

Avant-propos

Ce volume 5 de la série d'ouvrages « Rayons X et Matière » s'inscrit dans la continuité des précédents. Il s'agit, comme nous en avons pris maintenant l'habitude depuis une dizaine d'années, de présenter dans un ensemble cohérent de chapitres différents aspects de l'étude de la matière condensée au moyen de l'interaction entre les rayons X et cette matière. Le contenu de chacun de ces chapitres correspond à une conférence invitée qui a été présentée à l'occasion de la tenue du congrès Rayons X et Matière en décembre 2013 à Nantes. Ils comportent en moyenne de trente à quarante pages, et jusqu'à soixante pages pour l'un d'entre eux, et ont été rédigés avec le souci central de proposer une approche pédagogique destinée tout autant aux spécialistes, qui pourront s'y appuyer pour, par exemple, illustrer des portions de cours, qu'aux étudiants, aux ingénieurs ou aux chercheurs intéressés à connaître un domaine dont ils ne sont que peu familiers. Cet ouvrage comporte huit chapitres. Il débute par des considérations de principe décrivant la diffusion des rayons X et s'étend jusqu'à des applications particulières, en passant par la description de certaines méthodes expérimentales spécifiques.

Très peu de temps après la découverte du phénomène de diffraction des rayons X par les cristaux, les chercheurs ont utilisé les rayons X pour comprendre l'organisation interne de la matière à l'échelle interatomique. Les mesures concrètes du signal diffracté ont très vite montré que si l'essentiel de l'intensité est, lorsqu'il s'agit d'étudier des cristaux, concentré dans les pics de Bragg, l'interaction des rayons X avec les cristaux réels conduit à l'apparition d'un signal plus ou moins important : localisé entre ces pics de Bragg, parfois étendu dans l'ensemble de l'espace réciproque, ou parfois localisé dans certaines zones de cet espace ; on parle de diffusion diffuse. D'une manière générale, ce signal de diffusion est lié à la présence d'écarts à la perfection des cristaux décrite dans le cadre de la cristallographie géométrique ; on parle alors de défauts. Il faut noter que même dans un cristal parfait, on observe un certain désordre associé à l'agitation thermique des atomes. Les auteurs du chapitre 1

nous invitent à revisiter ce concept de diffusion diffuse dans le cadre général de l'étude des transitions de phase présentées selon l'approche académique de Lev Landau. Le formalisme nécessaire est introduit dans une première partie, dans laquelle la diffusion diffuse est abordée sous l'angle de son lien avec la nature du désordre, qui peut être de première ou de deuxième espèce selon qu'il rompt ou non l'ordre à grande distance. La deuxième partie de ce chapitre est une illustration expérimentale des concepts exposés précédemment. Elle concerne la description de résultats obtenus au travers de cette approche sur les évolutions structurales de composés d'inclusion d'alcanes dans l'urée.

Si, comme nous venons de le voir, l'analyse de la distribution d'intensité diffusée au voisinage ou entre les pics de Bragg peut être très informative sur l'étude des processus d'apparition de désordre liés parfois à des phénomènes de transition de phase, on sait, depuis la fin des années 1930, et en particulier les travaux d'A. Guinier, que le signal de diffusion autour du faisceau transmis au travers de l'échantillon est le reflet de l'organisation interne de la matière, à l'échelle cette fois-ci nanométrique. Il s'agit bien sûr d'un certain type de diffusion diffuse, mais on parle dans ce cas particulier de diffusion centrale des rayons X (DCRX), puisque celle-ci est localisée au centre de l'espace réciproque. Certains auteurs, plus enclins à présenter ces concepts dans l'espace direct, parlent de diffusion aux petits angles, et c'est cette expression qui est retenue en anglais (*Small Angle X-ray Scattering* : SAXS). À la fin du siècle dernier, des chercheurs ont imaginé d'utiliser cette approche pour sonder le voisinage de la surface des échantillons. Ils ont alors réalisé l'expérience en irradiant l'échantillon sous une incidence faible ; la « diffusion centrale sous incidence rasante » était née. Signe des temps, c'est sous son acronyme anglais (*Grazing Incidence Small-angle X-ray Scattering* : GISAXS) que cette approche est connue. L'auteur du chapitre 2, spécialiste de ce domaine et l'un des héritiers scientifiques directs de celui qui a introduit cette approche dans la communauté scientifique en France (voir « Hommage à A. Naudon » dans *Rayons X et Matière 4*, publié par ISTE Editions), nous rappelle dans un premier temps les notions de réflexion et réfraction des rayons X, puis présente, dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue, le formalisme utilisé classiquement pour étudier ce signal de diffusion centrale sous incidence rasante. La deuxième partie de ce chapitre 2 concerne des illustrations expérimentales des possibilités de cette approche. L'auteur y traite successivement de l'étude de cavités nanométriques dans la partie superficielle de monocristaux de silicium, de la caractérisation d'assemblées de nanoparticules incluses dans des couches minces ou encore de la croissance auto-organisée de nanoparticules à la surface de substrats nanostructurés.

La plupart des objets qui nous entourent, que nous fabriquons ou utilisons, sont constitués de matériaux qui, lorsqu'ils sont cristallisés, sont en fait polycristallins. Il

existe bien sûr des exceptions tout à fait notables, comme les monocristaux de silicium pour la microélectronique ou les monocristaux de quartz qui font battre le temps à nos montres, mais le plus souvent, lorsque nous rencontrons des cristaux, ils sont nombreux et étroitement associés entre eux. Qu'il s'agisse de métaux, de céramiques ou encore de polymères, l'échelle de taille des cristaux au sein de ces différents types de matériaux est typiquement de l'ordre de grandeur du micron, ou plus petite. La comparaison de cette taille avec celle des faisceaux classiques de rayons X, qui est, elle, millimétrique, montre qu'à l'évidence, l'étude par diffraction des rayons X de matériaux polycristallins consiste pour l'essentiel à mesurer le signal diffracté simultanément par un très grand nombre de cristaux. De 1916, date de la réalisation de la première expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon polycristallin, à quasiment la fin du XX^e siècle, la plupart des études de ce type ont donc consisté à irradier l'échantillon avec un faisceau monochromatique et à mesurer la distribution angulaire d'intensité diffractée par plusieurs milliers, parfois plusieurs millions, de cristaux à la fois. L'avènement de sources de rayons X aptes à fournir des faisceaux de section micrométrique, et même, plus récemment, de quelques centaines ou même dizaines de nanomètres, a remis en cause ce paradigme. Il devient possible d'étudier, par diffraction des rayons X, le signal de diffraction, cristal par cristal, au sein d'un échantillon polycristallin. Il s'agit alors, dans une approche très similaire à celle utilisée en microscopie électronique, de cartographier pas à pas la microstructure de l'échantillon. L'une de ces nouvelles méthodes concerne l'étude du signal de diffraction d'un microfaisceau parfaitement polychromatique. On observe, pour chaque cristal irradié, un diagramme de Laue, et l'on parle de « microdiffraction Laue ». La mesure précise de la position des taches de Laue permet en principe de déterminer tout à la fois l'orientation du cristal concerné et les éventuelles déformations des mailles cristallines qui le composent. En balayant pas à pas l'échantillon, il est alors possible de réaliser de réelles cartographies d'orientation et de déformation, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Les auteurs du chapitre 3 sont spécialistes de cette approche, qu'ils mettent en œuvre sur un instrument localisé sur la ligne BM32 de l'ESRF. Ils nous montrent dans ce chapitre très complet comment l'association d'un équipement dédié, unique en Europe, et d'un outil versatile de traitement des données permet en particulier d'appréhender le couplage entre diffraction locale et micromécanique.

Les sources de rayonnement synchrotron émettent des photons dans une très large plage d'énergie, qui s'étend de l'infrarouge au rayonnement γ . Bien sûr, selon les zones considérées dans l'anneau de stockage et l'usage ou non d'éléments d'insertion, l'intensité des faisceaux émis dans telle ou telle gamme d'énergie sera différente. Cependant, l'intensité de ces faisceaux est telle qu'ils peuvent être mis en œuvre concrètement pour caractériser la matière, quelle que soit leur énergie. Dans ce contexte, depuis quelque temps, des études de diffraction des rayons X utilisant des

faisceaux d'énergie élevée – on parle parfois de « rayons X durs » ; cette énergie peut atteindre plusieurs centaines de kiloélectronvolts (keV) – se sont développées. Les auteurs du chapitre 4 s'intéressent à cette nouvelle possibilité, et ils montrent, dans une approche de métallurgistes des matériaux, comment l'on peut mettre en œuvre l'usage de ces faisceaux pour étudier des métaux par diffraction des rayons X. Le premier avantage de l'utilisation de faisceaux à haute énergie est la possibilité de sonder la matière sur une grande profondeur, et les auteurs montrent que l'on peut ainsi accéder à des informations véritablement représentatives du volume de l'objet concerné. La première partie de ce chapitre est consacrée à des aspects instrumentaux. Plusieurs sources de rayonnement synchrotron à travers le monde sont équipées d'éléments d'insertion, « wiggler » ou « onduleur », qui permettent de produire des faisceaux polychromatiques avec une bande passante à haute énergie. Lorsque les études sont réalisées en dispersion angulaire, l'utilisation de faisceaux monochromatiques de haute énergie permet de réduire considérablement la plage angulaire à explorer. Les diagrammes d'anneaux de Debye-Scherrer sont directement enregistrés sur des détecteurs bidimensionnels. Cela réduit considérablement les durées nécessaires aux mesures et permet par ailleurs de visualiser directement des effets de texture. Le développement de nouveaux détecteurs solides résolus en énergie rend d'autre part possible la réalisation de telles sources des mesures en dispersion d'énergie. La partie principale de ce chapitre concerne la description d'un certain nombre d'études par diffraction des rayons X, qui abordent, sous différents aspects, les relations entre microstructure et propriétés mécaniques de matériaux d'intérêt métallurgique, les méthodes proposées ayant en commun le fait d'utiliser des photons de haute énergie. Un très grand nombre de références bibliographiques est mentionné par les auteurs, et le lecteur pourra donc aisément trouver des informations complémentaires détaillées sur tel ou tel aspect.

La connaissance de la structure interne de la Terre s'appuie très largement sur la détermination des différentes phases cristallines que l'on rencontre en fonction de la profondeur considérée. La température au centre de la Terre atteint 6 000 K, tandis que la pression est de 365 GPa. C'est durant la décennie actuelle qu'il est devenu possible d'étudier à l'aide des rayons X, notamment par diffraction, le comportement de la matière à des pressions et températures qui atteignent ces valeurs extrêmes. Il est donc dorénavant possible de reproduire, au voisinage de sources de rayons X, l'ensemble de la gamme de pression et de température qui correspond aux conditions rencontrées de la surface de la Terre à son centre. L'auteur du chapitre 5 nous rappelle tout d'abord que la description de la Terre par un ensemble de couches concentriques successives est toujours le modèle en vigueur. Ce chapitre est donc une présentation très structurée de la nature cristalline des phases et des transitions associées, que l'on rencontre dans les différentes couches constituant notre planète. Les frontières entre les différentes couches se caractérisent par de brusques modifications de la propagation des ondes

sismiques, et l'un des enjeux de ces études est de comprendre la nature minéralogique de ces zones de transition. Plus la zone considérée est éloignée de la surface, plus le nombre de minéraux différents que l'on rencontre est faible, et le noyau central est essentiellement constitué de fer. L'auteur consacre donc la dernière partie de ce chapitre à la description des différents états du fer et de ses alliages dans ces conditions extrêmes.

Le chapitre 6 concerne lui aussi les géosciences, mais il s'agit de tout autre chose que ce qui est décrit dans le chapitre précédent. L'auteur s'intéresse ici à la composition élémentaire des roches que l'on trouve à la surface de la Terre, et ce chapitre porte sur la détermination de ces compositions à l'aide de mesures de fluorescence X. Les premiers paragraphes concernent des rappels sur le phénomène de fluorescence des rayons X lui-même, et les suivants sont consacrés à la description des dispositifs classiques utilisés pour réaliser ce type de mesure. L'auteur s'intéresse ensuite à la description des fondements théoriques qui permettent la mesure quantitative de la présence de tel ou tel élément au sein d'un matériau donné. Les équations de base sont présentées et les approximations classiquement réalisées sont exposées. La deuxième partie de ce chapitre est constituée d'illustrations expérimentales qui concernent l'étude de matériaux minéraux. L'auteur présente en premier lieu des mesures sur site géologique, réalisées par conséquent à l'aide d'appareillages portatifs. Les méthodologies de mesure et d'exploitation des données sont exposées dans une approche de travaux pratiques réalisés par des étudiants. L'auteur poursuit son propos en décrivant ensuite des mesures menées en laboratoire sur une coupe minéralogique. Il présente alors la démarche qui permet d'obtenir des cartographies des éléments chimiques qui constituent ce minéral. Le chapitre se termine par une description des mesures réalisées à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron. L'accent est mis ici sur la possibilité de sonder la matière avec un faisceau de rayons X submicrométrique.

L'amélioration globale du niveau de vie et la croissance démographique induisent un accroissement continu de la demande en énergie. L'un des aspects cruciaux pour nos sociétés concerne donc la conversion d'énergie. Lorsqu'il s'agit d'énergie électrique, le problème du stockage est lui aussi essentiel. C'est dans ce contexte que se développe depuis au moins deux décennies une activité toujours plus importante sur la conception et la compréhension du fonctionnement de batteries. Une part essentielle de cette activité porte sur la compréhension des relations entre les propriétés électrochimiques des phases cristallines mises en œuvre et leur structure cristalline. C'est cette problématique qui constitue le cœur du chapitre 7. Les auteurs montrent comment la description fine de la structure des hydrures ou des oxydes complexes utilisés comme électrode permet de comprendre les mécanismes de transport de charge électrique. Depuis quelques années, plusieurs équipes de recherche, et en particulier le groupe qui a rédigé ce chapitre, ont mené des mesures de diffraction des rayons X *operando* en suivant les évolutions

structurales durant un processus de charge ou de décharge de la batterie. Cette approche est illustrée ici par des études de diffraction des rayons X menées à l'aide de sources de rayonnement synchrotron, mais aussi sur des montages de diffraction de laboratoire.

Si le chapitre 7 porte sur le stockage d'électricité, le chapitre 8 concerne lui la production d'électricité, et cela plus particulièrement à partir de réactions nucléaires. L'oxyde d'uranium ou les oxydes mixtes uranium-plutonium qui constituent le combustible nucléaire sont utilisés sous forme de pastilles empilées au sein des réacteurs. Ces pastilles doivent être confinées dans des gaines qui les séparent du fluide caloporteur. Dans les réacteurs actuels, ces gaines sont en alliage de zirconium, et dans les réacteurs de quatrième génération, elles seront constituées d'aciers renforcés par des dispersions de nanoparticules d'oxyde. Dans les deux cas, la tenue mécanique de ces gaines est un aspect critique qui doit être garanti par l'exploitant, depuis l'insertion dans le réacteur jusqu'à la fin de l'utilisation du combustible. Sous l'effet de l'eau qui entoure les gaines en alliage de zirconium, celles-ci s'oxydent, et l'on trouve donc en surface de la zircone. Les transitions de phases de cet oxyde peuvent être associées à de fortes variations de volume, et ainsi à la génération de contraintes qui peuvent entraîner la formation de fissures, avec *in fine* la rupture des gaines. Les auteurs de ce chapitre 8 étudient depuis de nombreuses années ces processus complexes de couplage entre oxydation et fragilisation mécanique. Après une présentation synthétique du fonctionnement des réacteurs, ils développent ici une revue de ces travaux menés pour une large part à l'aide de mesures de diffraction des rayons X. Au sein des réacteurs de quatrième génération, l'énergie des neutrons produits est beaucoup plus élevée ; on parle de réacteur « à neutrons rapides ». Dans ces conditions, la traversée de la paroi de la gaine n'est plus un problème, et les gaines sont donc en acier. Par contre, l'irradiation très forte conduit à un gonflement de ces aciers, source potentielle de ruptures. Ce gonflement peut être évité en créant au sein de ces aciers des dispersions de nanoparticules d'oxyde ; on parle alors « d'aciers ODS ». Les auteurs consacrent la deuxième partie de ce chapitre à une présentation des études par diffraction des rayons X de la texture, de la présence de contraintes résiduelles et des mécanismes de précipitation de phases au sein de ces aciers ODS fortement irradiés.

Avertissement

Les coordonnateurs ont pris la liberté de corriger certains chapitres du livre, le plus souvent sur la forme, mais aussi parfois sur le fond, une mention étant dans ce dernier cas inscrite en note de bas de page de la première page des chapitres concernés.

René GUINEBRETIERE,
Philippe GOUDEAU