

Avant-propos

Nous poursuivons avec ce volume 6, la série des ouvrages *Rayons X et Matière* publiés à partir des contenus des conférences invitées présentées lors des dernières éditions du congrès du même nom. Les différents chapitres ont donc été rédigés par des spécialistes de différents domaines, notamment de l'interaction entre les rayons X et la matière condensée ou encore d'un champ particulier de science des matériaux. L'objectif de cet ensemble cohérent de contributions est de fournir une synthèse de différentes approches actuelles. Résolument écrits dans un souci pédagogique, ces différents chapitres présentent pour certains des descriptions très poussées et pour d'autres des visions plus horizontales, mais dans tous les cas, il s'agit de proposer des informations utiles tant aux chercheurs qu'aux ingénieurs soucieux de découvrir l'état de l'art dans le domaine qui les intéresse.

De façon semblable à plusieurs autres volumes de la série d'ouvrages *Rayons X et Matière*, ce sixième volume débute par un chapitre qui concerne les sources de rayons X. Il s'agit plus particulièrement ici de présenter l'évolution qu'a connue récemment l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) avec la mise en place, achevée fin 2019, d'une nouvelle machine qui permet la production d'une source extrêmement brillante (EBS, *Extremely Brilliant Source*). Les auteurs de ce chapitre se sont attachés à décrire les évolutions majeures apportées par cette nouvelle source en présentant en particulier les notions fondamentales de physique qui ont présidé à sa conception. Le lecteur trouvera là les équations clés qui permettent de comprendre d'où vient ce fantastique gain de brillance. La deuxième partie de ce chapitre porte sur les conséquences de ce gain et les opportunités qu'il offre pour les utilisateurs. Les auteurs ont distingué les situations selon que les lignes de lumières utilisent une section droite équipée d'un élément d'insertion (onduleur ou *wiggler*) ou des sections courbes associées à un aimant de courbure. Dans la dernière partie, un focus sur le cas particulier des lignes synchrotron opérées dans le cadre du Collaborating Research Group (CRG) français est proposé.

Les trois chapitres suivants concernent la description de méthodes avancées de caractérisation des matériaux. La dernière décennie a été le théâtre d'une explosion des mesures de tomographie aux rayons X. Il s'agit, par des mesures de radiographie intrinsèquement bidimensionnelles, de reconstituer une information tridimensionnelle qui rend compte de la microstructure interne des objets étudiés. Le chapitre 2 est consacré à la description de cette méthode d'étude de la matière condensée. L'auteur y donne les équations et principes de base et présente la démarche expérimentale et les difficultés rencontrées. La tomographie conventionnelle est basée sur l'absorption différentielle des rayons X par la matière. Dans la dernière partie de ce chapitre, l'auteur présente des approches alternatives où l'origine du contraste est liée à d'autres types d'interaction entre les rayons X et l'objet étudié.

Parallèlement à ces avancées majeures en tomographie, la diminution continue de la taille des faisceaux de rayons X disponibles autour des sources synchrotron permet dorénavant de cartographier des échantillons avec des résolutions spatiales de l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres. Il s'agit de fait de méthodes qui relèvent de la microscopie aux rayons X. Différentes déclinaisons de cette approche sont présentées dans le chapitre 3. Un accent est en particulier mis sur l'étude de matériaux fortement hétérogènes, naturels ou synthétiques, dont les cartographies de composition, mais aussi structurales, peuvent dorénavant être déterminées à cette échelle très largement submicrométrique.

Le chapitre 4 est quant à lui consacré à la description des avancées en matière de mesure de diffraction dans des environnements de très haute pression. Les différents dispositifs disponibles, là encore essentiellement autour de sources de rayonnement synchrotron, sont présentés et les auteurs mettent ensuite l'accent sur l'étude, dans ces conditions extrêmes de plusieurs dizaines, et même centaines, de gigapascals (GPa), de matériaux polycristallins. Une approche spécifique permettant l'étude simultanée, mais individualisée, du comportement d'un grand nombre de cristaux, est présentée. Compte tenu des pressions considérées, les illustrations expérimentales proposées relèvent très largement des sciences de la Terre.

Les cinq chapitres suivants abordent chacun une problématique de science des matériaux différente. Il s'agit pour les auteurs de montrer comment l'utilisation des rayons X permet d'éclairer un champ scientifique donné. Plusieurs types d'interaction entre les rayons X et la matière condensée sont mis à profit. Le sujet central est à chaque fois le type de matériaux ou le champ dans lequel ils sont mis en œuvre.

Dans cette approche, le chapitre 5 est consacré à l'étude de la matière molle par diffusion des rayons X. Les composés polymériques dont il s'agit présentent d'une manière générale un ordre à courte distance qui induit des variations locales de densité à une échelle mésoscopique. La diffusion centrale des rayons X, ou diffusion aux petits angles et tout à

fait adaptée à l'étude de cette organisation à l'échelle nanométrique. Les polymères concernés présentent aussi un certain ordre à grande distance, mais les forces de liaison associées sont faibles et les cristaux concernés sont donc fortement désordonnés. La réalisation de mesures couplées de diffusion centrale et de diffraction à l'aide en particulier de montages équipés de deux détecteurs, placés près ou loin de l'échantillon, permet d'enregistrer simultanément les signaux de diffusion et de diffraction. Après une présentation des équations de base qui permettent d'interpréter les signaux mesurés, l'auteur illustre la richesse de l'approche proposée par l'étude de polyfluorures de vinylidène. La structure de ces matériaux, dits semi-cristallins, est typiquement multi-échelle et anisotrope. L'application d'une contrainte mécanique ou d'une variation de température induit des modifications de cette structure complexe et l'auteur nous montre comment le couplage du signal de diffusion mesuré aux grands-angles, qui traduit l'ordre interatomique, à celui mesuré aux faibles angles, qui dépend de l'organisation à l'échelle nanométrique, permet de comprendre les évolutions observées.

L'ouvrage se poursuit par la présentation de l'étude approfondie du comportement en fonctionnement de catalyseurs d'intérêt industriel. Le chapitre 6 est ainsi consacré à la présentation d'études *in situ* ou encore *operando* des évolutions structurales et physico-chimiques de catalyseurs très largement utilisés à l'échelle industrielle dans divers processus. L'auteur présente l'intérêt de la diffusion et de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie de photoélectrons et de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour comprendre les phénomènes complexes qui associent des variations de l'environnement atomique local à des modifications de la structure à longue distance. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la description d'un dispositif prototype développé et utilisé par l'auteur et ses collaborateurs et qui associe, dans des mesures *in situ*, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Il s'agit de suivre en direct, sous atmosphère gazeuse modulable et contrôlée, l'influence de variations de température sur le comportement de certains catalyseurs. Les processus catalytiques sont d'une manière générale liés à des interactions de surface. L'auteur poursuit ce chapitre par la description de dispositifs permettant de caractériser, là encore *in situ*, la surface immédiate des matériaux. La spectroscopie de photoélectrons est ici une méthode de choix, elle est dans ce cas mise en œuvre dans des conditions de pression qui permettent de rendre compte de conditions proches de celles d'utilisation des catalyseurs concernés. Après une description de l'appareillage, l'auteur illustre l'intérêt de cette méthode au travers d'études récentes. Dans une dernière partie, l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X est illustré par des travaux menés, là encore *in situ*, sur l'une des lignes du synchrotron SOLEIL.

Le chapitre 7 concerne l'étude de la structure et de la microstructure de matériaux ferroélectriques au moyen essentiellement de la diffraction des rayons X. Au sein de ce type de matériaux, la formation de domaines, leur orientation et leur taille sont étroitement

liées aux conditions de contraintes locales qui sont elles-mêmes fortement dues à des anisotropies structurales et aussi à la dimensionnalité des objets concernés qui peuvent être massifs ou en couches minces plus ou moins épitaxiées. Après une présentation assez détaillée de ce que sont les matériaux ferroélectriques et de la nature de leur microstructure, les auteurs de ce chapitre s'attachent à montrer comment la diffraction des rayons X de laboratoire ou sur source synchrotron permet de déterminer ces caractéristiques microstructurales qui conditionnent les propriétés électriques obtenues. Naturellement, l'orientation relative des domaines formés est directement obtenue par diffraction des rayons X. Les auteurs montrent aussi comment la cartographie de l'espace réciproque permet d'accéder aux déformations locales. De la même façon que pour d'autres champs de science des matériaux abordés dans d'autres chapitres de cet ouvrage, les études actuelles de ces matériaux ferroélectriques tendent à comprendre leur comportement dans des conditions correspondant à celles de leur usage ou de leur élaboration. La formation des domaines ferroélectriques est bien évidemment fortement dépendante des phases cristallines formées et des transitions entre ces différentes phases en fonction notamment de la température. Les auteurs de ce chapitre étudient ainsi, par diffraction des rayons X, l'influence de la température sur les microstructures évolutives de ces matériaux complexes.

Durant les deux dernières décennies, les dispositifs d'éclairage ont très fortement évolué et les diodes électroluminescentes occupent dorénavant une large part du marché. C'est à ce type de dispositif qu'est consacré le huitième chapitre de cet ouvrage. Dans une approche très pédagogique, les autrices de ce chapitre présentent de façon détaillée ce que sont ces diodes électroluminescentes et les différents composants qui les constituent. La question abordée dans ce chapitre est celle de l'élaboration de ces diodes ou de certains de ces composants. Les autrices montrent comment l'usage conjoint de plusieurs méthodes de caractérisation basées sur l'utilisation des rayons X permet de déterminer les caractéristiques essentielles des matériaux élaborés. Les approches de synthèse par chimie douce permettent de synthétiser à basse température les phases cristallines recherchées. Le suivi, par diffraction des rayons X mais aussi par diffusion centrale des rayons X ou encore par spectroscopie d'absorption des rayons X, des évolutions des matériaux est illustré en particulier pour la synthèse des luminophores utilisés dans ces diodes électroluminescentes.

Le dernier chapitre de cet ouvrage est consacré à une large description de l'utilisation de différentes approches d'étude des matériaux du patrimoine au moyen de leurs interactions avec les rayons X. L'autrice s'attache à présenter comment les processus de diffusion, de diffraction ou encore d'absorption peuvent être mis à profit pour extraire des informations quantitatives caractérisant les objets concernés. Ce type de matériaux présente d'une manière générale de fortes hétérogénéités, la quantité de matière disponible est le plus souvent faible, et dans bien des cas, les objets ou échantillons étudiés sont fragiles et précieux. Dans une revue bibliographique très documentée, l'autrice montre comment ces

caractéristiques intrinsèques à ce type de matériaux conduisent à la mise en place de stratégies et méthodologies expérimentales adaptées. Parallèlement, elle nous montre comment non seulement les méthodes utilisées, mais aussi les caractéristiques déterminées dépassent très largement les frontières de ces matériaux du patrimoine et concernent des champs bien différents de la science des matériaux ou encore des sciences de l'environnement.