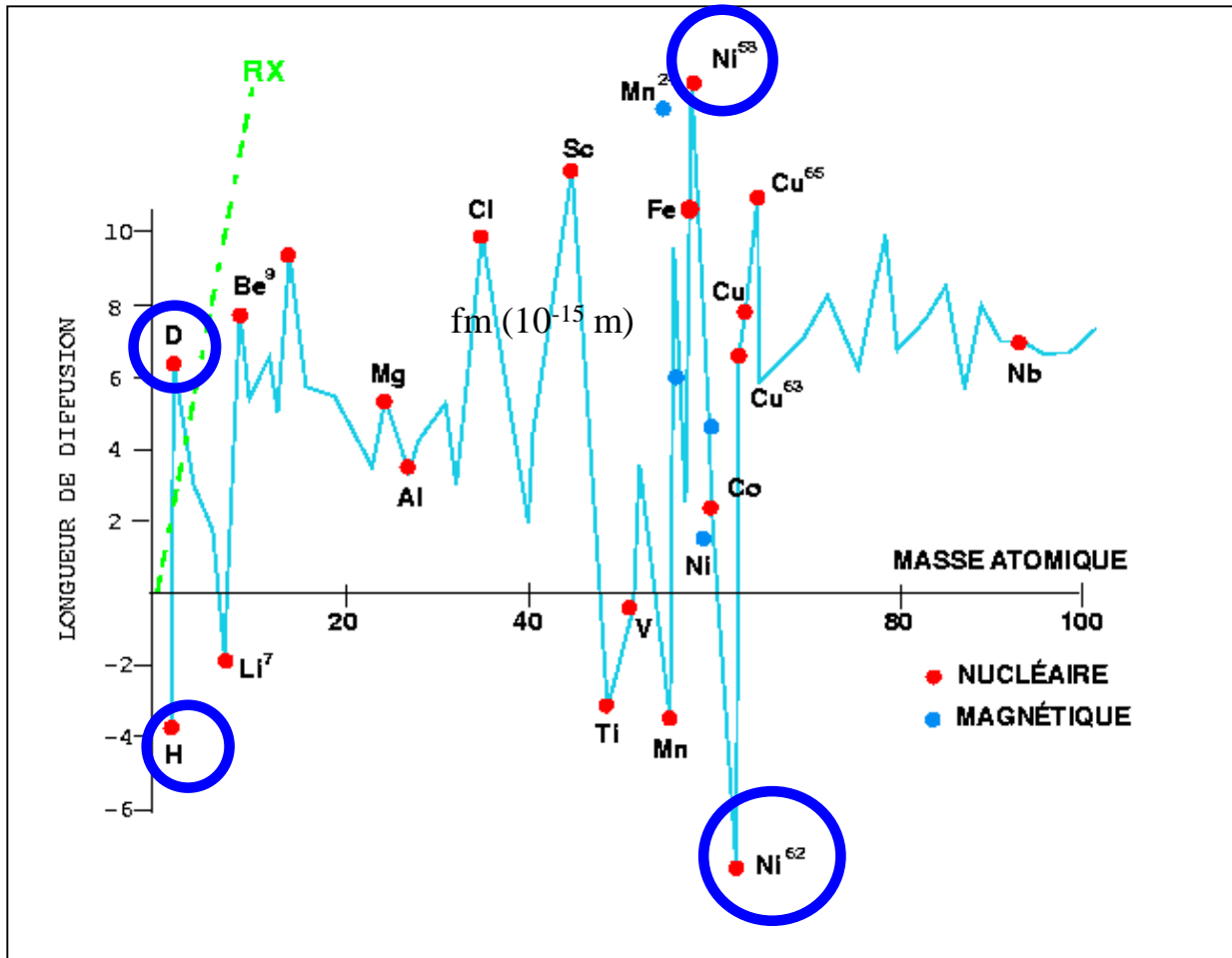
# Absorption

Matériaux	$\sigma_s$ ( $10^{-24} \text{cm}^2$ )	$\sigma_a$ ( $10^{-24} \text{cm}^2$ )
H	82	0.33
D	7.64	0.0005
O	4.23	0.0002
Si	2.16	.17
Ti	4.35	6.09
Ni	18.5	4.5
H <sub>2</sub> O	168	0.68
D <sub>2</sub> O	19.5	0.001
PS-h	700	2.69
PS-d	105	0.03
Gd	180	49700



*Sections efficaces de diffusion  
et d'absorption*

*Longueurs de pénétration*

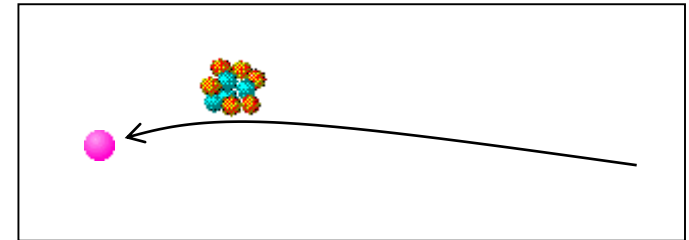


# Les longueurs de diffusion

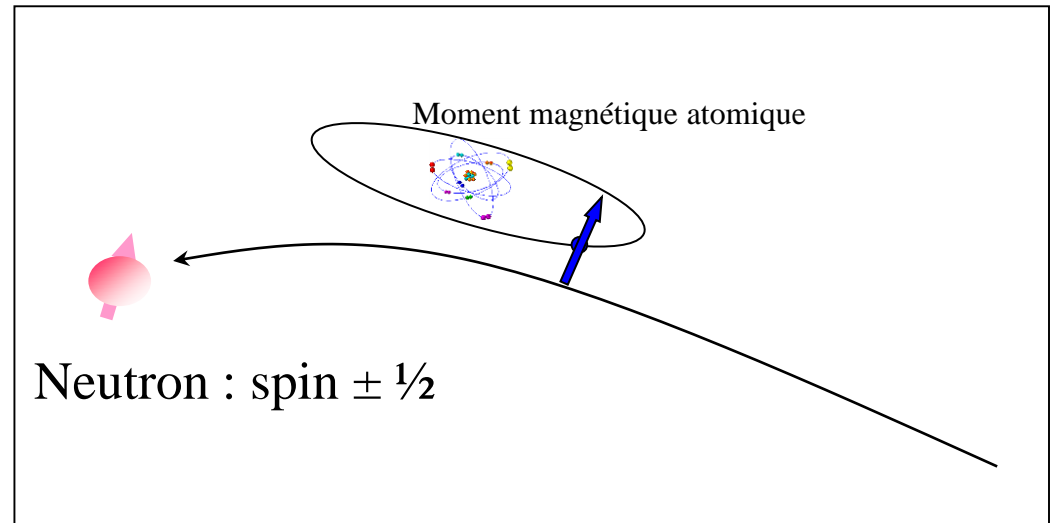
*L'interaction neutron-matière varie d'un isotope à l'autre*

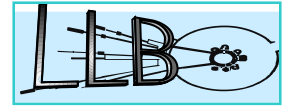
# Sensibilité au magnétisme

Interaction nucléaire



Interaction  
magnétique





# Formalisme de calcul

Identique au formalisme rayons X  $R_F = \left| \frac{k - k_n}{k + k_n} \right|$

Vecteur d 'onde :  $k_n^2 = k^2 - 4\pi Nb$

Indice :  $n = \frac{k_n}{k} = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb$

N nombre d'atomes par unité de volume (densité)  
b longueur de diffusion cohérente (interaction)

**Neutrons**

Nb

**Rayons X**

$\rho r_0$



# Absorption et magnétisme

Si on ne néglige pas l'absorption :

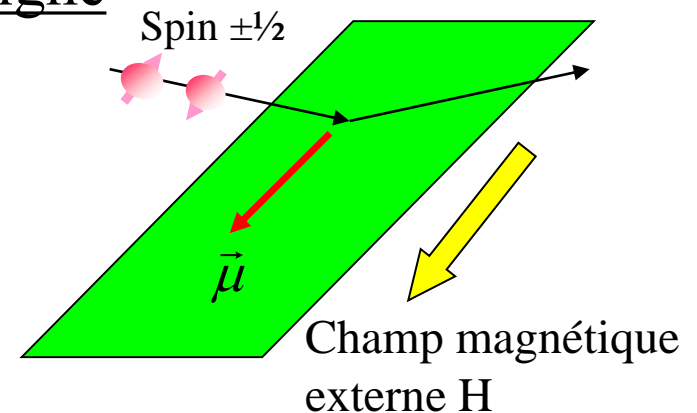
$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb + i \frac{\lambda N \sigma_a}{4\pi}$$

Cas d'un système magnétique aligné

$$n = 1 - \frac{N\lambda^2}{2\pi} (b \pm C\mu)$$

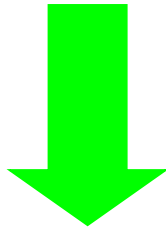
$$C = 0.2645 \cdot 10^{-12} \text{ cm}\mu\text{B}^{-1}$$

$\mu$  moment magnétique par atome



# Densité de longueur de diffusion

**b positifs ou négatif**



**$n < 1$  ou  $n > 1$**

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb$$

<b>Matériaux</b>	<b>b (<math>10^{-12}</math>cm)</b>	<b>NB (<math>10^{-6}\text{\AA}^{-2}</math>)</b>
<b>H</b>	-0.373	
<b>D</b>	0.667	
<b>O</b>	0.58	
<b>Si</b>	0.415	2.08
<b>Ti</b>	-0.344	-1.95
<b>Ni</b>	1.03	9.41
<b>H2O</b>	-0.168	-0.563
<b>D2O</b>	1.91	6.38
<b>PS-h</b>	2.32	1.42
<b>PS-d</b>	10.65	6.5

# Le contraste

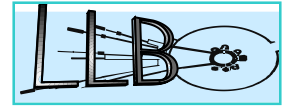
Comment étudier le comportement d'un copolymère Pa-Pb à la surface de l'eau ?

Pa :  $n(C_{xa}O_{ya}N_{za}H_{ca})$

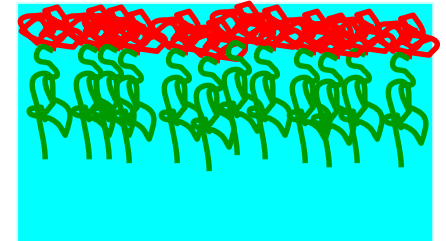
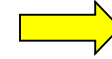
Pb :  $n(C_{xb}O_{yb}N_{zb}H_{cb})$

	Chimie	Nb	Neutron
D <sub>2</sub> O		6.38	
d-Pa		5.4	
d-Pb		4.8	
h-Pb		1.2	
h-Pa		0.5	
H <sub>2</sub> O		-0.56	

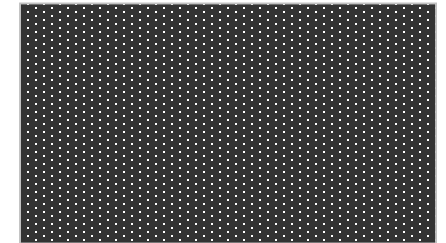
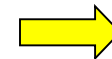
# Utilisation du contraste



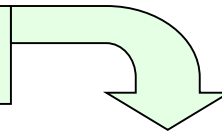
Le système tel que l'on se le représente



Le système vu par les X ou les neutrons

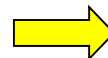


## Substitution Isotopique



Systèmes  
deutérés  
sauf la  
partie à  
voir

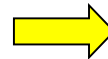
d-Pa - **h-Pb** dans  
14% H<sub>2</sub>O 86% D<sub>2</sub>O



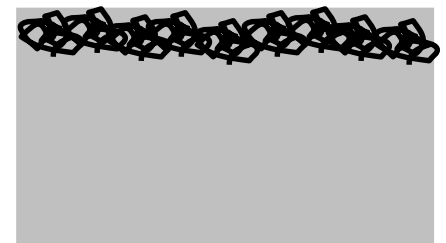
On voit **Pb**  
dans l'eau



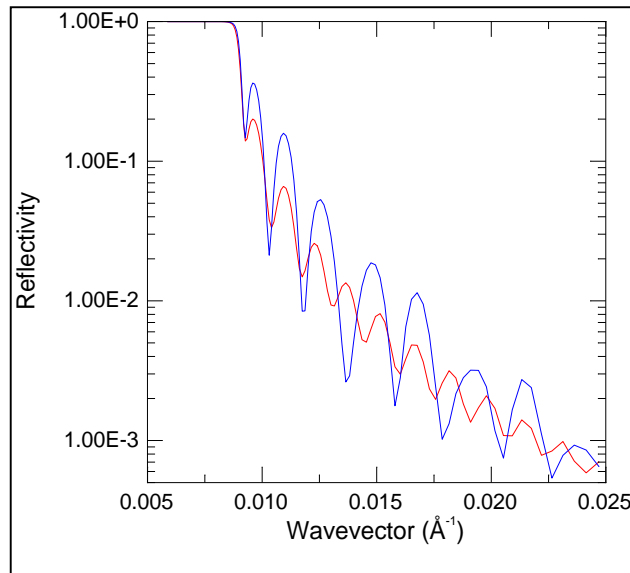
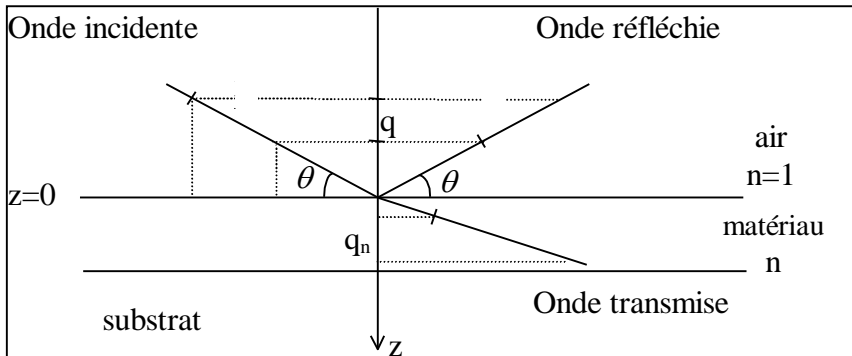
**h-Pa** - d-Pb dans  
23% H<sub>2</sub>O 77% D<sub>2</sub>O



On voit **Pa**  
dans l'eau



# Mesure de réflectivité



## Composition : $q_c$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$q_c^2 = 4\pi N b_s$$

## Epaisseur :

$$2d\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_c} = m\lambda$$

## Rugosité :

$$R = R_F \exp(-4q^2 \sigma^2)$$

# Formalisme de Fresnel

Les fonctions d'onde  
dans l'air et le substrat

$$\begin{cases} \psi_{air}(z) = Ae^{iqz} + Be^{-iqz} \\ \psi_s(z) = e^{iq_s z} \end{cases}$$

Continuité à l'interface

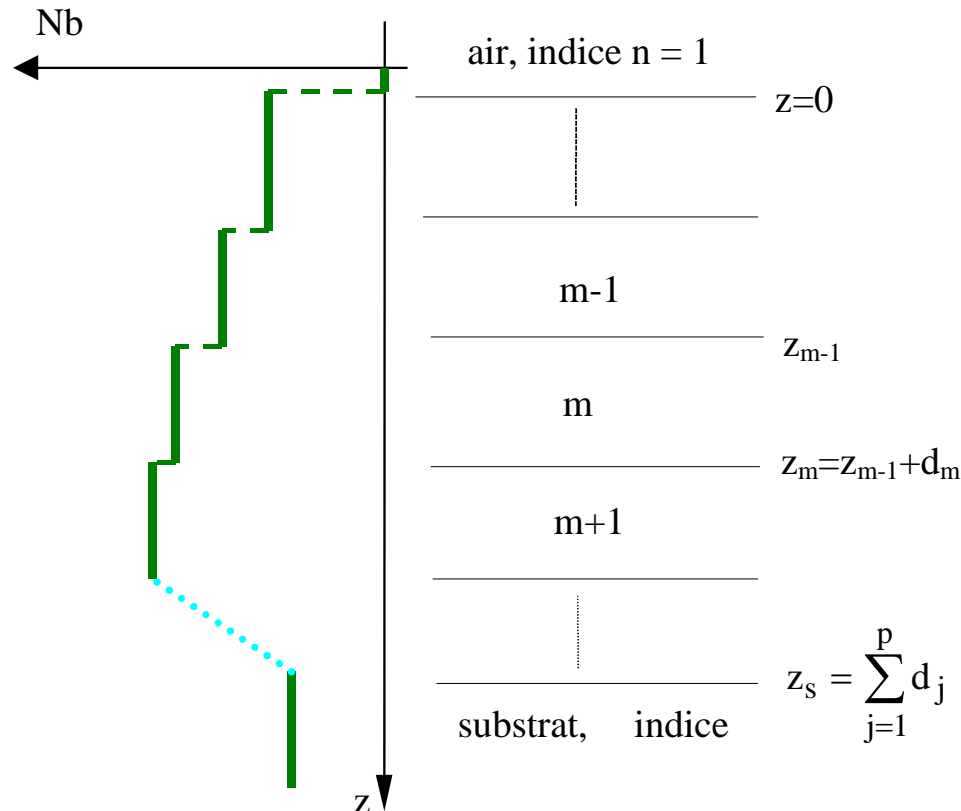
$$\begin{cases} \psi_{air}(0) = \psi_s(0) \\ \psi'_{air}(0) = \psi'_s(0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A + B = 1 \\ iq(A - B) = iq_s \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = \frac{q + q_s}{2} \\ B = \frac{q - q_s}{2} \end{cases}$$

$$R_F = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2 = \left| \frac{1 - \sqrt{1 - \left( \frac{q_c}{q} \right)^2}}{1 + \sqrt{1 - \left( \frac{q_c}{q} \right)^2}} \right|^2$$

**Réflectivité de Fresnel**

$$\text{Pour } q \gg q_c : R_F \propto \left( \frac{q_c}{q} \right)^4$$

# Profil de densité



$$\psi_0(z) = A_0 e^{iq_z z} + B_0 e^{-iq_z z}$$

$$\psi_{m-1}(z) = A_{m-1} e^{iq_{m-1} z} + B_{m-1} e^{-iq_{m-1} z}$$

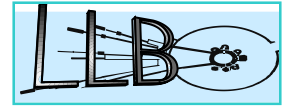
$$\psi_m(z) = A_m e^{iq_m z} + B_m e^{-iq_m z}$$

$$\psi_{m+1}(z) = A_{m+1} e^{iq_{m+1} z} + B_{m+1} e^{-iq_{m+1} z}$$

$$z_s = \sum_{j=1}^p d_j$$

$$\psi_s(z) = e^{iq_s z}$$

# Réflexivité d'un profil



Continuité de la fonction d'onde :  $\psi_m(z_m) = \psi_{m+1}(z_m) = u(z_m)$

Continuité de sa dérivée :  $\psi'_m(z_m) = \psi'_{m+1}(z_m) = u'(z_m)$

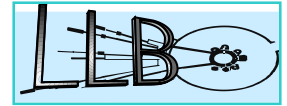
$$\text{Continuité en } z_m : \Rightarrow \begin{cases} A_m = \frac{1}{2} \left[ u(z_m) + \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{-iq_m z_{m-1}} e^{-iq_m d_m} \\ B_m = \frac{1}{2} \left[ u(z_m) - \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{iq_m z_{m-1}} e^{iq_m d_m} \end{cases}$$

$$\text{Continuité en } z_{m+1} : \begin{cases} u(z_{m-1}) = u(z_m) \cos(q_m d_m) - \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \\ u'(z_{m-1}) = u(z_m) q_m \cos(q_m d_m) + \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \end{cases}$$

Relation matricielle :  $\begin{pmatrix} u(z_0) \\ u'(z_0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{p-1} M_p \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix}$   
 (Méthode matricielle)

On obtient la réflectivité :  $\mathbf{R} = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$





# Réflectivité d'un profil ( Méthode de récurrence )

$$R = r \times r^*$$

Réflectance sans tenir  
compte des réflexions  
multiples

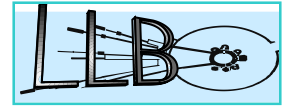
$$r_{m,m+1}^1 = \frac{q_m - q_{m+1}}{q_m + q_{m+1}}$$

$$r_s = \frac{q - q_s}{q + q_s}$$

$$r_{m-2,m-1} = \frac{r_{m-2,m-1}^1 + r_{m-1,m} \exp(2id_{m-1} - q_{m-1})}{1 + r_{m-2,m-1}^1 r_{m-1,m} \exp(2id_{m-1} q_{m-1})}$$

Relation de récurrence entre  $r_{m-2,m-1}$  et  $r_{m-1,m} \Rightarrow$  On peut calculer  $r_0$  à partir de  $r_s$

# Rugosité

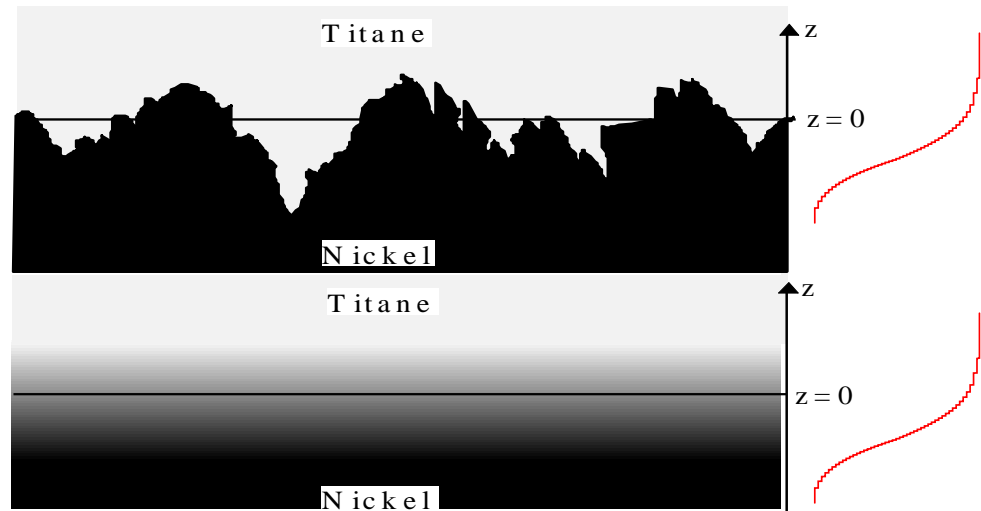


- *la rugosité*

*Avec* diffusion non spéculaire

- *l'interdiffusion*

*Sans* diffusion non spéculaire



Deux effets **indiscernables** en réflectivité

## Approximation :

Profil de Nb décrit par :

$$\text{erf}\left(\frac{z - z_{m/m+1}}{\sigma_{m/m+1}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(z - z_{m/m+1})/\sigma_{m/m+1}} e^{-t^2} dt$$

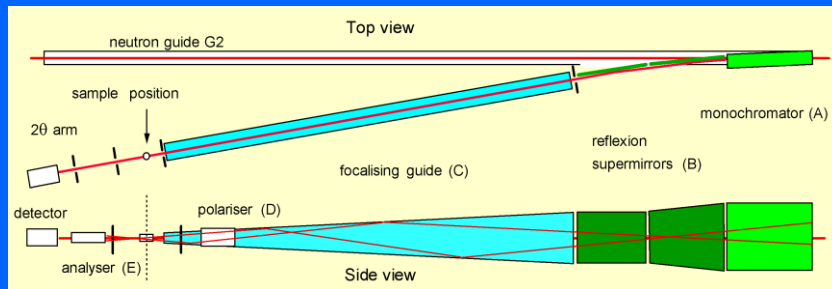
Facteur type DebyeWaller :

$$R = R_F \exp(-4q_m q_{m+1} \sigma_{m/m+1}^2)$$

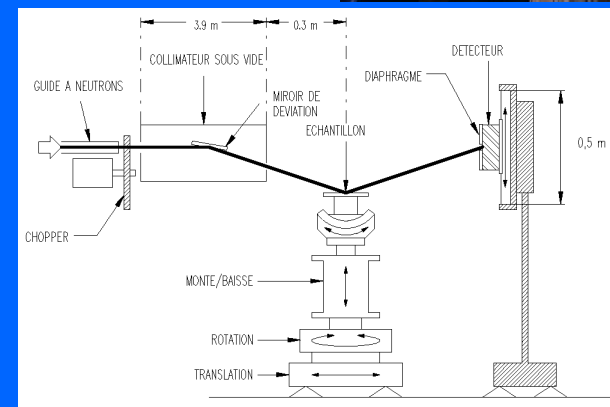
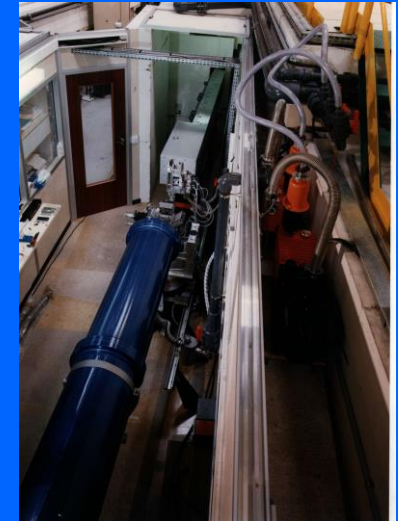
$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

# Les réflectomètres

## A longueur d'onde fixe **PRISM**



## En temps de vol **EROS**

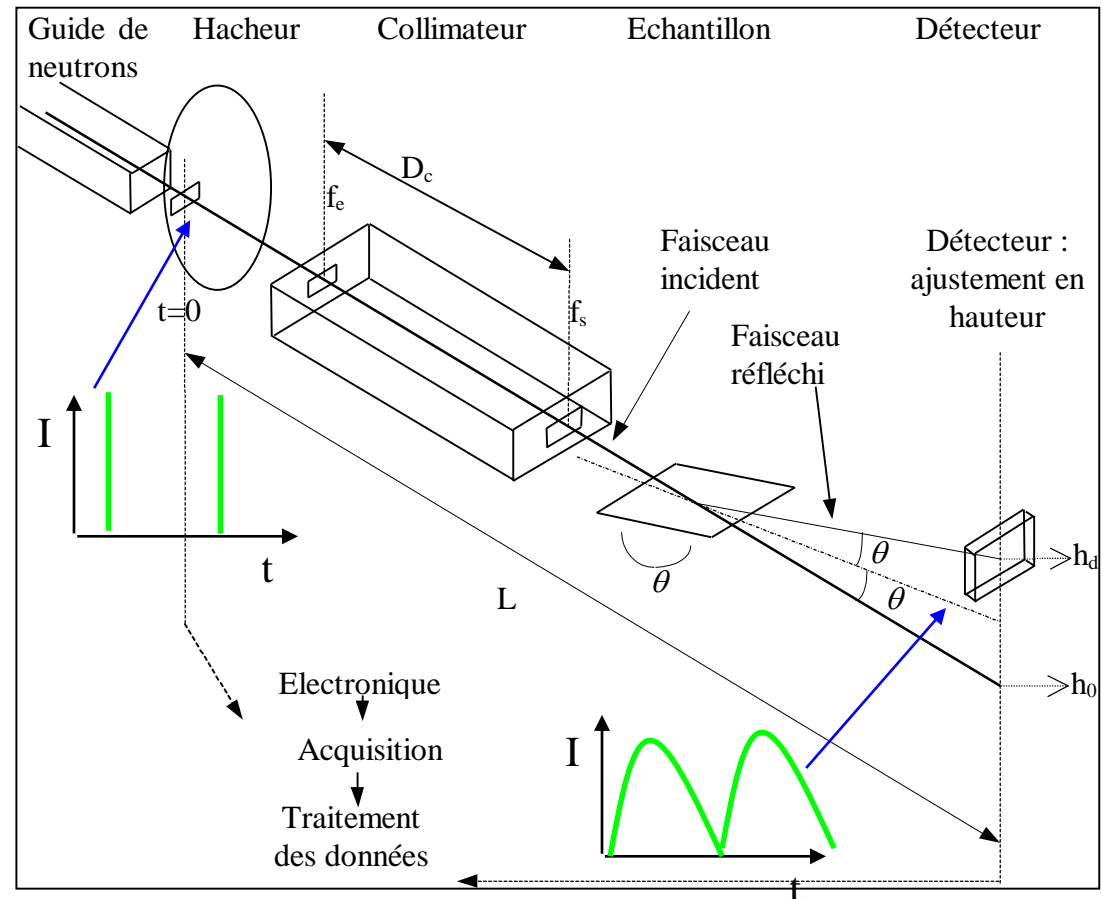


# Le temps de vol

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{t(\mu\text{s})}{252,7 L(m)}$$

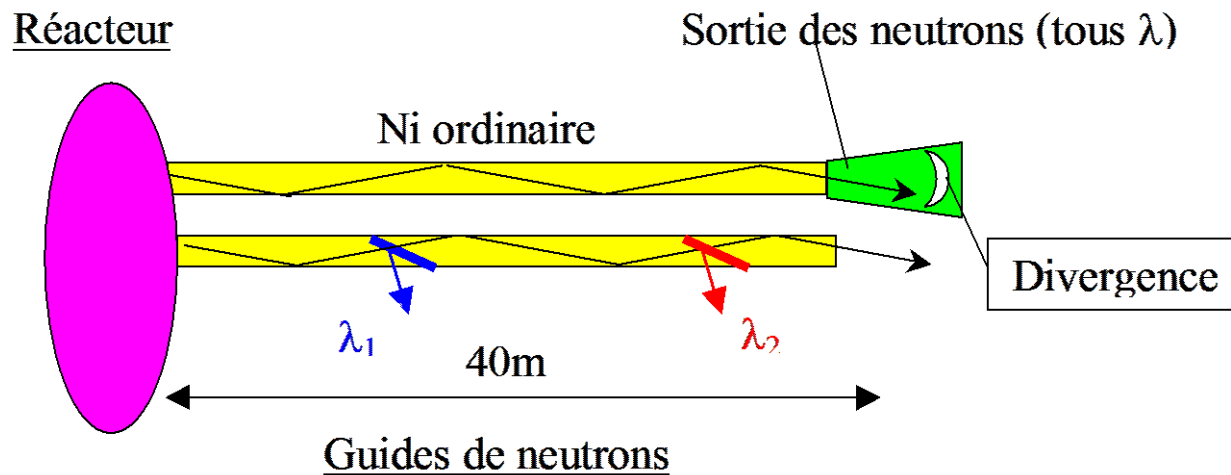
$$R = \frac{I_r}{I_0}$$



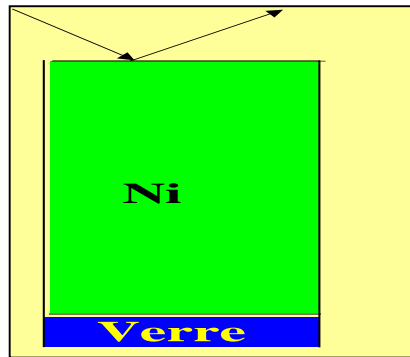
# Les guides de neutrons

Conduit de verre revêtu de Nickel ( $Nb=9.41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )

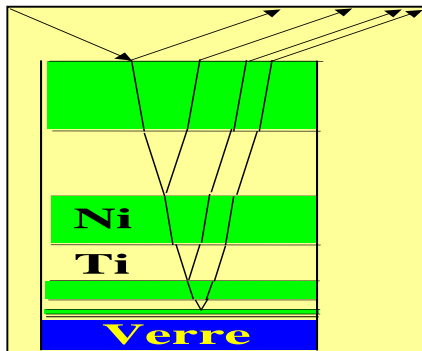
Propagation par réflexion totale



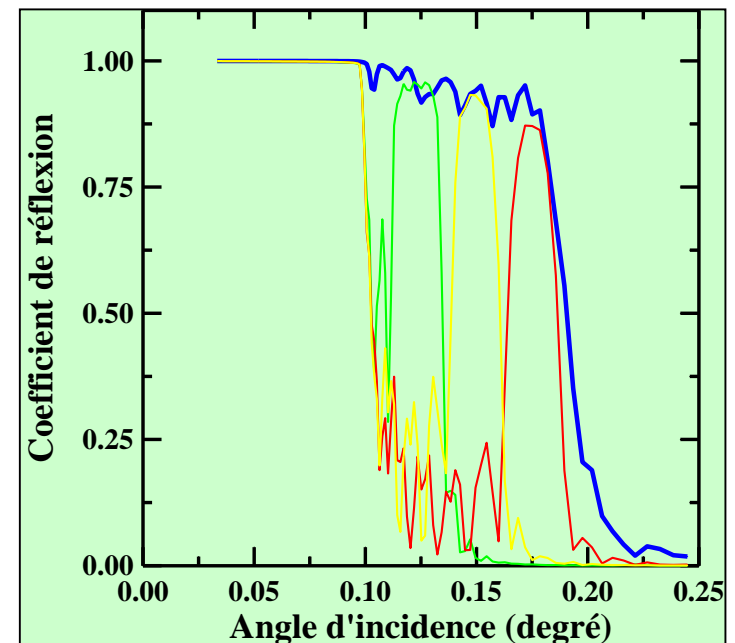
# Les supermiroirs neutrons



Empilement  
apériodiques  
de couches  
Ni Ti



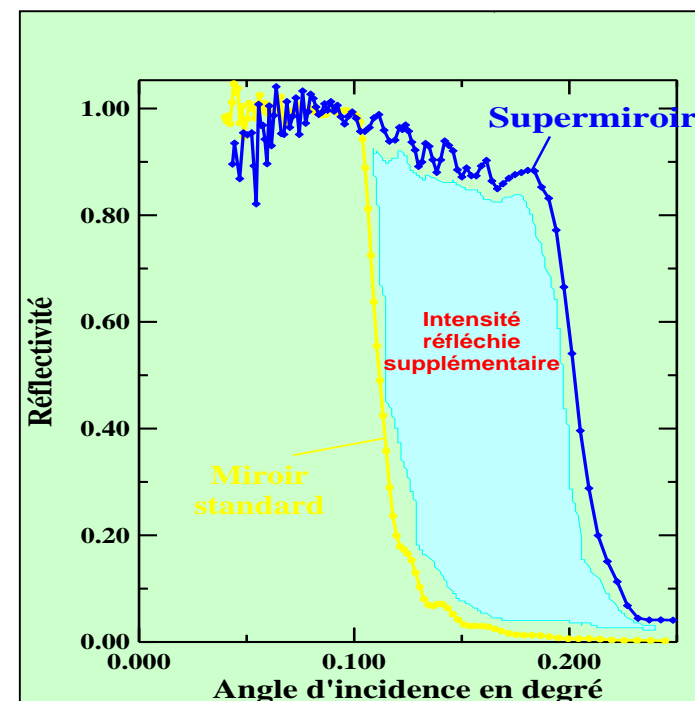
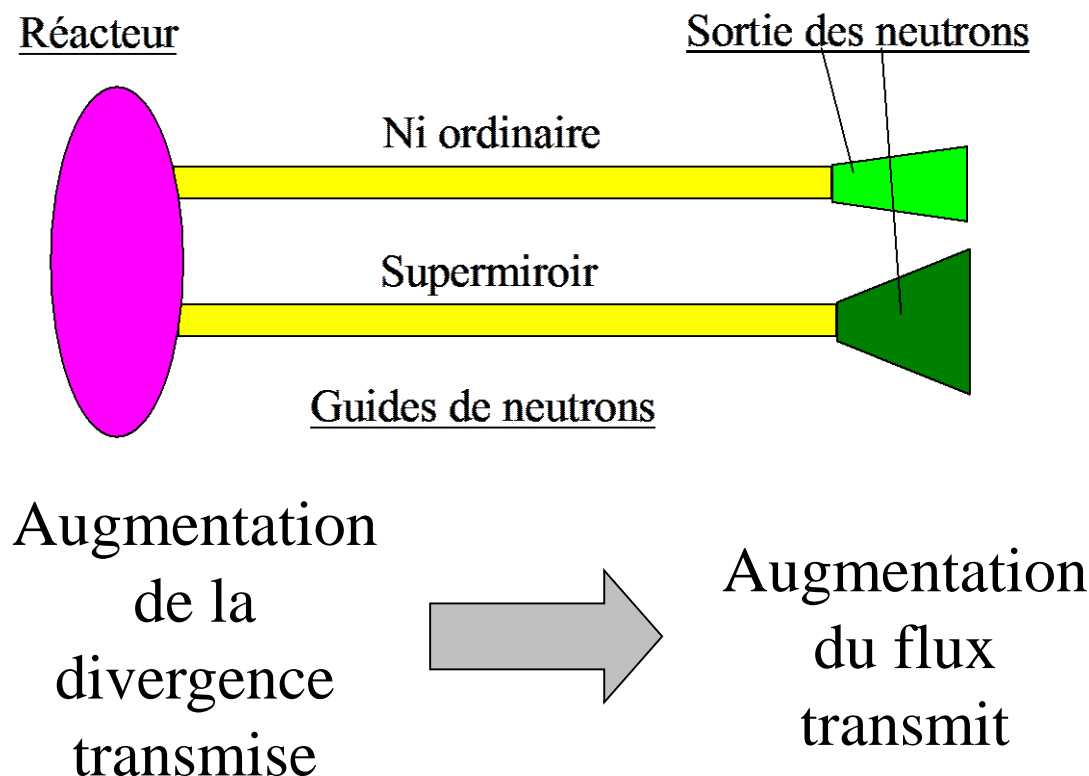
Augmente  
l'angle critique  
apparent



# Les guides en supermiroirs

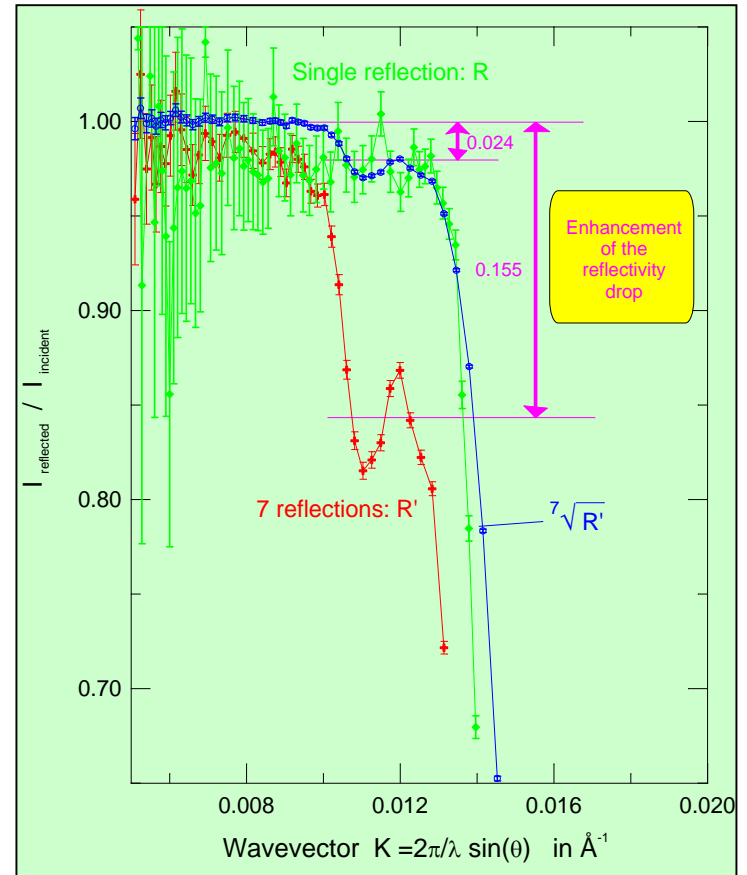
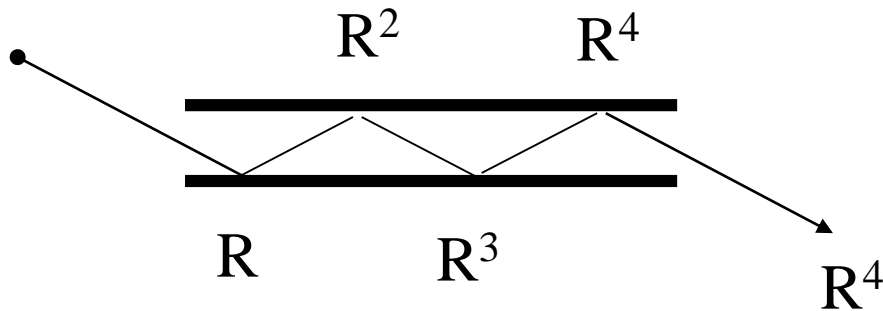
  

## neutrons



# Multiréflexion

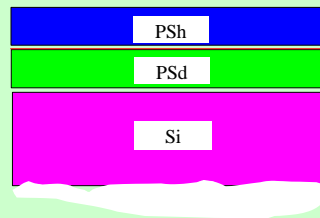
Augmentation de la sensibilité  
Réduction du temps de comptage



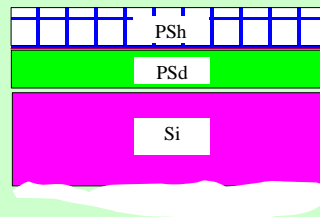


# Interdiffusion

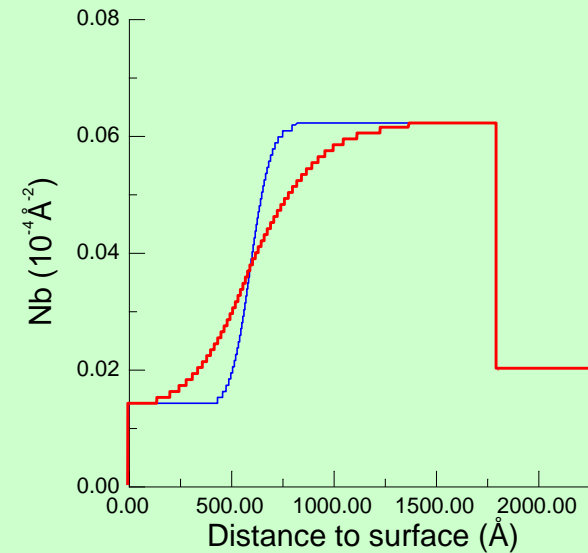
Interface amorphe / amorphe



Interface amorphe / élastomère



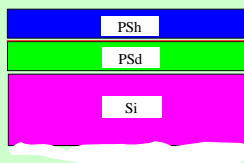
Profils de concentration



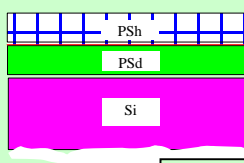
Mesure de l'épaisseur de l'interface

# Mesure des largeurs

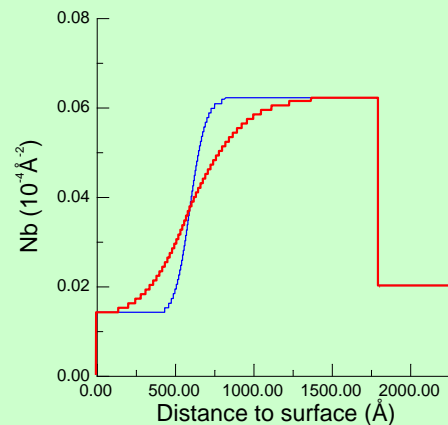
Interface amorphe / amorphe



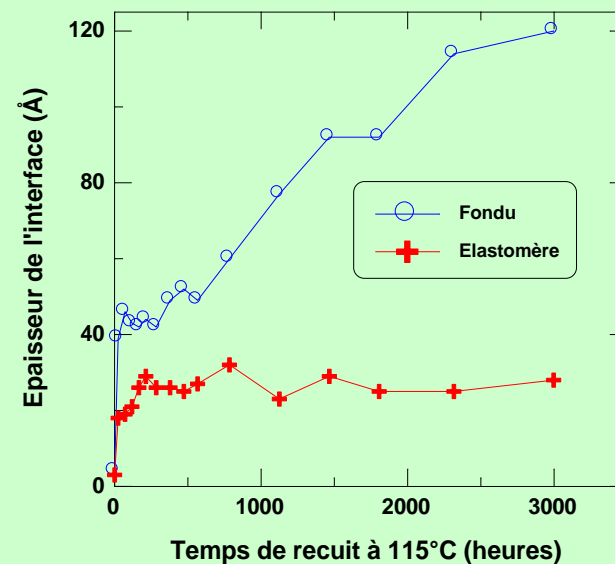
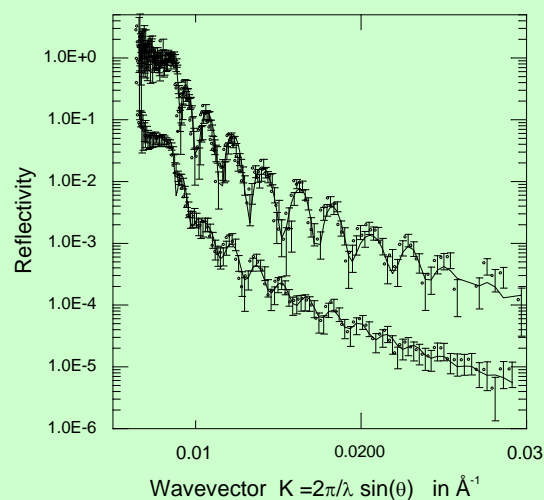
Interface amorphe / élastomère



Profils de concentration



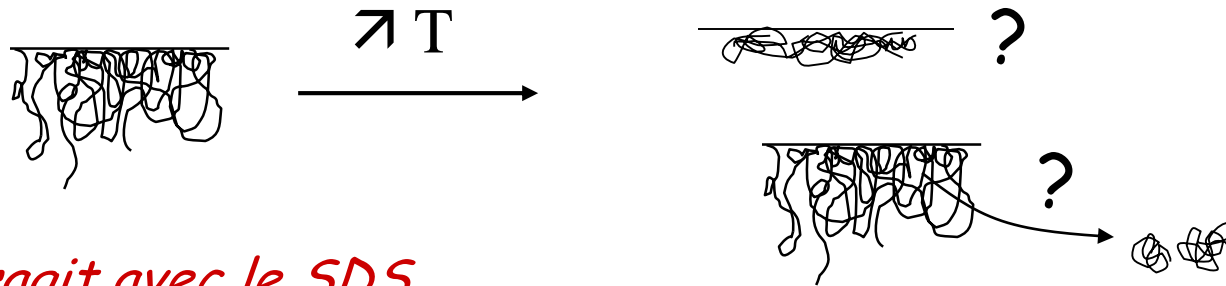
Réflectivités mesurées



# Que se passe t-il à l'interface eau/air avec PNIPAM ?

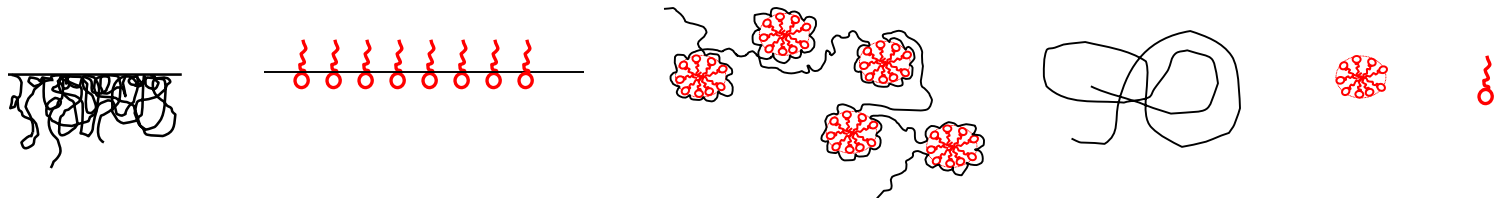
PNIPAM = Polymère *tensioactif*  
*thermosensible*

↪ effet de la température sur la couche adsorbée ?



*qui interagit avec le SDS*

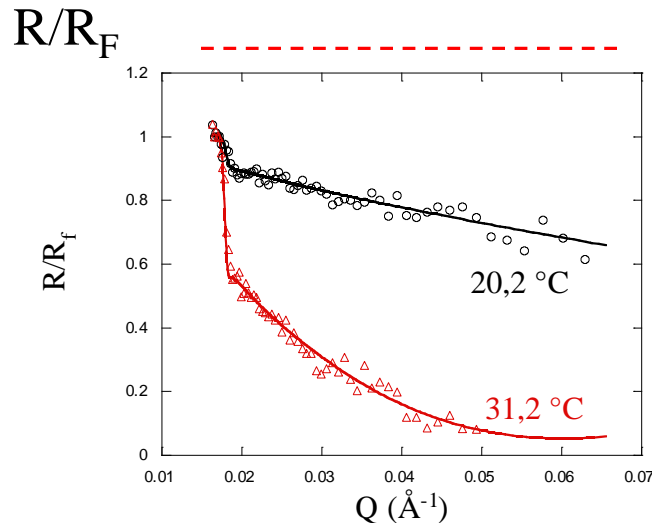
↪ effet de l'addition de tensioactifs ?



Bruno Jean, Lay-Theng Lee, Bernard Cabane

# Réflectivité des neutrons à l'interface air-solution de PNIPAM

Réflectivité normalisée

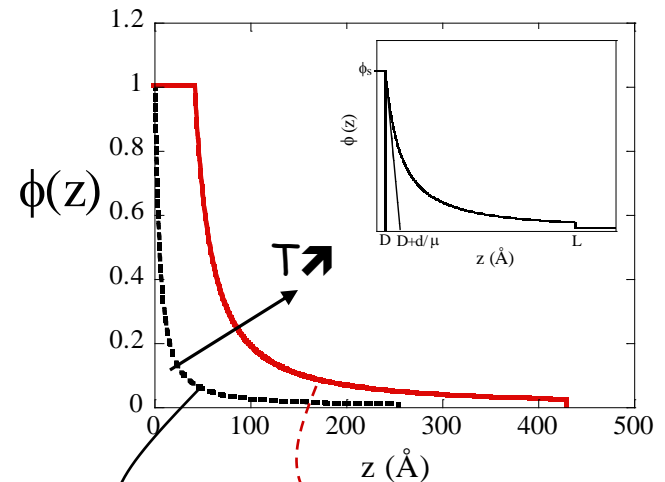


$$R(q) \Rightarrow \phi(z)$$

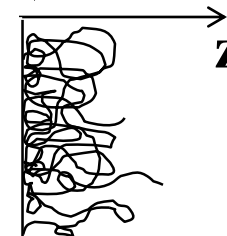


$$\int \phi(z) dz = \Gamma$$

Profils de concentration correspondant

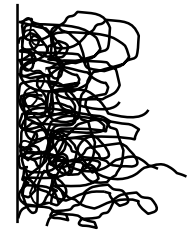


Quand  $T \nearrow$  la couche de polymère devient dense



$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

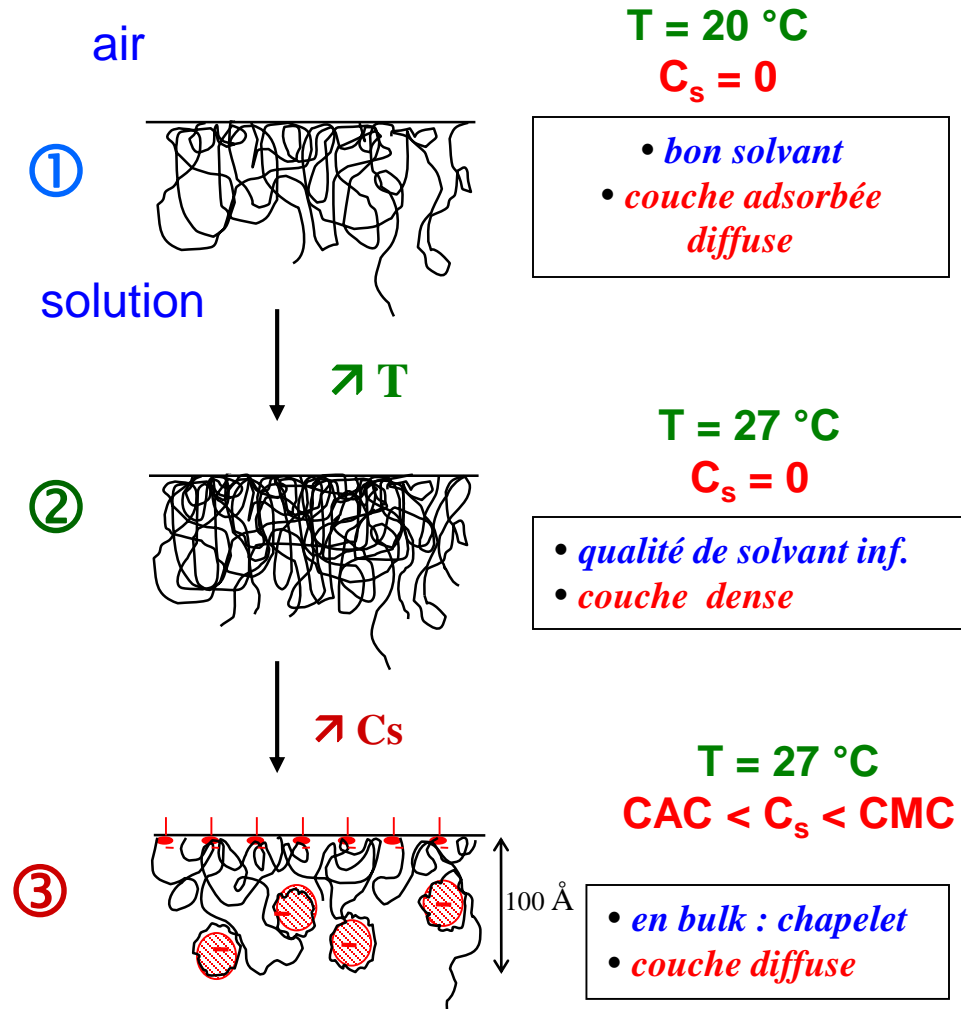
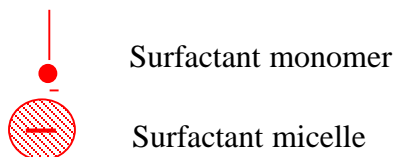
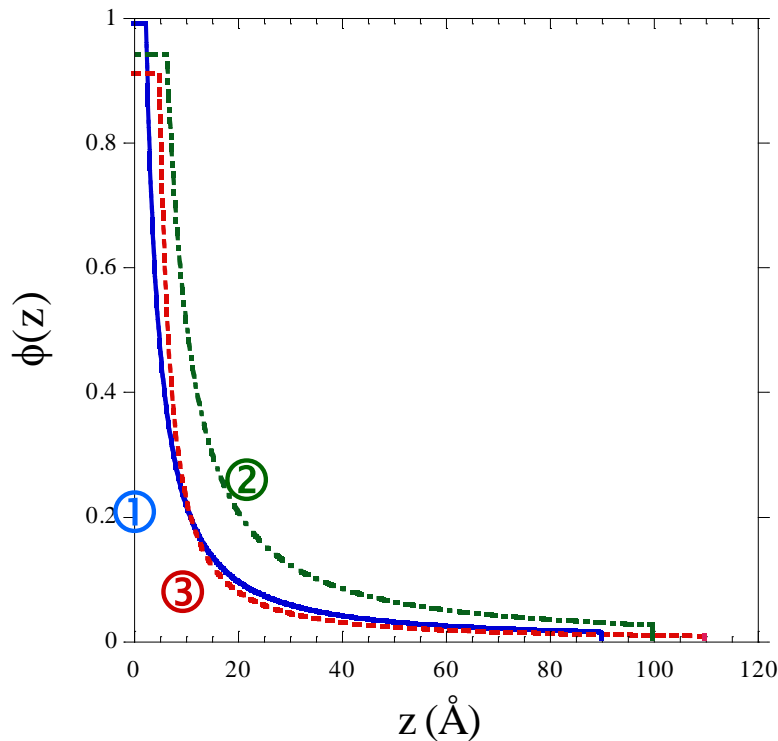
$\Gamma_p = 1\text{ mg/m}^2$



$T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\Gamma_p = 10\text{ mg/m}^2$

# Structure de la couche de PNIPAM adsorbée



## Conclusion de l'étude

**PNIPAM** à l'interface eau-air: adsorption forte et très sensible à la température

Augmentation de **température**  Adsorption du **PNIPAM**

Addition de **tensioactif**  Désorption du **PNIPAM**

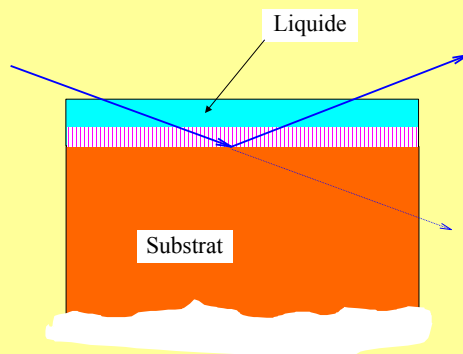


**Contrôle de la structure de la couche de polymère adsorbée avec  $C_{SDS}$  et Température**

# Interface solide/liquide

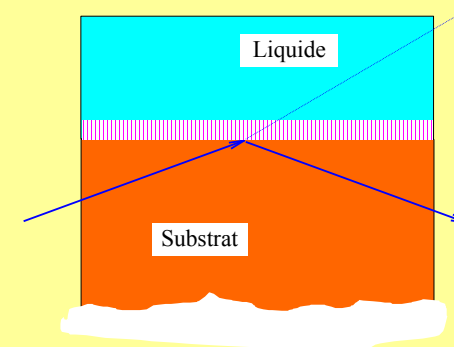
## Mesure à travers le liquide

(délicat car un contrôle rigoureux de l'épaisseur de liquide est indispensable)

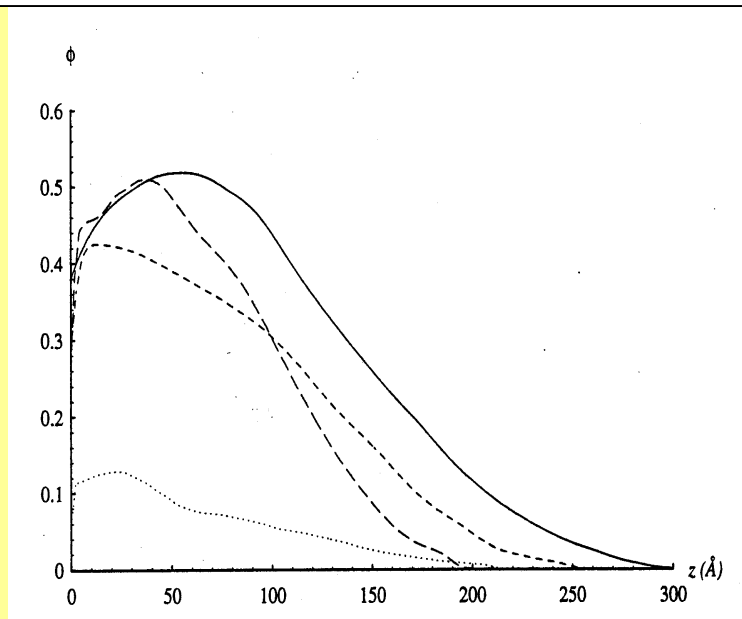


## Mesure à travers le substrat

(facile pour les neutrons à travers Si ou SiO<sub>2</sub>)



# Interface PDMS-I/PDMS-s



Profils de couches greffées de PDMSd d'épaisseur  $h_0$   
face à des fondus de PDMSh

.....  $h_0=30\text{\AA}$ ,  $mP=92000\text{g/mole}$

—  $h_0=96\text{\AA}$ ,  $mP=18000\text{g/mole}$

--  $h_0=65\text{\AA}$ ,  $mP=36000\text{g/mole}$

-----  $h_0=69\text{\AA}$ ,  $mP=92000\text{g/mole}$

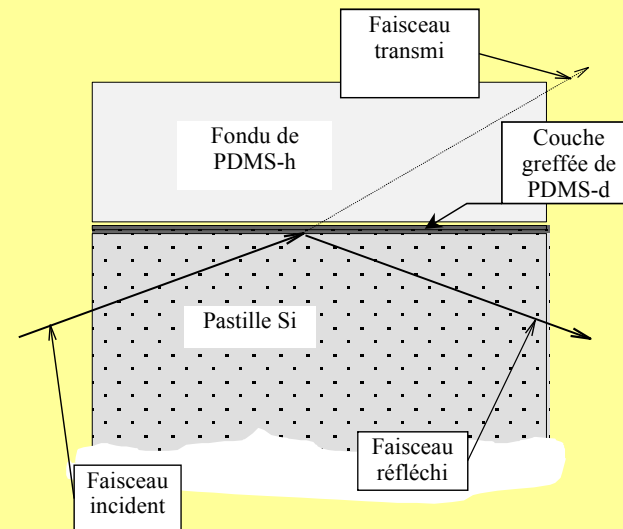
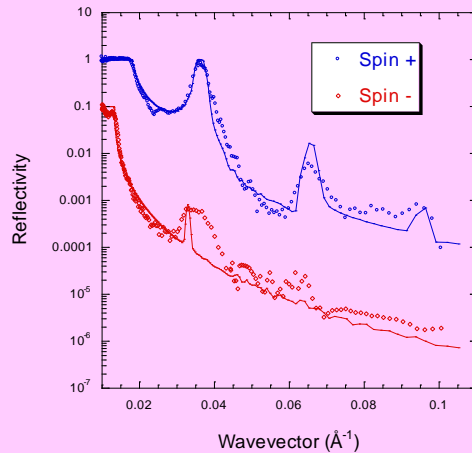


Schéma du montage utilisé

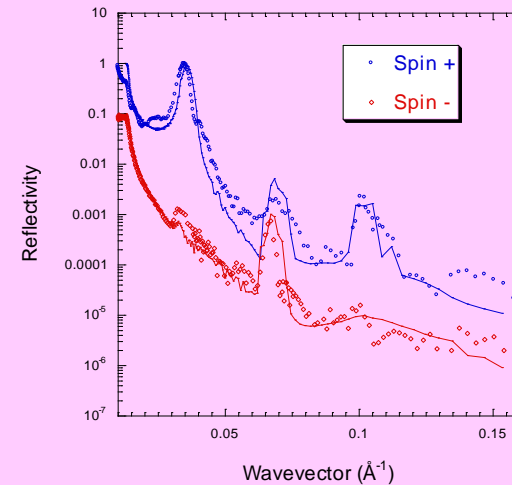
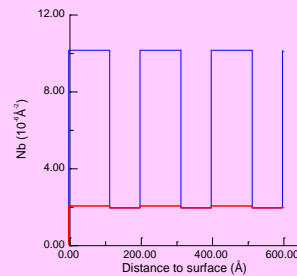


# Magnétisme

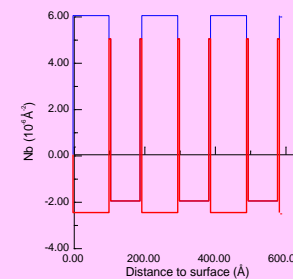
$$n_{\pm} = 1 - \frac{N}{2\pi} \lambda^2 (b \pm C\mu)$$



Multicouche Fe/Al



Multicouche Co/Ti



# Non spéculaire

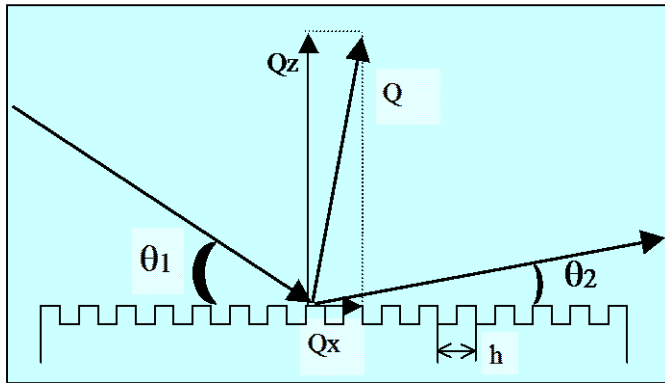
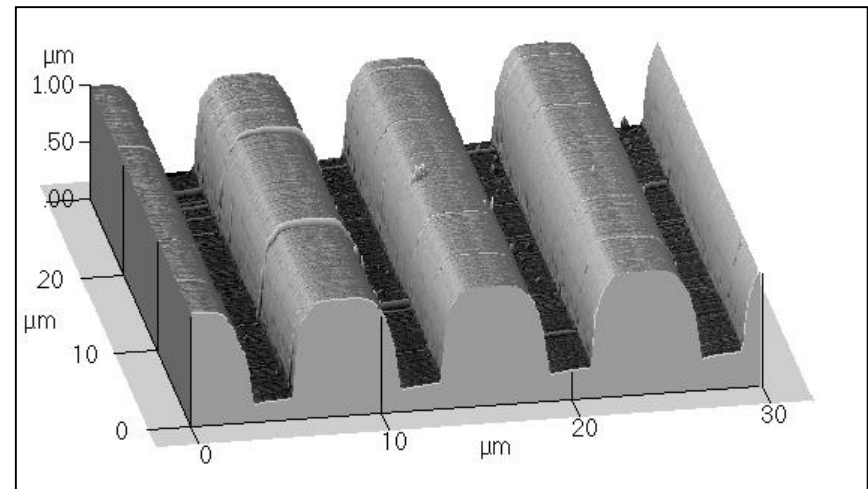
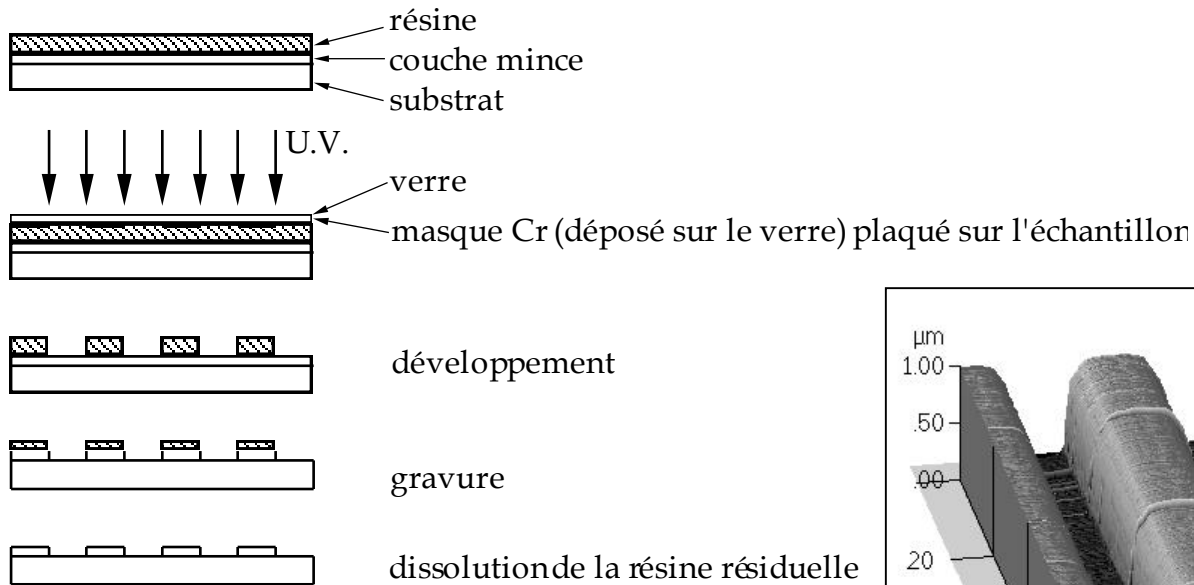


Schéma de mesure

Une composante du vecteur de diffusion est dans le plan.

- Domaines magnétiques
- Organisation de polymères en surface

# Réseaux gravés



# Réseaux gravés



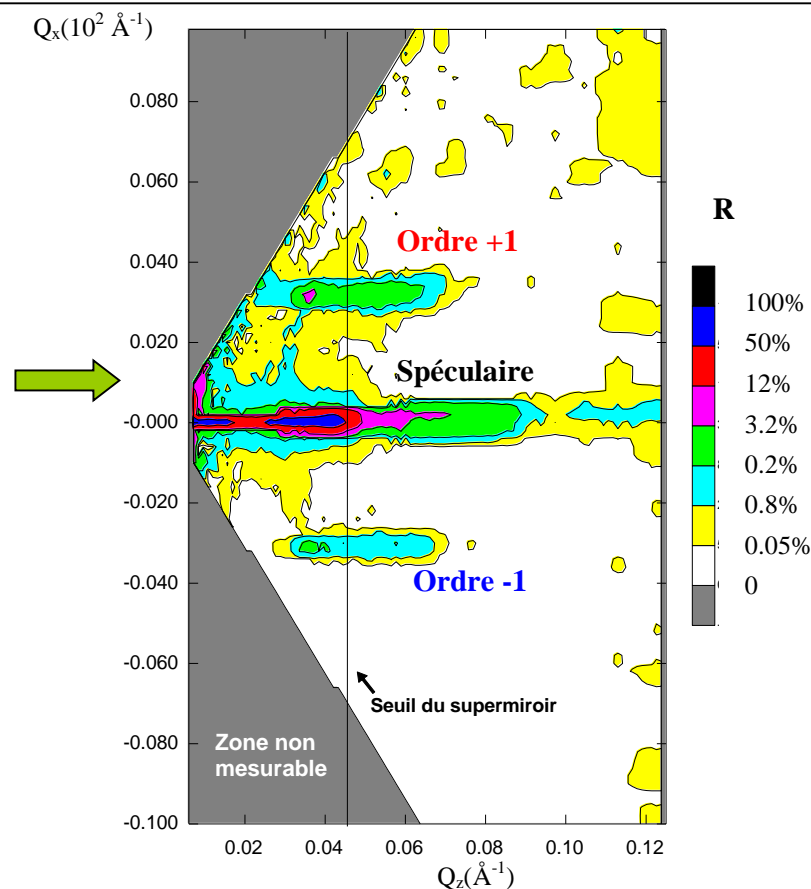
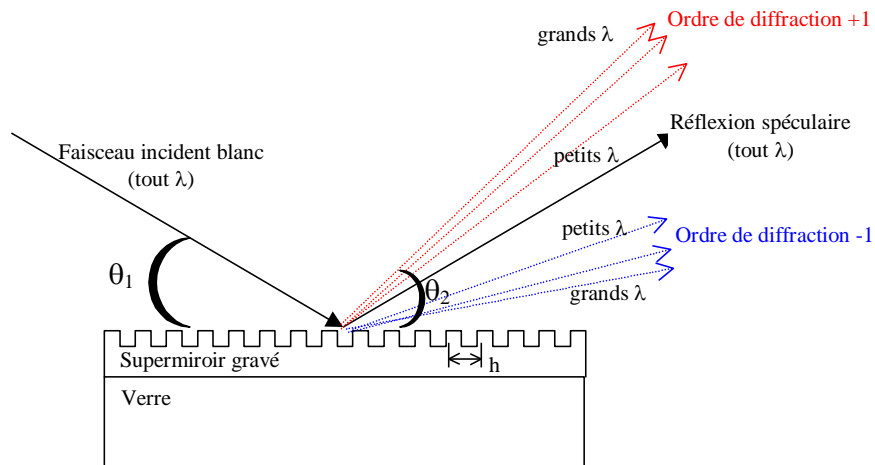
**Détecteur sensible  
en position X ou XY**

$h$  : pas du réseau ( $2 \mu\text{m}$ )

$\lambda$  : longueur d'onde

$$Q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$$

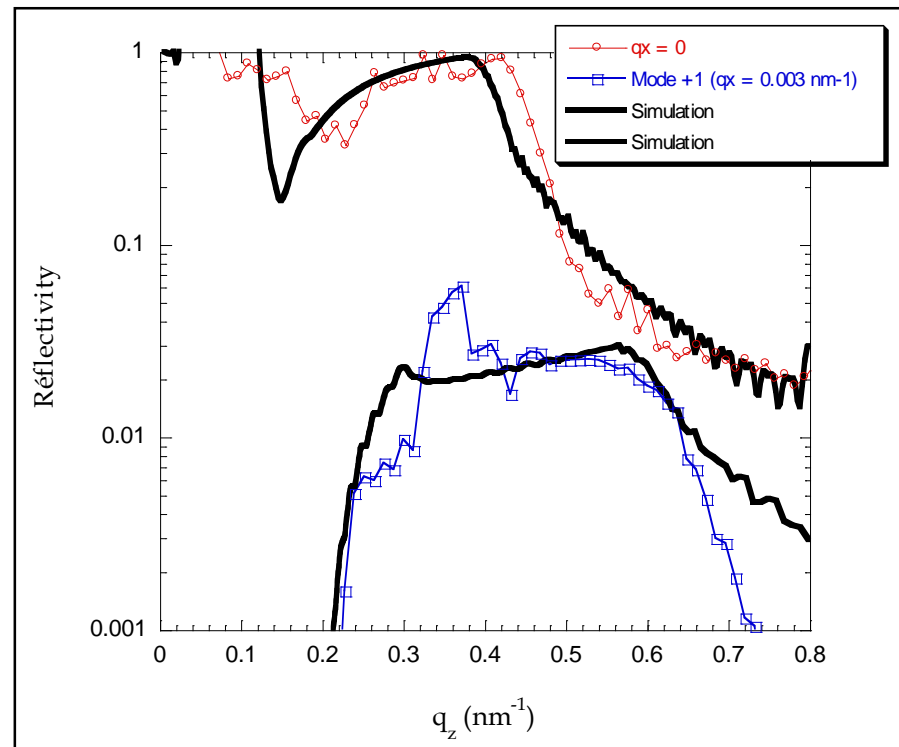
$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$$



# Simulations

Calcul de l'intensité  
diffractée dans les  
différents ordres possible

Calcul non encore  
quantitatif



# Conclusions

- Réflectivité neutrons et X : similaires

## *Spécificités neutrons*

- Substitution isotopique (H/D)
- Faible absorption
- Sensibilité au magnétisme