

## Table des matières

<b><i>In memoriam. Hommage à André Naudon</i></b> . . . . .	13
David BABONNEAU, Jean-Claude DESOYER, Philippe GOUDEAU, Jean GRILHÉ et Dominique THIAUDIÈRE	
<b>Avant-propos</b> . . . . .	17
René GUINEBRETIERE et Philippe GOUDEAU	
<b>Chapitre 1. Sources de rayons X et cohérence.</b> . . . . .	21
Sylvain RAVY	
1.1. Introduction. . . . .	21
1.2. Grandeurs physiques . . . . .	22
1.2.1. Brilliance d'une source . . . . .	22
1.2.2. Cohérence . . . . .	25
1.2.2.1. Quelques notions de théorie. . . . .	25
1.2.2.2. . . . et des exemples . . . . .	31
1.2.3. Relation entre brillance et cohérence . . . . .	34
1.3. Sources . . . . .	35
1.3.1. Sources de laboratoire . . . . .	35
1.3.2. Rayonnement synchrotron. . . . .	36
1.3.2.1. Aimant de courbure . . . . .	37
1.3.2.2. Onduleurs . . . . .	37
1.3.3. Lasers à électrons libres : LEL . . . . .	41
1.3.3.1. Cohérence longitudinale. . . . .	43
1.3.3.2. Cohérence spatiale . . . . .	44
1.3.4. Conclusion . . . . .	44
1.4. Bibliographie. . . . .	45

**Chapitre 2. Les rayons X aux petits angles . . . . . 49**Alain GIBAUD, Elvia Anabela CHAVEZ PANDURO, Thomas BEUVIER,  
Manuel FERNÁNDEZ MARTINEZ et Dag Werner BREIBY

2.1. Introduction. . . . .	49
2.2. La réflectivité des rayons X . . . . .	51
2.2.1. Principe de la réflectivité . . . . .	51
2.2.2. Comment déterminer la réflectivité . . . . .	52
2.2.2.1. L'indice de réfraction pour des ondes électromagnétiques X . . . . .	52
2.2.2.2. Calcul de la réflectivité d'un substrat . . . . .	52
2.2.2.3. Calcul de la réflectivité d'un matériau stratifié . . . . .	56
2.2.2.4. Exemples d'application . . . . .	58
2.2.2.5. Théorie cinématique . . . . .	60
2.3. La diffusion centrale . . . . .	62
2.3.1. Principe de la technique . . . . .	62
2.3.2. Rappels sur la diffusion . . . . .	65
2.3.3. Système dilué . . . . .	69
2.3.4. Système dilué de particules sphériques . . . . .	70
2.3.4.1. Expression du facteur de forme . . . . .	70
2.3.4.2. Comportements asymptotiques. . . . .	72
2.3.5. Régime de Guinier . . . . .	72
2.3.6. Exemples de systèmes non dilués . . . . .	73
2.3.6.1. Phases micellaires et cristallines de tensioactifs. . . . .	73
2.3.6.2. Particules poreuses de $\text{CaCO}_3$ . . . . .	76
2.4. La diffusion en incidence rasante . . . . .	79
2.4.1. Principe de la technique . . . . .	79
2.4.2. Méthode de calcul. . . . .	79
2.5. Conclusion . . . . .	82
2.6. Remerciements. . . . .	83
2.7. Bibliographie. . . . .	83

**Chapitre 3. L'EXAFS : une technique synchrotron d'ordre local . . . . . 85**

Pierre LAGARDE et Valérie BRIOIS

3.1. Introduction. . . . .	85
3.2. L'EXAFS : dérivation de la formule . . . . .	90
3.2.1. Formulation générale du coefficient d'absorption . . . . .	90
3.2.1.1. Particule libre dans un potentiel constant. . . . .	93
3.2.1.2. Particule interagissant avec un potentiel sphérique. . . . .	93
3.2.1.3. Potentiel de <i>muffin tin</i> . . . . .	94
3.2.2. La formule de l'EXAFS . . . . .	95
3.2.3. Compléments au modèle précédent et discussion . . . . .	99

3.2.3.1. Libre parcours moyen élastique du photoélectron. . . . .	99
3.2.3.2. Influence du désordre . . . . .	100
3.2.3.3. Déphasages. Utilisation de la transformée de Fourier . . . . .	102
3.2.3.4. Règles de sélection. . . . .	104
3.2.3.5. Effet de la polarisation. Les seuils L . . . . .	104
3.2.4. Techniques d'analyse. . . . .	105
3.3. Expression générale du coefficient d'absorption : modèle physique de la diffusion multiple. . . . .	108
3.3.1. Expression du coefficient d'absorption . . . . .	112
3.3.2. Principes des calculs . . . . .	113
3.3.2.1. <i>Full Multiple Scattering</i> . . . . .	113
3.3.2.2. La décomposition en chemins . . . . .	115
3.3.2.3. Autres approches du calcul du coefficient d'absorption . . . . .	118
3.3.3. Un exemple « pédagogique » : le seuil K du métal dans divers complexes MO <sub>6</sub> . . . . .	119
3.4. Problèmes expérimentaux . . . . .	121
3.5. Spécificités de la technique . . . . .	122
3.5.1. Sélectivité . . . . .	122
3.5.2. Utilisation de la polarisation du champ électrique. . . . .	123
3.5.3. Quelques caractéristiques expérimentales. . . . .	123
3.5.4. Importance de l'ordre local, précision des résultats . . . . .	124
3.5.5. Tendances actuelles du développement de la technique . . . . .	125
3.6. Quelques exemples . . . . .	125
3.6.1. Films de ZnO dopés indium : utilisation de la polarisation . . . . .	125
3.6.2. Un exemple d'étude de dynamique d'une réaction : nanoparticules de ZnO . . . . .	127
3.6.3. Utilisation de la microfocalisation : étude sous haute pression de ZnO dopé Mn . . . . .	129
3.7. Conclusion . . . . .	129
3.8. Bibliographie. . . . .	131
<b>Chapitre 4. La tomographie X en 2012 : état de l'art et évolution . . . . .</b>	<b>135</b>
Christian THIERRY	
4.1. Introduction. . . . .	135
4.2. Principe de l'interaction rayonnement-matière . . . . .	137
4.3. Principe d'acquisition d'une image tomographique . . . . .	138
4.4. Rappels sommaires de quelques étapes mathématiques du calcul de reconstruction des images . . . . .	139
4.5. Reconstructions à données limitées. . . . .	141
4.6. Domaines d'application de la tomographie . . . . .	143

4.7. Artefacts de reconstruction. . . . .	147
4.8. Les installations de tomographie X. . . . .	151
4.9. Capacités comparées des diverses techniques de tomographie sur le marché. . . . .	152
4.9.1. La nanotomographie . . . . .	152
4.9.2. La microtomographie. . . . .	153
4.9.3. La tomographie classique . . . . .	153
4.9.4. La tomographie haute énergie. . . . .	154
4.9.5. La tomographie par contraste de phase . . . . .	154
4.10. L'archivage des données . . . . .	156
4.10.1. Lisibilité de l'information . . . . .	156
4.10.2. Stabilité de l'information. . . . .	156
4.10.3. Traçabilité de l'information . . . . .	157
4.11. Conclusion . . . . .	157
4.12. Bibliographie . . . . .	158
<b>Chapitre 5. Etudes structurales des états ordonnés complexes en science des matériaux. . . . .</b>	<b>159</b>
Olivier PÉREZ	
5.1. Introduction. . . . .	159
5.2. Structures aperiodiques et formalisme des superespaces . . . . .	160
5.2.1. Préambule . . . . .	160
5.2.2. Rappels sur l'état cristallin et les aperiodicités. . . . .	161
5.2.3. Les phases modulées . . . . .	162
5.2.4. Le formalisme des superespaces . . . . .	164
5.2.4.1. Indexation du diagramme de diffraction . . . . .	164
5.2.4.2. Construction d'une structure périodique : le supercristal . . . . .	165
5.2.4.3. Modélisation de la structure modulée. . . . .	168
5.2.4.4. Symétrie et superespace . . . . .	170
5.2.4.5. Facteur de structure et densité électronique . . . . .	175
5.2.4.6. Du supercristal au cristal réel. . . . .	175
5.3. L'ordre caché. . . . .	177
5.3.1. Une structure modulée incommensurable simple. . . . .	177
5.3.2. Un oxyde lamellaire à structure désaccordée : $[\text{Bi}_{0,87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,82}$ . . . . .	182
5.4. Le désordre imparfait . . . . .	186
5.5. Conclusion . . . . .	194
5.6. Bibliographie . . . . .	194

## **Chapitre 6. Matériaux conducteurs par ions oxyde : relations structures-propriétés** . . . . . 197

Rose-Noëlle VANNIER

6.1. Introduction. . . . .	197
6.2. Conducteurs par ions oxyde : de la découverte aux applications . . . . .	198
6.3. Défauts ponctuels, notation de Kröger Vink . . . . .	200
6.4. La zircone stabilisée à l'yttrium et les phases dérivées de l'oxyde de bismuth . . . . .	201
6.5. Electrolytes solides de pile SOFC actuellement étudiés. . . . .	206
6.6. Apport de la diffraction pour la caractérisation de conducteurs par ions oxyde : exemple de $Ba_2In_2O_5$ . . . . .	209
6.6.1. $Ba_2In_2O_5$ : formes allotropiques et étude par thermodiffraction X . . . . .	209
6.6.2. $Ba_2In_2O_5$ : mise en évidence de solutions solides par diffraction X . . . . .	211
6.6.3. Complémentarité diffraction des rayons X – Diffraction des neutrons . . . . .	213
6.6.4. Apport de la spectroscopie d'absorption X pour la détermination d'environnement local : application au vanadium et au tungstène dans $Ba_2In_2O_5$ . . . . .	216
6.6.5. Comportement des phases en température – Relations structures-propriétés. . . . .	221
6.6.5.1. Description anharmonique de l'agitation thermique . . . . .	221
6.7. Conclusion . . . . .	225
6.8. Bibliographie. . . . .	225

## **Chapitre 7. Peut-on expliquer et prévoir les textures de recristallisation à partir de la caractérisation de l'état déformé ?** . . . . . 231

Brigitte BACROIX

7.1. Introduction. . . . .	231
7.2. Les différents types de recristallisation et les mécanismes fondamentaux. . . . .	233
7.3. L'énergie stockée . . . . .	237
7.3.1. Définition. . . . .	237
7.3.2. Détermination expérimentale . . . . .	239
7.3.3. Validation . . . . .	244
7.4. Prise en compte dans la modélisation de la recristallisation . . . . .	245
7.5. Quelques difficultés qui persistent . . . . .	247

7.6. Conclusion . . . . .	250
7.7. Remerciements . . . . .	251
7.8. Bibliographie . . . . .	251

**Chapitre 8. Applications des rayons X pour l'étude  
des contaminants métalliques dans l'environnement . . . . . 255**

Géraldine SARRET

8.1. Introduction . . . . .	255
8.2. Préparation des échantillons . . . . .	256
8.3. Localisation des éléments par microfluorescence X . . . . .	257
8.4. Techniques pour l'étude de la spéciation des éléments . . . . .	258
8.4.1. La microdiffraction des rayons X . . . . .	258
8.4.2. La spectroscopie d'absorption des rayons X . . . . .	258
8.4.3. La microscopie X en transmission à balayage (STXM) . . . . .	258
8.5. Exemple 1 : étude de biominéraux par $\mu$ XRF, $\mu$ XRD, $\mu$ XANES et $\mu$ EXAFS . . . . .	259
8.6. Exemple 2 : étude de calcite contenant du sélénium par microscopie électronique et spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) . . . . .	267
8.7. Conclusion . . . . .	274
8.8. Bibliographie . . . . .	274

**Index . . . . . 277**